



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

Captura, Transporte y Almacenamiento del CO₂
antropogénico (CCS) para la reducción de gases de efecto
invernadero:
Efecto de las impurezas SO₂ y H₂O

Capture, transport and storage of anthropogenic CO₂ (CCS) for
greenhouse gases reduction: Influence of SO₂ and CO₂ as impurities

Autora

Paula Labata Medrano

Directora

Sofía Teresa Blanco Ariño

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias
Curso 2018/2019

ÍNDICE

RESUMEN
ABSTRACT

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO | 2 |
| 3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS | 3 |
| 3.1. METODOLOGÍA | 3 |
| 3.2. RESULTADOS | 5 |
| 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 9 |
| 4.1. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA DENSIDAD DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS | 9 |
| 4.2. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS TÉCNICOS CCS | 10 |
| 4.2.1. INFLUENCIA DEL SO ₂ Y DEL H ₂ O EN EL TRANSPORTE DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO POR CEODUCTO | 10 |
| 4.2.2. INFLUENCIA DEL SO ₂ Y DEL H ₂ O EN LA INYECCIÓN Y EN EL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO | 16 |
| 5. CONCLUSIONES | 22 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA | 23 |

RESUMEN

La Tecnología de Captura, Transporte y Almacenamiento de CO₂, CAC, en inglés Carbon Capture and Storage (CCS), es una de las alternativas más prometedoras para reducir las emisiones de CO₂ antropogénico, un gas de efecto invernadero cuyos niveles atmosféricos han incrementado en las últimas décadas. Esta tecnología consiste en capturar las corrientes de CO₂ emitidas generalmente por el sector industrial y transportarlas hasta almacenes geológicos donde permanecen retenidas. El CO₂ emitido por las industrias viene acompañado de otras sustancias que alteran las propiedades del fluido, modificando a su vez las condiciones óptimas para su transporte y almacenamiento.

En este estudio se considera la presencia de dos impurezas condensables, SO₂ y H₂O, y se estudia su impacto en el desarrollo de esta tecnología. Para ello, se han calculado los valores de densidad y límites del equilibrio líquido-vapor mediante la ecuación de estado EoS-CG y el software TREND 3.0 y de viscosidad empleando el programa REFPROP 9.1. para los sistemas CO₂+SO₂, CO₂+H₂O y CO₂+SO₂+H₂O y se han comparado con los obtenidos para el CO₂ puro. Para los cálculos se han utilizado composiciones representativas de capturas por oxi-combustión que aseguran la ausencia de corrosión y de formación de hidratos durante las etapas de la tecnología y condiciones de presión y de temperatura de la misma.

A partir de los datos obtenidos, se ha evaluado el efecto de la presencia de SO₂ y de H₂O en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento geológico. Para ello, se han calculado una serie de parámetros técnicos relacionados con estas etapas para los sistemas CO₂+SO₂, CO₂+H₂O y CO₂+SO₂+H₂O y los resultados obtenidos se han comparado con los del CO₂ puro, llegando finalmente a la conclusión de que la presencia de estas impurezas en las concentraciones estudiadas resulta beneficiosa para el desarrollo de la tecnología CCS.

ABSTRACT

The Carbon Capture and Storage technology, CCS, is one of the most promising alternatives to reduce anthropogenic CO₂ emissions, a greenhouse gas whose atmospheric levels have increased in recent decades. This technology consists in capturing the CO₂ currents, which are usually emitted by industries, and transporting them to geological storages where they are trapped. The CO₂ emitted by industries contains impurities that modify the fluid's properties and alter the transport and storage's ideal conditions.

In this project we consider the presence of two condensable impurities, SO₂ and H₂O, and evaluate their impact on the technology's development. For this purpose, density and vapor-liquid equilibrium data have been calculated with EoS-CG equation of state using the TREND 3.0 software and viscosity data with the REFPROP 9.1. programme for the CO₂+SO₂, CO₂+H₂O and CO₂+SO₂+H₂O systems, and the results have been compared with those obtained for pure CO₂. The systems compositions used for these calculates are representative compositions of oxy-combustion capture that ensure the absence of corrosión and hydrate formation during the technology stages, and pressure and temperature conditions are characteristic of CCS technology.

The impact of SO₂ and H₂O in the stages of transport, injection and geological storage have been evaluated. Therefore, technical parameters related to these stages have been calculated for CO₂+SO₂, CO₂+H₂O and CO₂+SO₂+H₂O systems and the results obtained have been compared with those for pure CO₂. Finally, we conclude that the presence of SO₂ and H₂O is beneficial for the studied aspects of the CCS technology.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono, CO_2 , es un gas que se encuentra de forma natural en la atmósfera terrestre. Su presencia es esencial para el desarrollo de la vida en la Tierra, ya que permite que tenga lugar un fenómeno atmosférico conocido como efecto invernadero, gracias al cual la temperatura en la Tierra es compatible con la vida.

En la actualidad, las actividades de origen antropogénico y principalmente las relacionadas con la industria y la generación de energía eléctrica a partir de los combustibles fósiles están provocando la liberación de grandes cantidades de dióxido de carbono. Según la Agencia Internacional de Energía, las emisiones de CO_2 generadas por el sector energético representan aproximadamente el 65% de las emisiones antropogénicas totales en todo el mundo.¹ Como consecuencia, la concentración del mismo en la atmósfera está incrementando, conduciendo a un aumento global de la temperatura. Este cambio climático conlleva graves impactos medioambientales, por eso, uno de los grandes retos actuales consiste en buscar soluciones a este problema. Además de emplear otras fuentes de energía alternativas, una de las propuestas más interesantes hoy en día es la tecnología CCS (Carbon Capture and Storage) o en español, CAC (Tecnología de Captura, transporte y Almacenamiento de CO_2).

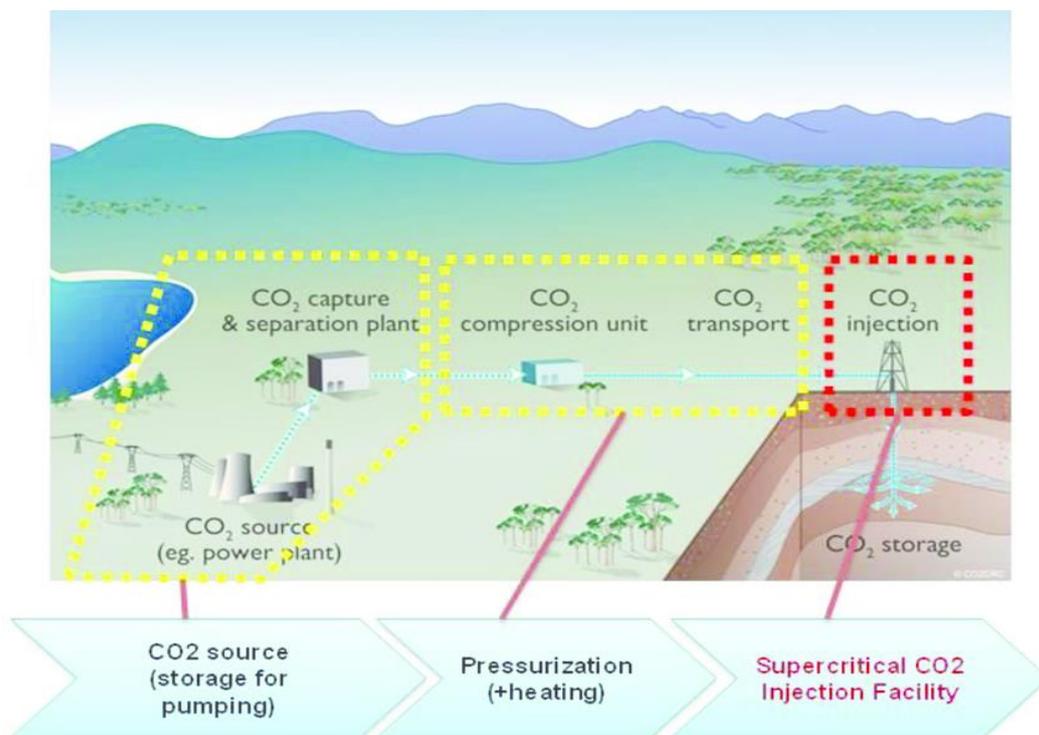


Figura 1. Etapas de la tecnología CCS.

La tecnología CCS consiste en la separación del CO_2 del resto de los gases de combustión emitidos por algún agente puntual como puede ser una industria, para posteriormente ser

transportado por tubería o barco e inyectado en un almacén geológico profundo y seguro, donde permanece durante largos periodos de tiempo en condiciones supercríticas.

En la práctica, el CO_2 con el que se trabaja no es puro, sino que contiene una serie de impurezas que dependen de los procesos de combustión y de captura. Las principales técnicas para capturar el CO_2 son la post-combustión (se separa el CO_2 de otros gases tras la quema del combustible con aire), pre-combustión (se captura el CO_2 del gas de síntesis obtenido mediante la gasificación del carbón) y oxi-combustión (el combustible se quema con oxígeno puro separado del aire).² La presencia de estas sustancias puede alterar las propiedades (densidad, viscosidad, equilibrio líquido-vapor...) y el comportamiento del fluido. Además, pueden tener un impacto negativo en el transporte o el almacenamiento del mismo, por ejemplo, provocando corrosión en las tuberías o el colapso de las mismas o disminuyendo la cantidad de CO_2 almacenada en los depósitos subterráneos. Teniendo en cuenta que muchas veces no es posible desde un punto de vista económico o técnico eliminar totalmente dichas impurezas, es importante evaluar cómo influye la presencia de las mismas en el desarrollo de esta tecnología, disminuyendo así los riesgos asociados a la misma y optimizándola.

En este trabajo se va a estudiar el efecto de la presencia de dos impurezas condensables, SO_2 y H_2O , en el transporte, inyección y almacenamiento del CO_2 capturado por un proceso de oxi-combustión. Para ello, se van a calcular los valores de algunas propiedades termodinámicas, la viscosidad y parámetros técnicos del proceso para una mezcla ternaria, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$, y las binarias con cada una de las impurezas estudiadas, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ y CO_2+SO_2 , y se van a comparar con los resultados obtenidos para el CO_2 puro.

Para llevar a cabo el cálculo de las propiedades termodinámicas de las mezclas estudiadas es necesario emplear una ecuación de estado (EoS). El modelo termodinámico empleado en este caso es la ecuación de estado EoS-CG³, que ofrece buenos resultados para las mezclas consideradas en amplios rangos de presión y de temperatura.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es estudiar el impacto de las impurezas SO_2 y H_2O en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS.

Para ello, se han calculado la densidad (ρ), los límites del equilibrio líquido-vapor, ELV: presión de rocío ($P_{\text{rocío}}$), presión de burbuja (P_{burbuja}) y las densidades de las fases líquido y vapor del ELV (ρ_L y ρ_V) empleando la ecuación de estado EoS-CG³ mediante el software TREND 3.0⁴ y la viscosidad (η) utilizando el software REFPROP 9.1⁵.

Estas propiedades se han obtenido a temperaturas y presiones que incluyen las de la tecnología CCS: $T = 263,15 \text{ K} - 373,15 \text{ K}$ y $P = 0,02 \text{ MPa} - 30 \text{ MPa}$ ⁶. Los sistemas estudiados han sido: CO_2 puro, CO_2+SO_2 con $x_{\text{SO}_2}=0,0013$, $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{SO}_2} = 0,00065$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ y $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,0017$. Las composiciones de las mezclas son representativas de posibles procesos de captura por oxi-combustión y se han seleccionado para evitar posibles problemas asociados a la corrosión y a la formación de hidratos durante las etapas

de la tecnología CCS: emisiones sin H₂O en las que la cantidad de SO₂ presente es de 0,13% mol⁷, emisiones con H₂O y SO₂ en las concentraciones de 0,17% mol y 0,065% mol respectivamente⁸, y emisiones con H₂O (0,17% mol) y sin SO₂. Uno de los problemas a los que se enfrenta actualmente esta tecnología es la corrosión de las tuberías empleadas en el transporte de la corriente de CO₂. El CO₂ puro no corroe estas instalaciones, sin embargo, la presencia de agua intensifica este problema y por ello los niveles de humedad deben ser reducidos. En presencia de SO₂, los niveles de agua permitidos deben ser bajos, ya que esta impureza acelera los procesos de corrosión⁹. Se realizó una búsqueda en la bibliografía para identificar la cantidad de agua permitida en la tecnología para evitar tanto la corrosión como la formación de hidratos. Se encontraron las concentraciones de: $x_{H_2O} = 0,0017$ (en presencia de 650 ppm de SO₂)⁸, $x_{H_2O} = 0,0005$ ^{7,8,10} y $x_{H_2O} = 0,00035$ ¹¹. Se calculó la densidad para los sistemas binarios CO₂+H₂O con cada una de las composiciones anteriores y se comprobó que las dos últimas concentraciones no afectaban prácticamente nada a esta propiedad, por lo que se decidió utilizar para la concentración de agua en los sistemas CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ el valor $x_{H_2O} = 0,0017$ (Figuras A.1. y A.2. en el Anexo II).

A partir de los valores calculados de estas propiedades para CO₂+SO₂ ($x_{CO_2}=0.9987$ y $x_{SO_2}=0.0013$), se ha estudiado el efecto que tiene la presencia del SO₂ en el transporte, la inyección y el almacenamiento de las corrientes de CO₂ antropogénico capturadas. Para ello, se han calculado una serie de parámetros técnicos relacionados con estas etapas y los resultados obtenidos se han comparado con los valores calculados para el CO₂ puro. Asimismo, se ha determinado el efecto de la presencia de un 0,17% mol de agua en el fluido y se ha evaluado la presencia conjunta de SO₂ y CO₂ con $x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$, respectivamente.

Estudiar la influencia de este tipo de impurezas, así como evaluar los parámetros técnicos CCS tiene una gran importancia en el desarrollo de esta tecnología, ya que permite diseñar y construir unas infraestructuras de transporte que garanticen unas condiciones óptimas y seguras de trabajo, así como seleccionar o escoger los almacenes más adecuados y eficientes donde el CO₂ capturado puede ser retenido de forma segura durante largos periodos de tiempo.

3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS

3.1. METODOLOGÍA

Tanto la composición de la corriente de CO₂ como las condiciones de presión y temperatura en la que ésta se encuentra durante todo el proceso pueden ser muy variadas, por lo que hay que comprobar que el comportamiento del fluido sea el adecuado en dichas condiciones. Para ello, se estudian y cuantifican los valores de algunas de sus propiedades: ρ , $P_{rocío}$, $P_{burbuja}$, ρ_L , ρ_V y η para cada una de las mezclas estudiadas. La viscosidad se calculó haciendo uso del software REFPROP 9.1.⁵, mientras que el resto de las propiedades se obtuvieron mediante la ecuación de estado EoS-CG³ con el software TREND 3.0⁴.

El modelo termodinámico empleado en este trabajo es la EoS-CG, que se basa en la ecuación de estado EoS GERG-2008 desarrollada por Kunz y Wagner¹². Esta ecuación, a pesar de haber sido diseñada principalmente para el cálculo de las propiedades de mezclas de gases naturales, abarca todos los componentes principales de las mezclas típicas de la tecnología CCS (21 componentes en total, entre los que se encuentran los siguientes: agua, nitrógeno, oxígeno, argón y monóxido de carbono)³. Sin embargo, al no haber sido desarrollada con un enfoque en los gases húmedos, presenta una serie de limitaciones, principalmente asociadas a los límites de fase y a la solubilidad de los gases en el agua.

La EoS-CG, empleando el mismo enfoque matemático que la GERG-2008 con una serie de ajustes, solventa estos problemas. Al igual que el modelo GERG-2008, hace uso de las ecuaciones de estado de Helmholtz de las sustancias puras que constituyen las mezclas estudiadas, prediciendo de esta forma la contribución de cada fluido puro a las propiedades de la mezcla.

La EoS-CG hace uso de la energía Helmholtz, a , y contiene las siguientes variables independientes: densidad, ρ , temperatura, T , y composición molar, x . La estructura matemática de esta EoS, expresada de forma adimensional y reducida, se muestra en la ecuación (1)³:

$$\frac{a}{RT} = \alpha^0(\delta, \tau, x) + \alpha^r(\delta, \tau, x) \quad (1)$$

Siendo R la constante universal de los gases ideales, δ la densidad reducida de la mezcla y τ la inversa de la temperatura reducida de la mezcla.

Como puede observarse, la función $a(\rho, T, x)$ consta de dos partes, una que representa la mezcla de gases ideales, $\alpha^0(\delta, \tau, x)$, y otra que representa las desviaciones de la idealidad tanto de los compuestos puros como del proceso de mezcla (comportamiento residual), $\alpha^r(\delta, \tau, x)$.

El modelo cubre un amplio rango de temperaturas y presiones, entre las cuales se encuentran las condiciones empleadas en este trabajo, y es válido en todo el rango de composiciones³. Aunque el SO_2 no se incluye entre los componentes con los que trabaja este modelo, el software empleado incluye una versión extendida de la EoS que permite estudiar las mezclas formadas con este constituyente.

Los valores experimentales de las propiedades termodinámicas estudiadas para la mezcla ternaria no han sido encontrados en las bases bibliográficas, sin embargo, sí que se ha encontrado en la bibliografía que la EoS-CG está validada para trabajar con los sistemas binarios formados por el CO_2 con SO_2 o H_2O en las composiciones y condiciones de este trabajo^{3,13,14}.

En la Tabla 1 se muestra la incertidumbre en la predicción de las propiedades del estudio en términos de desviación media relativa, $\text{MRD}_x(\%)$, para el sistema binario CO_2+SO_2 en las condiciones que se indican.

$$\text{MRD}_x(100\%) = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{X_{EoS} - X_{exp}}{X_{exp}} \right| \quad (2)$$

Tabla 1. $MRD_x(\%)$ para CO_2+SO_2 con $x_{CO_2} = 0,8029-0,9931$, $T = 263,15-373,15$ K y $P = 0,1-30$ MPa^{13,14}.

| Sistema | $MRD_\rho(\%)$ | $MRD_{P_{burbuja}}(\%)$ | $MRD_{P_{rocio}}(\%)$ | $MRD_{\rho_L}(\%)$ | $MRD_{\rho_V}(\%)$ |
|--------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| CO₂+SO₂ | 1,07 | 1,01 | 2,78 | 1,5 | 3,8 |

En la Tabla 2 se muestran las incertidumbres en la predicción del ELV y de la densidad en términos de desviación media relativa, $MRD_x(\%)$ para la mezcla binaria CO_2+H_2O obtenidas a partir de los mejores datos experimentales disponibles³.

$$MRD_x(100\%) = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{XEoS - Xexp}{XEoS} \right| \quad (3)$$

Tabla 2. Incertidumbres en la región de baja densidad en fase gas ($\rho/\rho_r < 0,6$, $T = 323-619$ K y $P > 16,4$ MPa), en la región supercrítica a densidades próximas a la crítica ($0,6 < \rho/\rho_r < 1,4$, $T > 650$ K y $P = 30-600$ MPa) y en las regiones subcríticas y supercríticas a densidades propias de los líquidos ($\rho/\rho_r > 1,4$, $T = 278-332$ K y $P > 30$ MPa)³.

| Sistema | $MRD_{x,y}(\%)$ | | $MRD_\rho(\%)$ | | |
|--------------------------------------|-----------------|---------|----------------|---------|---------|
| | Gas | Líquido | Gas | Crítica | Líquido |
| CO₂+H₂O | <0,5 | <0,3 | $\pm 0,2$ | ± 2 | ± 2 |

3.2. RESULTADOS

Se ha calculado la ρ , P_{rocio} , $P_{burbuja}$, ρ_L , ρ_V y η para la mezcla ternaria $CO_2+SO_2+H_2O$ ($x_{SO_2} = 0,00065$; $x_{H_2O} = 0,0017$), para las mezclas binarias correspondientes (CO_2+SO_2 con $x_{SO_2} = 0,0013$ y CO_2+H_2O con $x_{H_2O} = 0,0017$) y para el CO_2 puro con el objetivo de determinar cómo afecta la presencia de SO_2 y H_2O en estas propiedades del fluido con respecto a las del CO_2 puro. Los cálculos para la mezcla CO_2+SO_2 y el CO_2 puro se han realizado a las temperaturas de 263,15 K, 273,15 K, 293,15 K, 304,21 K (temperatura crítica del dióxido de carbono puro), 313,15 K, 333,15 K y 373,15 K y a las presiones comprendidas entre 0,02 y 30 MPa con incrementos de 0,02 MPa. Para el resto de las mezclas las temperaturas de cálculo han sido de 263,15 K, 293,15 K, 304,21 K, 313,15 K, 353,15 K y 373,15 K en el mismo rango de presiones. Las condiciones escogidas incluyen las características del transporte por cooducto y del almacenamiento del CO_2 antropogénico en CCS⁶.

En las figuras 2 y 3 se representan la densidad y la viscosidad frente a la presión en las condiciones estudiadas para la mezcla de CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0,0013$.

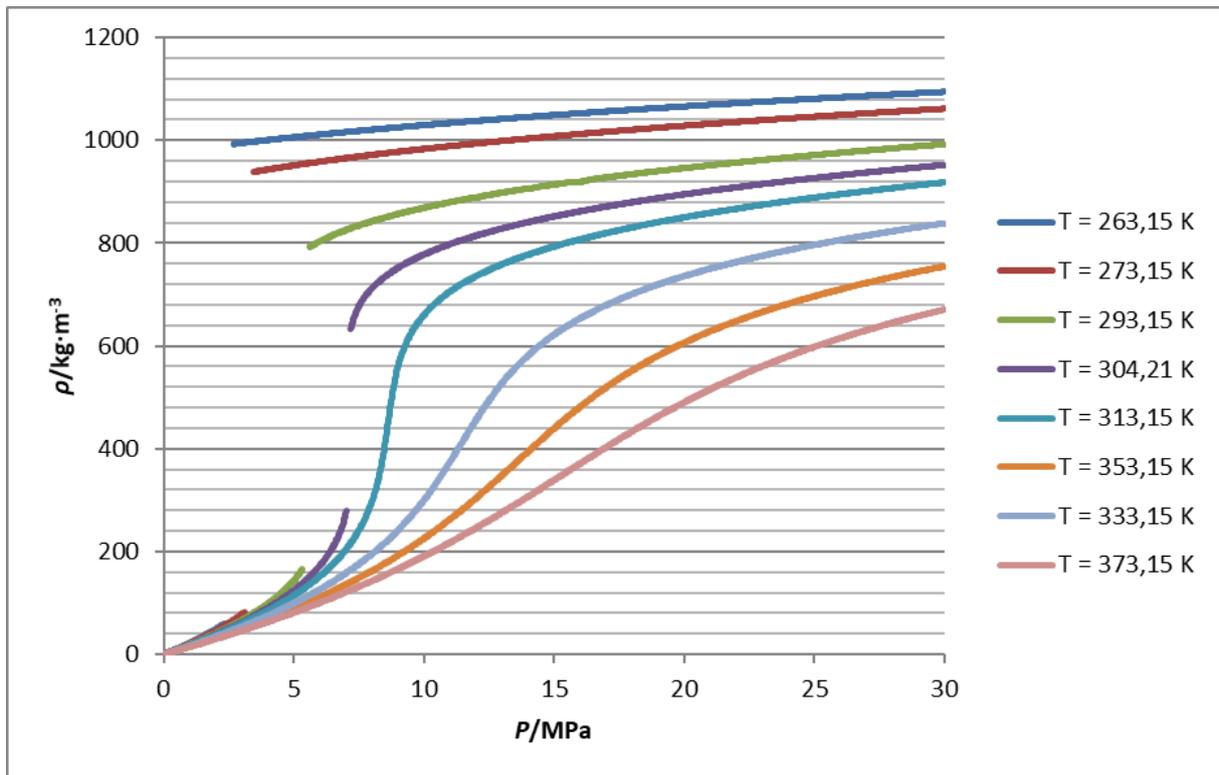


Figura 2. Densidad para la mezcla binaria CO₂+SO₂ ($x_{SO_2}=0.0013$, $x_{CO_2}=0.9987$) frente a la presión, P , a distintas temperaturas, T .

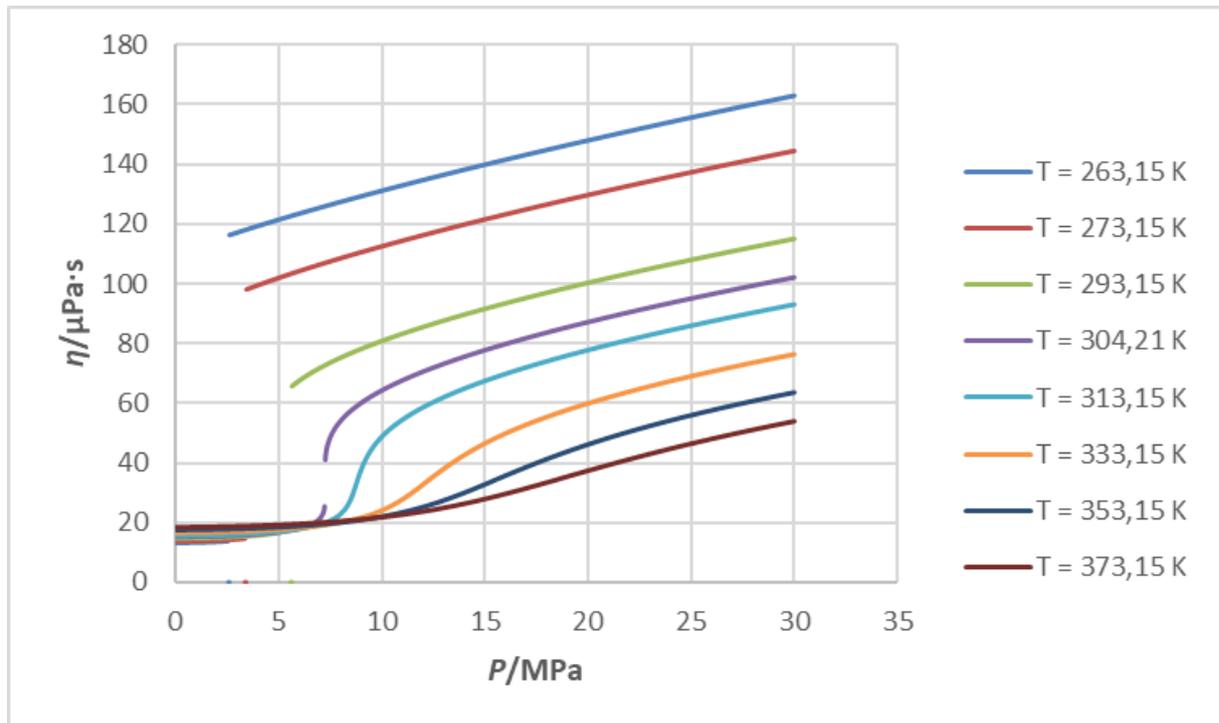


Figura 3. Viscosidad para la mezcla binaria CO₂+SO₂ ($x_{SO_2}=0,0013$, $x_{CO_2}=0,9987$) frente a la presión, P , a distintas temperaturas, T .

En la Figura 2 se puede observar como las densidades son mayores a medida que aumenta la presión y disminuye la temperatura. Cabe destacar que las primeras isotermas contienen una discontinuidad, mientras que las últimas son trazos continuos. La discontinuidad se corresponde con la zona donde tiene lugar el equilibrio líquido-vapor, que se encuentra entre la presión de burbuja (punto en el que se forma la primera burbuja de vapor, límite superior) y la presión de rocío (punto en el cual comienza la condensación y se forma la primera gota de líquido, límite inferior). Este fenómeno tiene lugar únicamente a temperaturas inferiores a la crítica del sistema, lo que indica que las temperaturas de 263,15 K, 273,15 K, 293,15 K y 304,21 K son subcríticas. A temperaturas supercríticas no se produce este equilibrio, obteniéndose así isotermas continuas a 313,15 K, 333,15 K, 353,15 K y 373,15 K.

En la Figura 3 se observa que la viscosidad también aumenta con la presión a cualquier temperatura. Una diferencia con respecto a la densidad es el comportamiento de la viscosidad a una presión dada al variar la temperatura. En la representación gráfica se puede ver cómo la viscosidad aumenta al disminuir la temperatura para la fase densa en el caso de las isotermas subcríticas (a temperaturas por debajo de la temperatura crítica) y a partir de 8-10 MPa en el caso de las supercríticas. En la fase gaseosa se observa un comportamiento totalmente distinto, aumentando la viscosidad con la temperatura en todos los casos.

En la Tabla 3 se muestran las presiones de rocío y de burbuja y las densidades en el equilibrio de las fases líquido y vapor para la mezcla binaria CO₂+SO₂ ($x_{SO_2}=0,0013$, $x_{CO_2}=0,9987$) a las temperaturas subcríticas.

Tabla 3. Límites del equilibrio líquido-vapor para el sistema CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0,0013$ y $x_{CO_2}=0,9987$ a varias temperaturas, T .

| T/K | $P_{rocío}/MPa$ | $P_{burbuja}/MPa$ | $\rho_L/kg\cdot m^{-3}$ | $\rho_V/kg\cdot m^{-3}$ |
|----------|-----------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| 263,15 K | 2,32 | 2,61 | 70,02 | 992,39 |
| 273,15 K | 3,14 | 3,43 | 95,65 | 938,37 |
| 293,15 K | 5,36 | 5,61 | 185,87 | 792,84 |
| 304,21 K | 7,04 | 7,19 | 317,36 | 632,51 |

Observamos que, para la mezcla CO₂+SO₂ estudiada, las presiones de rocío y de burbuja aumentan con la temperatura, hecho que también se refleja en las Figuras 2 y 3 (las discontinuidades aparecen a presiones mayores al ir aumentando la temperatura). A partir de los datos recogidos en la Tabla 3 también se puede deducir que la densidad de la fase líquida aumenta con la temperatura, mientras que la densidad de la fase vapor disminuye con ella.

En las tablas A.1. del Anexo I se muestran los datos de $P-\rho-T$ y $P-\eta-T$ para 32 puntos de cada una de las isotermas de la mezcla binaria CO₂+SO₂. En el Anexo I también aparecen las tablas

para las densidades de las otras mezclas estudiadas: CO₂+H₂O (Tablas A.2.) y CO₂+SO₂+H₂O. (Tablas A.3.). Las representaciones gráficas de esta propiedad para las mezclas binarias CO₂+H₂O y la ternaria CO₂+SO₂+H₂O aparecen en las figuras A.1. y A.3. del Anexo II, respectivamente. En la Tabla A.4. se recogen parte de los valores de viscosidad utilizados para estas mezclas.

A continuación, en las tablas 4 y 5 se muestran las presiones de rocío y de burbuja y las densidades en el equilibrio de las fases líquido y vapor para los sistemas CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂, respectivamente.

Tabla 4. Límites del equilibrio líquido-vapor para el sistema CO₂+H₂O con $x_{H_2O} = 0,0017$ y $x_{CO_2} = 0,9983$ a varias temperaturas, T .

| 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 K | 2,60* | 2,64 | 36,69 | 508,93 |
| 273,15 K | - | 3,48 | 50,31 | 480,33 |
| 293,15 K | 5,68* | 5,71 | 99,81 | 401,21 |
| 304,21 K | 7,14* | 7,37 | 208,46 | 276,86 |

*Valores aproximados a partir de los datos de densidad.

Tabla 5. Límites del equilibrio líquido-vapor para el sistema CO₂+H₂O+SO₂ con $x_{CO_2} = 0,99765$, $x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ a varias temperaturas, T .

| 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 K | 2,62* | 2,64 | 36,64 | 508,88 |
| 273,15 K | - | 3,47 | 50,23 | 480,33 |
| 293,15 K | 5,68* | 5,71 | 99,53 | 401,50 |
| 304,21 K | 7,32* | 7,35 | 197,58 | 287,61 |

*Valores aproximados a partir de los datos de densidad.

No se ha podido calcular el punto de rocío para las mezclas CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ con la EoS-CG, lo que no quiere decir que estos sistemas no presenten límite inferior en el equilibrio líquido-vapor en las condiciones establecidas. Como se puede observar en sus gráficas P - ρ - T , (Figuras A.1. y A.3. en el Anexo II), sí que tienen presión de rocío, pero el software TREND 3.0. no consigue calcularlas. El resto de presiones de rocío incluidas en las tablas 4 y 5 se han obtenido de una forma aproximada a partir de los valores de densidad calculados.

Las tendencias en las propiedades termodinámicas (densidad y ELV) de estos sistemas son similares a las observadas para CO₂+SO₂.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA DENSIDAD DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

En este apartado se procede a evaluar el impacto del agua en la densidad del fluido. Modificaciones en esta propiedad tienen consecuencias directas sobre los parámetros técnicos de almacenamiento y de transporte, por lo que es importante tener en cuenta las alteraciones que puede generar la presencia de esta impureza.

En la Figura 4 se representa $100x \left(\frac{\rho_{CO_2} - \rho_{CO_2+H_2O}}{\rho_{CO_2}} \right)$ frente a la presión, P , siendo $\Delta\rho = \rho_{CO_2} - \rho_{CO_2+H_2O}$.

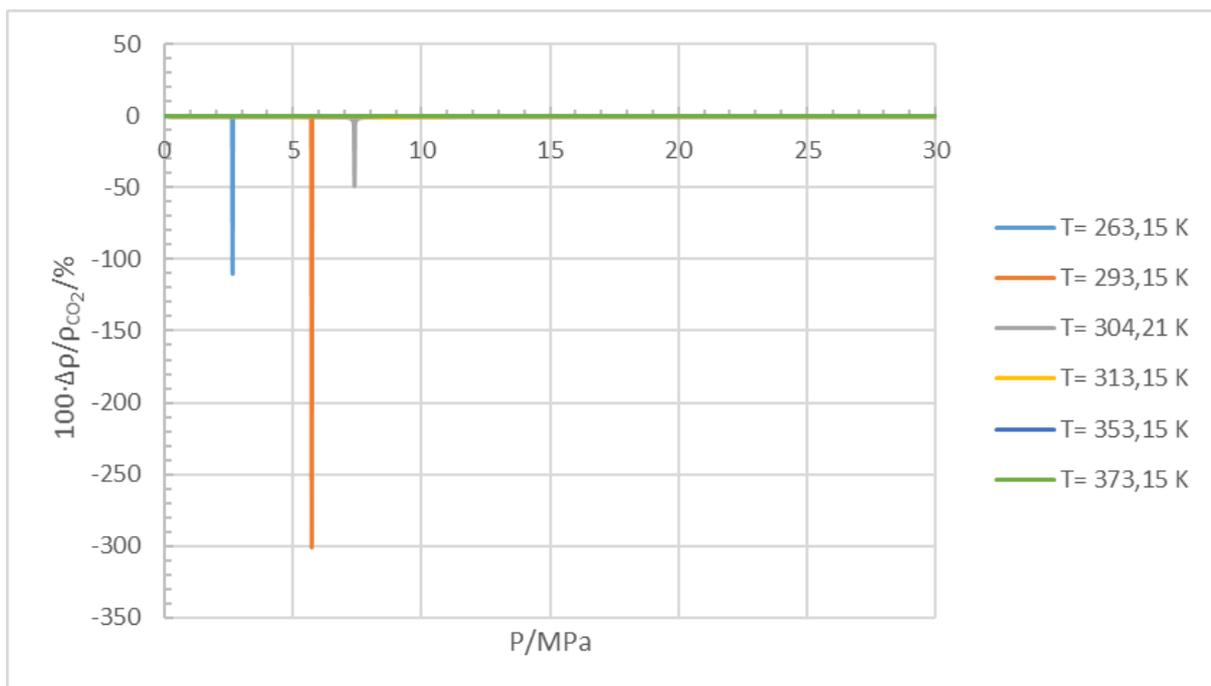


Figura 4. Desviación de la densidad del sistema CO₂+H₂O con $x_{H_2O}=0,0017$ con respecto a la del CO₂ puro en función de la presión, P , y a las temperaturas, T , estudiadas.

Las mismas representaciones gráficas se encuentran en el Anexo II para el sistema binario CO₂+H₂O con $x_{H_2O}=0.0005$ y $x_{H_2O}=0.00035$ (Figura A.2.). Como se puede observar, la influencia del agua en la densidad del fluido es insignificante en prácticamente todo el rango de presiones estudiado y en todas las temperaturas. Para la mezcla CO₂+H₂O con $x_{H_2O}=0,0017$, únicamente se observan diferencias apreciables a 263,15 K y 2,64 MPa y a

293,15 K y 5,72 MPa, justo en los puntos posteriores al ELV de los sistemas. Asimismo, se encuentran diferencias mayores del 1% a 304,21 K en el intervalo de 7,12 a 9,38 MPa. El agua es una impureza condensable, por lo que su presencia aumenta la densidad del fluido. Al tener un valor de densidad superior a la del CO₂ puro, los valores de $\Delta\rho$ obtenidos son negativos. A medida que la concentración de agua disminuye, su influencia en la densidad es inferior y se obtienen valores de $\Delta\rho/\rho_{CO_2}$ inferiores (Figura A.2.), es por eso que en este estudio, como ya se ha comentado anteriormente, se consideró únicamente la composición $x_{H_2O}=0,0017$.

La influencia del agua en la densidad también se ha estudiado comparando el sistema binario CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0.00065$ con el sistema ternario CO₂+H₂O+SO₂ con $x_{CO_2}=0,99765$, $x_{SO_2}=0,00065$ y $x_{H_2O}=0,0017$. En la figura A.4. del Anexo II aparece una gráfica para este sistema similar a la mostrada en la Figura 4. Las conclusiones son las mismas, la presencia de agua únicamente altera la densidad del sistema a 263,15 K y 2,64 MPa y a 293,15 K y 5,72 MPa, observándose también diferencias mayores del 1% a 304,21 K entre 7,12 y 9,38 MPa.

Dados los resultados obtenidos, la influencia de la presencia de H₂O en los parámetros técnicos sólo se ha evaluado a 304,21 K, puesto que el resto de condiciones no son de operación de la tecnología CCS.

4.2. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS TÉCNICOS CCS

Como ya se ha comentado, la presencia de determinadas impurezas en la corriente de CO₂ antropogénico produce cambios en las propiedades y en el comportamiento del fluido, lo que puede conllevar importantes impactos en las diferentes etapas de la tecnología CCS. Para evitar que se desencadene cualquier tipo de problema es importante verificar si la presencia de estas sustancias puede modificar el valor de los principales parámetros técnicos relacionados con cada una de las etapas; transporte, inyección y almacenamiento.

Se ha procedido al cálculo de los parámetros para la mezcla binaria CO₂+SO₂ y para el CO₂ puro, así como para las mezclas con agua (CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂) a 304,21 K y en los rangos de presión de operación de las etapas de la tecnología.

4.2.1. INFLUENCIA DEL SO₂ Y DEL H₂O EN EL TRANSPORTE DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO POR CEODUCTO

Los parámetros técnicos de transporte estudiados han sido la presión operacional mínima, $P_{\text{mínima}}$, la caída de presión, la caída de densidad y el diámetro interno de tubería, D .

Tabla 6. Ecuaciones empleadas para el cálculo de los parámetros técnicos asociados a la etapa de transporte¹⁵.

| Parámetro | Fórmula |
|------------------------------------|---|
| Caída de presión (Pa/m) | $\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2 D^5}$ |
| Diámetro interno de la tubería (m) | $D = \left(\frac{4m}{v\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$ |
| Flujo másico (kg/s) | $m = \frac{\rho v\pi D^2}{4}$ |
| Factor de fricción | $f = \frac{1,325}{\left[\ln\left(\frac{e}{3,7D} + \frac{5,74}{Re^{0,9}}\right)\right]}$ |
| Número de Reynolds | $Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{4m}{\pi D \eta}$ |
| Velocidad del fluido (m/s) | $v = \frac{4m}{\rho\pi D^2}$ |

En la Tabla 6 se muestran las expresiones matemáticas empleadas para el cálculo de estos parámetros, donde ρ y η son la densidad y la viscosidad del fluido, respectivamente, calculados en este trabajo para las dos mezclas binarias y la ternaria, y e la rugosidad del material de la tubería (m). Los valores de ρ y η calculados se ajustan a polinomios de grados 5 y 6 (Figuras A.5., A.6., A.7. y A.8. en el Anexo II), utilizados posteriormente para la obtención de los parámetros de transporte.

Los cálculos de estos parámetros se han realizado para CO_2+SO_2 a las siguientes temperaturas: 263,15, 273,15, 293,15 y 304,21 K y a presiones comprendidas entre la P_{burbuja} de cada uno de los sistemas y 20 MPa, ya que estas son las condiciones en las que se suele encontrar el CO_2 antropogénico durante la etapa de transporte¹⁴. En el caso de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$ sólo se han obtenido los parámetros a 304,21 K en el mismo rango de presiones.

Presión operacional mínima, $P_{\text{mínima}}$:

El transporte del CO_2 en fase densa o supercrítica es la alternativa más segura e interesante desde un punto de vista técnico y económico, por lo que las condiciones de presión y de temperatura deben ser lo suficientemente elevadas como para que el fluido se mantenga en fase densa y no se produzcan cambios de fase ni aparezcan dobles fases (liquido-vapor).

La presión mínima que se debe alcanzar durante esta etapa debe ser superior a la P_{burbuja} del fluido¹⁴, de tal forma que éste no se encuentre nunca en fase vapor, lo que disminuiría la eficiencia en el transporte y podría provocar daños en las válvulas y en los sistemas de bombeo⁷.

La presencia de impurezas tiene un gran impacto en el diagrama de fases y en el ELV, modificando la región supercrítica y la región de equilibrio. Debido a estos cambios, las condiciones de transporte deben optimizarse con el objetivo de mantener el fluido transportado en fase densa.

En la Tabla 7 se muestran las presiones de burbuja de las mezclas binarias CO₂+SO₂ y CO₂+H₂O y de la ternaria CO₂+SO₂+H₂O y la presión de saturación del CO₂ puro, respectivamente.

Tabla 7. $P_{\text{saturación}}$ para CO₂ puro y P_{burbuja} para CO₂+SO₂ con $x_{\text{SO}_2}=0,0013$ y $x_{\text{CO}_2}=0,9987$, CO₂+H₂O con $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ y $x_{\text{CO}_2}=0,9983$ y CO₂+H₂O+SO₂ con $x_{\text{CO}_2}= 0,99765$, $x_{\text{SO}_2} = 0,00065$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ a las temperaturas típicas de transporte.

| | CO ₂ | CO ₂ +SO ₂ | CO ₂ +H ₂ O | CO ₂ +SO ₂ +H ₂ O |
|--------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| T/K | $P_{\text{saturación}}/\text{MPa}$ | $P_{\text{burbuja}}/\text{MPa}$ | $P_{\text{burbuja}}/\text{MPa}$ | $P_{\text{burbuja}}/\text{MPa}$ |
| 263,15 | 2,65 | 2,61 | 2,64 | 2,64 |
| 273,15 | 3,49 | 3,43 | 3,48 | 3,47 |
| 293,15 | 5,73 | 5,61 | 5,71 | 5,71 |
| 304,21 | T crítica | 7,19 | 7,37 | 7,35 |

Como se puede observar, la presencia de SO₂, un gas condensable, disminuye la presión de burbuja del fluido. La mezcla binaria CO₂+SO₂, al presentar una P_{burbuja} inferior a la del CO₂ puro, permite operar a presiones más bajas durante el transporte, lo que supone una gran ventaja. El descenso de P_{burbuja} con respecto a $P_{\text{saturación}}$ del CO₂ puro es mayor al aumentar la temperatura, obteniéndose una diferencia de 1,5% a 263,15 K, 1,72% a 273,15 K y 2,09% a 293,15 K. La influencia del agua, así como la presencia simultánea de estas dos impurezas, tiene un efecto similar, aunque menos importante que el del SO₂ con 0,13% mol, obteniéndose en estos casos presiones de burbuja ligeramente inferiores a las presiones de saturación del CO₂ puro. En el caso de la mezcla binaria, la diferencia es del 0,38% a 263,15 K, 0,29% a 273,15 K y 0,35% a 293,15 K y en la mezcla ternaria las diferencias son de 0,38% a 263,15 K, 0,57% a 273,15 K y 0,35% a 293,15 K.

Caída de presión:

A medida que el fluido recorre la tubería de transporte se produce un descenso en la presión debido a la fricción de las partículas del fluido entre sí y con las paredes del conducto por el que se desplaza. Este fenómeno es lo que se conoce como caída de presión o pérdida de carga y es muy importante controlarlo para evitar que la presión alcance valores inferiores a los de P_{burbuja} y se produzca la evaporación del fluido.

La caída de presión, como puede deducirse de su expresión matemática (Tabla 6), depende del flujo másico, m , del diámetro interno de la tubería, D , y de la densidad del fluido que se

transporta, ρ . La pérdida de presión se produce de manera continua conforme la corriente atraviesa toda su longitud, L . Para evitar que la caída de presión no sea muy intensa se aumenta la presión inicial del fluido y se instalan adecuadamente una serie de estaciones de compresión que comprimen el gas para compensar la pérdida de carga.

Para el cálculo de la caída de presión se han empleado las densidades y viscosidades calculadas anteriormente y los siguientes parámetros: $D = 0,508$ m, $m = 317,1$ kg/s, $P_{in} = 20$ MPa y $e = 4,6 \cdot 10^{-5}$ m^{16,17}.

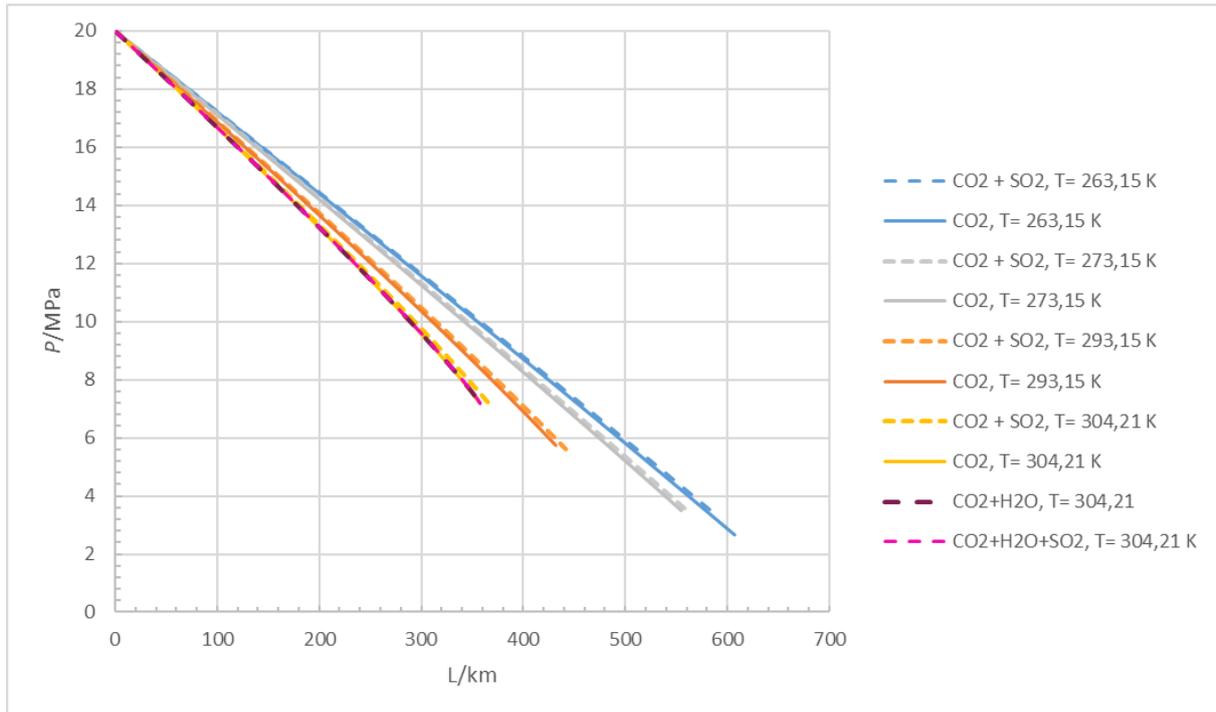


Figura 5. Perfil de presión, P , a lo largo de la tubería para los sistemas CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0,0013$ y $x_{CO_2}=0,9987$, CO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,9983$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ y CO₂+SO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,99765$, $x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ y para el CO₂ puro a las temperaturas características de la etapa de transporte, T .

En la Figura 5 se representa la presión de las mezclas binarias, de la ternaria y del CO₂ puro a lo largo de toda la tubería. En la gráfica se observa como la presión va disminuyendo conforme aumenta la longitud recorrida. Las diferencias observadas entre el sistema binario CO₂+SO₂ y el CO₂ puro se deben exclusivamente a sus propiedades de densidad y viscosidad, puesto que el valor del resto de los parámetros ha sido el mismo para todos los cálculos. El SO₂ incrementa la densidad del fluido, que es inversamente proporcional a la caída de presión, por eso en la figura los valores de P a una determinada longitud son ligeramente mayores para el sistema CO₂+SO₂, que muestra una caída de presión más lenta que la del CO₂ puro (menor pendiente en la gráfica). También se puede apreciar cómo la pérdida de carga es mayor a temperaturas altas, donde los valores de densidad y viscosidad son más pequeños, como ya se comentó anteriormente.

Como se puede observar en la Figura 5, tanto la presencia de agua como la presencia simultánea de ambas impurezas en las composiciones establecidas en este trabajo no afectan

a este parámetro, obteniéndose valores similares para la caída de presión de ambos sistemas y para la del CO₂ puro.

Caída de densidad:

Los valores de densidad en función de la distancia recorrida se obtuvieron a partir de las presiones calculadas en el apartado anterior y se representan en función de la longitud para las mezclas de este trabajo y para el CO₂ puro en la Figura 6.

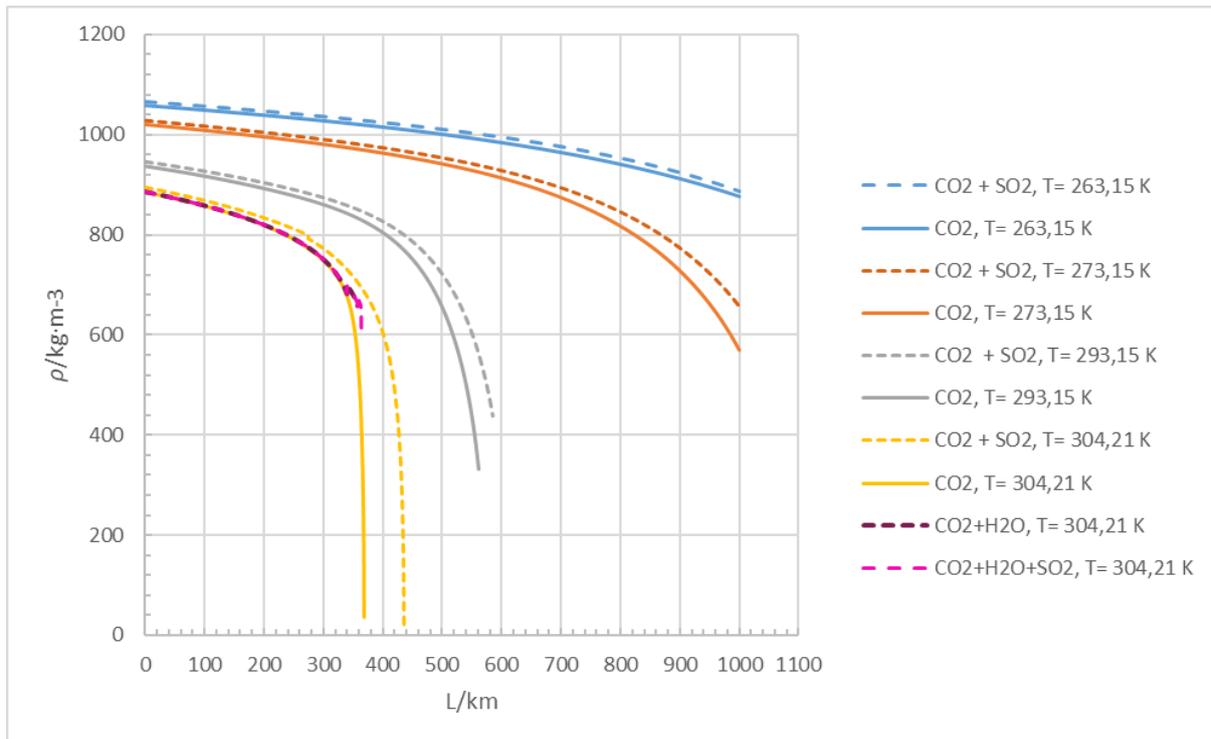


Figura 6. Perfil de densidad, ρ , a lo largo de la tubería para los sistemas CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0,0013$ y $x_{CO_2}=0,9987$, CO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,9983$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ y CO₂+SO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,99765$, $x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ y para el CO₂ puro a las temperaturas características de la etapa de transporte, T .

Como se vio anteriormente en la Figura 2, la densidad aumenta con la presión, por lo que la caída de presión provoca a su vez un descenso en los valores de densidad. Esta tendencia es la que se observa en la Figura 6. Al igual que ocurría con la presión, este efecto es más marcado a temperaturas elevadas, donde la densidad (y también la viscosidad) son menores y en ausencia de SO₂, cuya presencia aumenta la densidad.

La influencia del agua y la presencia conjunta de H₂O y SO₂ apenas impacta en este parámetro, observándose solo ligeras diferencias a partir de 350 m de longitud, donde la caída de densidad es menor comparada con la del CO₂ puro.

Diámetro interno de la tubería, D:

En la Figura 7 se representa el diámetro interno de la tubería de transporte frente al flujo másico para todos los sistemas a 9 MPa. En el Anexo II aparecen las mismas representaciones a 14 y 20 MPa para CO₂+SO₂ (Figuras A.9. y A.10.).

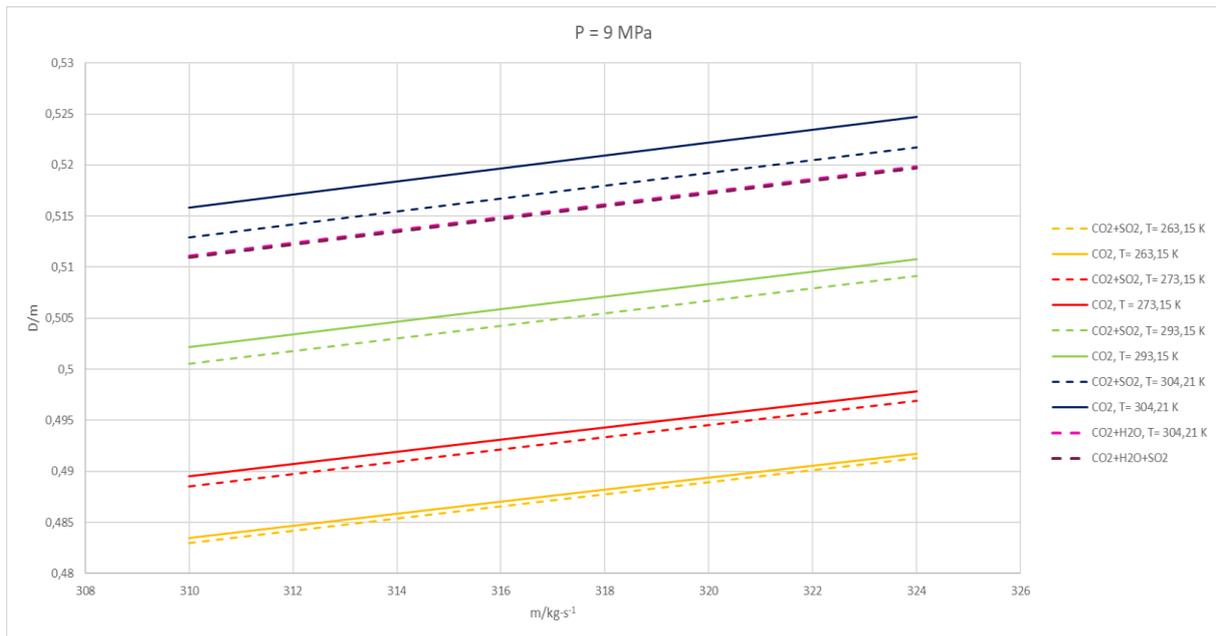


Figura 7. Diámetro interno de la tubería, D , frente al flujo de masa, m , para los sistemas CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0,0013$ y $x_{CO_2}=0,9987$, CO₂+H₂O con $x_{CO_2}=0,9983$ y $x_{H_2O}=0,0017$ y CO₂+SO₂+H₂O con $x_{CO_2}=0,99765$, $x_{SO_2}=0,00065$ y $x_{H_2O}=0,0017$ y para el CO₂ puro a las temperaturas características de la etapa de transporte, T y a 9 MPa.

Se han utilizado valores para el flujo másico comprendidos entre 310 y 324 kg/s puesto que el valor para este parámetro utilizado en los cálculos de los parámetros anteriores es el valor medio de dicho rango, 317,1 kg/s. Los diámetros se han calculado mediante un proceso iterativo, repitiendo los cálculos sucesivamente hasta obtener una diferencia inferior a 0,1mm entre el último resultado y el anterior. La caída de presión empleada fue la misma para todos los cálculos: el promedio de los valores obtenidos para todos los sistemas y a todas las temperaturas, 34,82 Pa/m.

Uno de los parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de seleccionar un diámetro de tubería apropiado es la densidad del fluido que se va a transportar. Cuando los valores de densidad son elevados se pueden emplear tuberías de diámetro interno más pequeño. La densidad aumenta con la presión y disminuye con la temperatura, por lo que los diámetros son menores a temperaturas bajas y presiones elevadas. En la Figura 7 se puede observar la influencia de la temperatura. Comparando las gráficas obtenidas a las tres presiones estudiadas (Figuras A.9. y A.10. del Anexo II) se puede ver el efecto de la presión. El SO₂ provoca un aumento de la densidad, por lo que los diámetros son inferiores a los requeridos para el transporte del CO₂ puro, como puede verse en la Figura 7. Las diferencias entre la mezcla binaria y el CO₂ puro son más intensas a temperaturas elevadas.

La presencia de agua y la coexistencia de agua y SO₂ suponen también una disminución en el diámetro de tubería, como puede verse en la Figura 7. La razón es la misma, tanto el agua

como el SO₂ son gases condensables y aumentan la densidad del fluido, permitiendo trabajar con tuberías más estrechas. El diámetro para estos dos sistemas se ha calculado únicamente a 9 MPa, ya que esta presión se encuentra dentro del rango en el que se observan diferencias apreciables entre la densidad de los sistemas y la del CO₂ puro. Como se puede ver en la Figura 7, a 304,21 K el diámetro interno disminuye más en el caso de las muestras con agua, obteniéndose para CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ diámetros muy similares entre sí y más pequeños que los obtenidos para el sistema CO₂+SO₂ y para el CO₂ puro.

4.2.2. INFLUENCIA DEL SO₂ Y DEL H₂O EN LA INYECCIÓN Y EN EL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

Los parámetros técnicos asociados a las etapas de inyección y almacenamiento geológico evaluados han sido la capacidad de almacenamiento, M , la fuerza de flotabilidad en acuíferos salinos, F , la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos, v , y el flujo de permeación, \dot{M} . Se han calculado los parámetros normalizados, X/X_0 , siendo X el valor del parámetro para la mezcla estudiada y X_0 el valor del mismo parámetro para el CO₂ puro¹³.

Tabla 8. Ecuaciones empleadas para el cálculo de los parámetros técnicos asociados a las etapas de inyección y almacenamiento¹³.

| Parámetro | Fórmula |
|--|---|
| Capacidad de almacenamiento normalizada | $\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$ |
| Flujo de permeación normalizado | $\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$ |
| Fuerza de flotabilidad en acuíferos salinos normalizada | $\frac{F}{F_0} = \frac{(\rho_{Br} - \rho)}{(\rho_{Br} - \rho_0)}$ |
| Velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos normalizada | $\frac{v}{v_0} = \frac{F/(\rho\eta)}{F_0/(\rho_0\eta_0)}$ |

Las ecuaciones empleadas para el cálculo de los parámetros normalizados se muestran en la Tabla 8. En estas ecuaciones, m_i es la masa de la impureza considerada y m_0 la masa del CO₂ puro. Para el cálculo de estos parámetros se han empleado los valores de densidad y viscosidad calculados previamente para las mezclas CO₂+SO₂, CO₂+H₂O y CO₂+SO₂+H₂O, ρ y η , y para el CO₂ puro, ρ_0 y η_0 . Otro parámetro empleado en estas fórmulas es la densidad de la salmuera en el acuífero salino, ρ_{sal} , para la cual se seleccionaron dos valores, 1025 y 1250 kg/m³¹⁸, representativos de salmueras diluidas y concentradas, respectivamente. Las temperaturas utilizadas para CO₂+SO₂ son: T= 304,21 K, 313,15 K, 333,15 K, 353,15 K y

373,15 K en un intervalo de presiones de 7 a 30 MPa, condiciones propias del almacenamiento subterráneo en CCS¹³. Para CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ sólo se hicieron los cálculos a 304,21 K, como ya se ha indicado anteriormente.

Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 :

La capacidad de almacenamiento representa la cantidad de fluido que puede contener un determinado yacimiento. Este parámetro depende de muchos factores, entre los que se encuentra el volumen del depósito, la densidad del fluido o la solubilidad del mismo en los fluidos de la formación¹⁹. La presencia de impurezas en la corriente de CO₂ puede afectar a la capacidad de almacenamiento, ya que puede modificar la densidad del fluido con respecto a la del puro.

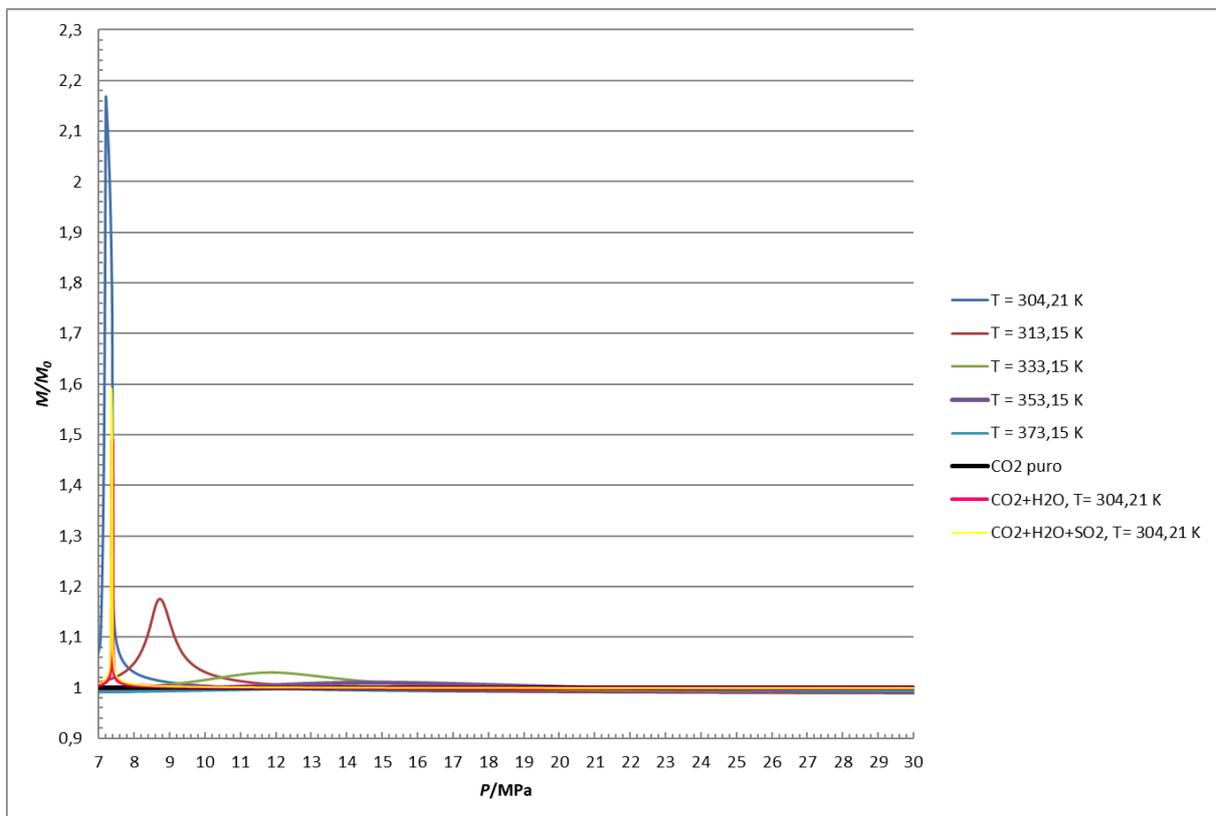


Figura 8. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para los sistema CO₂+SO₂ con $x_{SO_2}=0.0013$ y $x_{CO_2}=0.9987$, CO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,9983$ y $x_{H_2O} = 0,0017$ y CO₂+SO₂+H₂O con $x_{CO_2}= 0,99765$, $x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$, así como para el CO₂ puro.

La presencia de SO₂ y/o H₂O en la corriente de CO₂ aumenta la capacidad de almacenamiento de la misma, ya que al tratarse de una impureza condensable incrementa la densidad del fluido. Este hecho se refleja en las representaciones gráficas de la Figura 8, las cuales presentan máximos. Este efecto se observa sobre todo a $T = 304,21$ y $313,15$ K y a presiones bajas (almacenamientos poco profundos), ya que son condiciones cercanas al punto crítico de la mezcla, a partir del cual el fluido pasa a estado supercrítico, en el que ocupa mucho menos volumen y permite un empaquetamiento más eficiente. La presencia de 0,13% mol de SO₂ incrementa este parámetro con respecto al valor del CO₂ puro aproximadamente un 115%

a 304,21 K y 7,22 MPa y un 15% a 8,92 MPa y 313,15 K. El incremento de la capacidad de almacenamiento es más pronunciado a bajas temperaturas y como puede apreciarse en la representación gráfica, el aumento es mucho más moderado a 333,15 K y prácticamente inapreciable a temperaturas más altas. Con la presión ocurre algo similar, el valor de este parámetro se ve incrementado a presiones bajas, sin embargo, a presiones elevadas se ve reducido y pasa a ser un 1-2% inferior al valor correspondiente al CO₂ puro.

Este parámetro también ha sido estudiado para los sistemas CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ a 304,21 K. A las composiciones estudiadas, el agua presenta un menor impacto que el SO₂ en la capacidad de almacenamiento, obteniéndose un incremento del 49% con respecto al valor del CO₂ puro. La presencia simultánea de SO₂ y H₂O en las concentraciones consideradas también aumenta la capacidad de almacenamiento, obteniéndose una diferencia del 58%.

En base a lo observado se puede concluir que, para conseguir un almacenamiento eficiente de la muestra, las condiciones óptimas de trabajo deben ser las correspondientes a los máximos de las representaciones gráficas, donde se alcanzan los valores más altos para la capacidad de almacenamiento normalizada. Para conseguir esto la presión y la temperatura no deben ser demasiado elevadas, por lo que se deduce que el almacenamiento geológico no debe ser demasiado profundo, aunque sí lo suficiente como para que el fluido pueda alcanzar y mantenerse en condiciones supercríticas.

Fuerza de flotabilidad normalizada en un acuífero salino, F/F_0 :

Los acuíferos salinos, unas formaciones geológicas que contienen agua salada o salmuera, pueden emplearse como depósito de almacenaje del CO₂ capturado. El CO₂ inyectado en este tipo de almacenes se ve sometido a un flujo vertical que es controlado por el valor de las fuerzas de flotabilidad, F . Estas fuerzas dependen de la relación existente entre la densidad del fluido inyectado y la del agua salada o salmuera. El CO₂ puro, al ser menos denso que el agua, tiende a ascender a la zona más elevada del almacén.

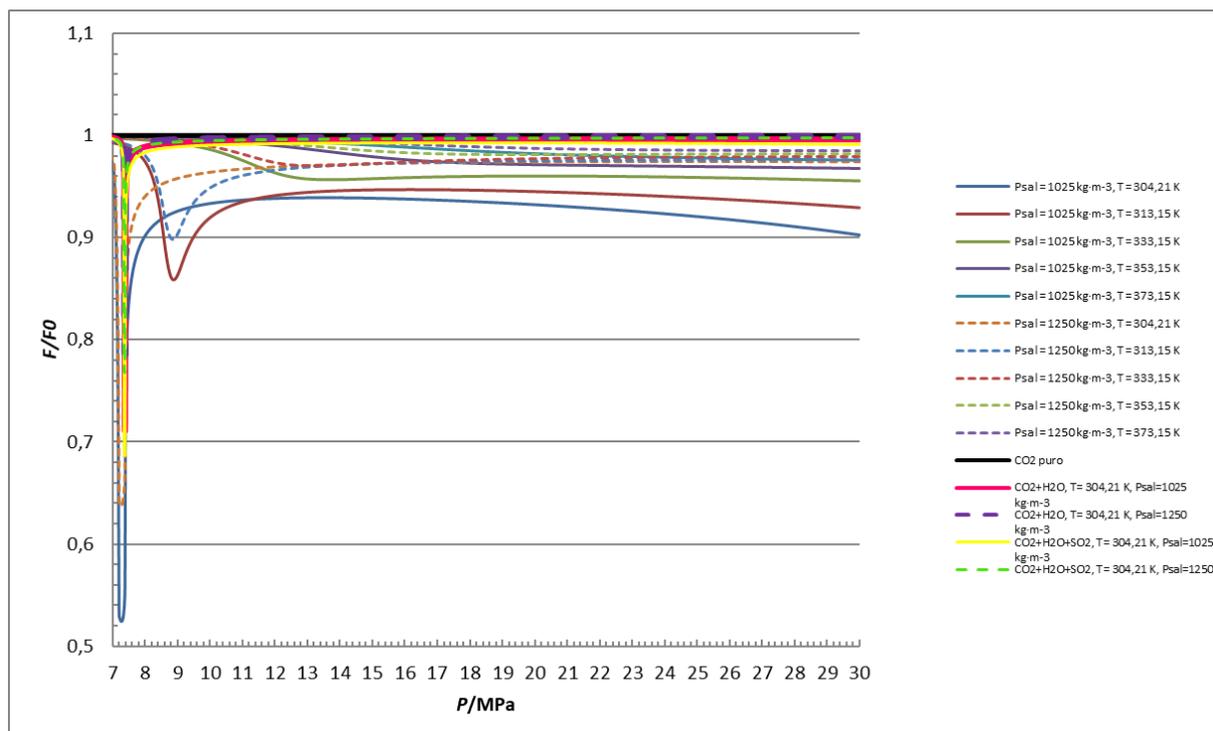


Figura 9. Fuerza de flotabilidad en acuíferos salinos normalizada, F/F_0 , frente a presión, P , para los sistemas CO_2+SO_2 con $x_{\text{SO}_2}=0.0013$ y $x_{\text{CO}_2}=0.9987$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2}= 0,9983$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ y $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2}= 0,99765$, $x_{\text{SO}_2} = 0,00065$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$, así como para el CO_2 puro a cada temperatura, T , para $\rho_{\text{sal}} = 1025$ y 1250 kg/m^3 .

La densidad del fluido se ve incrementada debido a la presencia de SO_2 y/o H_2O , impurezas condensables. Este aumento de densidad provoca un descenso en la fuerza de flotabilidad, ya que disminuye la diferencia entre las densidades del fluido y de la salmuera, por lo que la tendencia del CO_2 a ascender a la superficie del depósito se ve atenuada. La pérdida de fuerza de flotabilidad se refleja en la Figura 9, que presenta mínimos. El efecto es muy marcado a 304,21 y 313,15 K y a presiones bajas, siendo menos importante a temperaturas y presiones más elevadas, además, cabe destacar que se observa una disminución más pronunciada con la salmuera menos concentrada. En presencia de 0,13% mol de SO_2 , F/F_0 disminuye un 47% con respecto al CO_2 puro a 304,21 K y 7,32 MPa y un 14% a 313,15 K y 8,88 MPa cuando la salmuera es la menos concentrada y un 36% a 304,21 K y 7,26 MPa y un 10% a 313,15 K y 8,86 MPa cuando la salmuera está más concentrada. De estos datos se deduce que la flotabilidad del sistema estudiado en un acuífero salino es menor a temperaturas y presiones bajas, condiciones correspondientes a almacenamientos más superficiales, y cuando la salmuera es menos densa y menos concentrada.

Las mismas variaciones se observan para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$ a 304,21 K en la Figura 9. La disminución observada para estos sistemas es menos intensa que para el CO_2 puro a las composiciones estudiadas, disminuyendo un 29% con la salmuera diluida y un 21% con la salmuera concentrada en el caso de la mezcla binaria, y un 31% con la salmuera diluida y un 23% con la salmuera concentrada en el caso de la mezcla ternaria.

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

Como ya se ha comentado, el CO_2 en un acuífero salino tiene tendencia a ascender hacia el techo de la formación geológica como consecuencia de la gran diferencia existente entre su densidad y la del agua salada. La velocidad con la que asciende la pluma del fluido, como puede deducirse de la fórmula mostrada en la Tabla 8, es directamente proporcional a la fuerza de flotabilidad e inversamente proporcional a su densidad y viscosidad.

La presencia de SO_2 y/o H_2O en el CO_2 aumenta la densidad del fluido y disminuye la fuerza de flotabilidad, mientras que los valores de viscosidad aumentan o disminuyen en función de las condiciones de presión y temperatura sin seguir ningún patrón bien definido. El efecto resultante es un descenso en la velocidad de ascenso de la pluma en el depósito. Al igual que en los parámetros anteriores, los efectos más marcados se dan a 304,21 y 313,15 K y a bajas presiones, teniendo lugar para $\text{CO}_2 + 0,13\%$ mol SO_2 una caída del 84% a 7,32 MPa y 35% a 8,78 MPa respectivamente con la salmuera diluida y de 81% a 7,32 MPa y 32% a 8,78 MPa con la salmuera concentrada. Aunque la diferencia no es muy grande, la velocidad ascensional de la pluma se ve más alterada cuando la salmuera es menos concentrada, además, al igual que ocurría con los otros parámetros, los mínimos se van desplazando hacia presiones superiores conforme aumenta la temperatura. El efecto provocado por la presencia de agua, tanto en solitario como acompañada por SO_2 , es menos intenso. La disminución de este parámetro a 304,21 K es del 20% a 7,36 MPa con la salmuera diluida y del 19,5% a 7,36

MPa con la salmuera concentrada con el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ y del 44% a 7,36 MPa tanto para la salmuera diluida como para la concentrada con el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$.

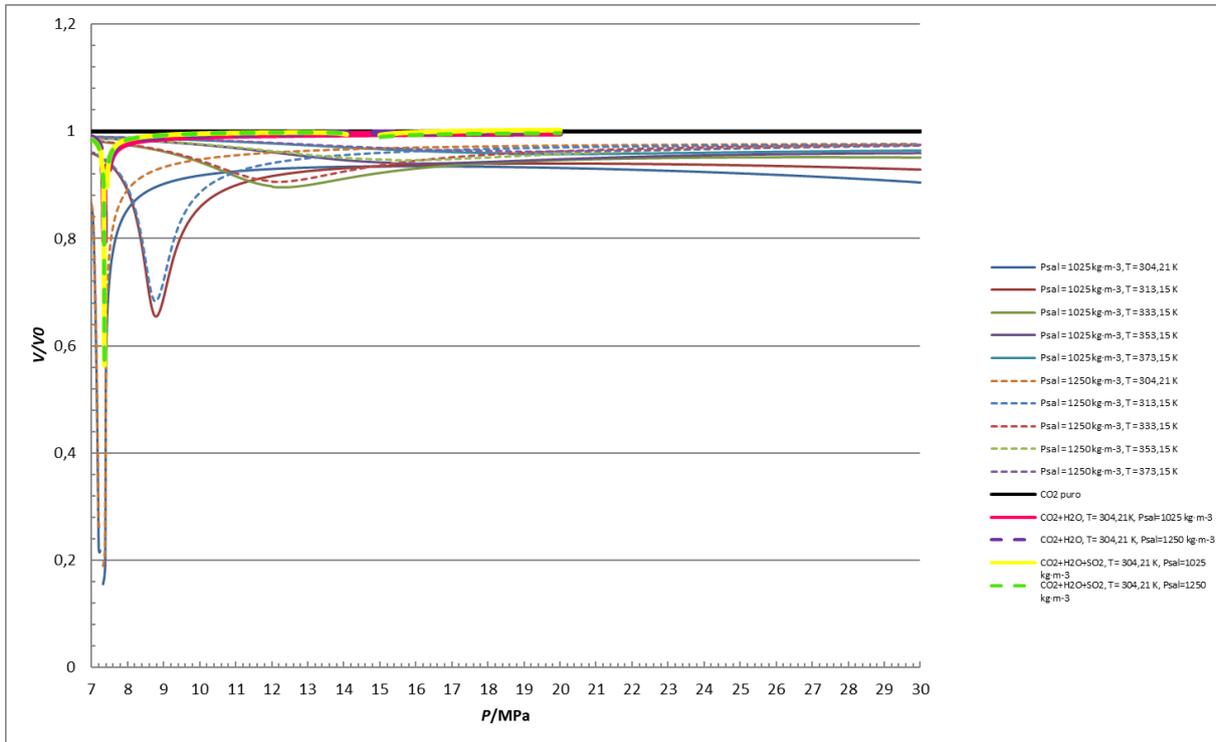


Figura 10. Velocidad ascensional de la pluma normalizada en acuíferos salinos, v/v_0 , frente a la presión, P , para los sistemas CO_2+SO_2 con $x_{\text{SO}_2}=0.0013$ y $x_{\text{CO}_2}=0.9987$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2} = 0,9983$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ y $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2} = 0,99765$, $x_{\text{SO}_2} = 0,00065$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$, así como para el CO_2 puro a cada temperatura, T , para $\rho_{\text{sal}} = 1025$ y 1250 kg/m^3 .

La disminución en la velocidad ascensional de la pluma favorece que tenga lugar un mejor entrapamiento por disolución puesto que, al desplazarse más lentamente el fluido, éste interacciona mejor con el agua de la formación, quedando disuelto en ella. Así, el CO_2 queda inmovilizado y se hace más difícil la posibilidad de fuga o escape del mismo, lo que convierte al acuífero salino en un almacén mucho más seguro. El nivel de seguridad aumenta a bajas presiones y temperaturas (acuíferos más superficiales) y a concentraciones diluidas de salmuera.

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

Este parámetro se refiere a la etapa de inyección, donde la presencia de impurezas también puede tener importantes consecuencias. El flujo de permeación normalizado hace referencia a la inyectividad relativa del fluido, es decir, a la capacidad del almacén para recibir el fluido

inyectado. Este parámetro depende de las condiciones de presión y temperatura, de la densidad y viscosidad del fluido y de su contenido en impurezas.

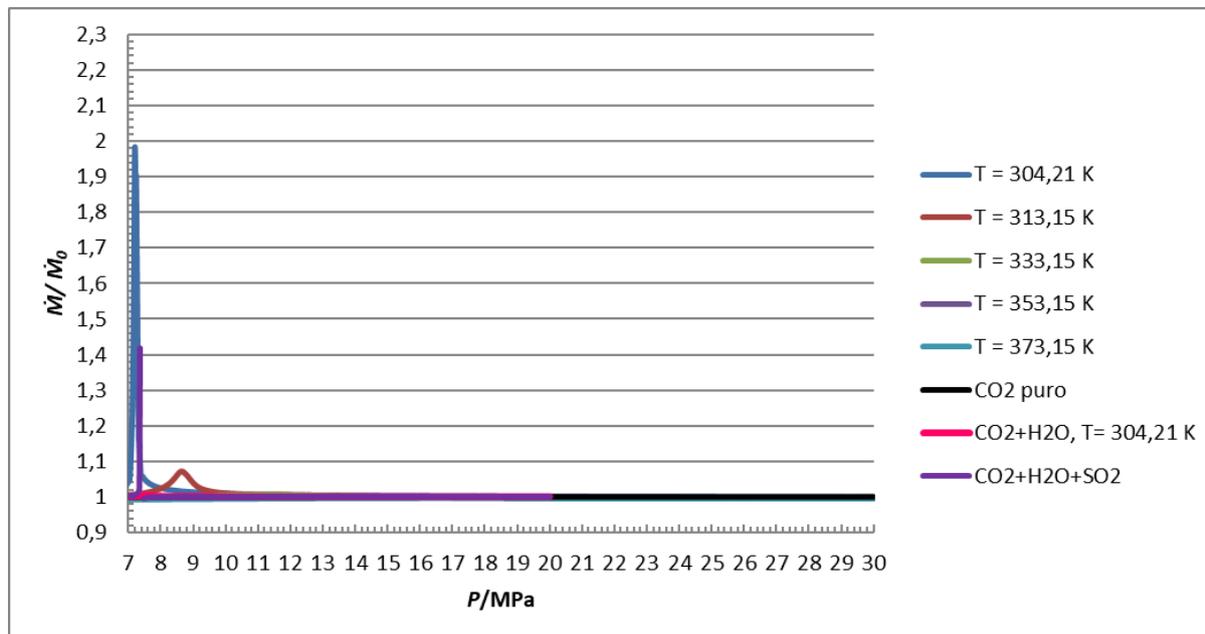


Figura 11. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, P , para los sistemas CO_2+SO_2 con $x_{\text{SO}_2}=0.0013$ y $x_{\text{CO}_2}=0.9987$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2}= 0,9983$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$ y $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ con $x_{\text{CO}_2}= 0,99765$, $x_{\text{SO}_2} = 0,00065$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0017$, así como para el CO_2 puro a cada temperatura, T .

En la Figura 11 se puede observar que la presencia de SO_2 y/o H_2O en el fluido aumenta el flujo de permeación y la inyectividad del mismo. El SO_2 , como ya se ha comentado anteriormente, aumenta la densidad del fluido y como consecuencia también se ve incrementado el flujo de fluido inyectado en unas condiciones dadas de presión y de temperatura. El SO_2 también afecta a la viscosidad de la corriente de CO_2 , aumentándola o disminuyéndola en función de los valores de P y T . Cuando la mezcla estudiada es más viscosa que la corriente de CO_2 puro, el flujo de permeación disminuye y el almacén recibe menos cantidad de fluido. Cuando sucede lo contrario y la viscosidad de la mezcla es inferior, el fluido penetra más fácilmente en el depósito.

El flujo de permeación para $\text{CO}_2 + 0,13\%$ mol SO_2 es mayor a la unidad a 304,21 y 313,15 K en algunos intervalos de presión, mientras que para el resto de temperaturas es menor que la unidad para todos los valores de P . En la Figura 11 se obtienen los máximos más pronunciados a 304,21 y 313,15 K. Estos valores máximos se alcanzan a presiones moderadas. A 304,21 K y a 7,2 MPa el flujo de permeación de la mezcla CO_2+SO_2 es del 198% y a 313,15K y 8,64 MPa del 107% en comparación con el del CO_2 puro. A presiones elevadas, el flujo de permeación de la mezcla es prácticamente igual al obtenido para el CO_2 puro, perdiendo influencia tanto de la temperatura como de la presión del almacenamiento subterráneo. En esta figura también se puede observar el efecto de la presencia de agua en solitario y en coexistencia con SO_2 . La influencia es menor pero el efecto es el mismo, incrementando los valores de este parámetro con respecto a los del CO_2 puro. En el caso de

la mezcla CO₂+H₂O, el incremento en el flujo de permeación es muy pequeño, del 0,5%. Con el sistema ternario se consiguen mejores resultados, obteniendo una diferencia del 42% con respecto a los valores del CO₂ puro.

Como puede observarse en las fórmulas de la Tabla 8, el flujo de permeación normalizado es el producto de la capacidad de almacenamiento normalizada por $\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)$. Al comparar las figuras 8 y 11 para la mezcla CO₂ + 0,13% mol SO₂, se observa que los valores obtenidos para la capacidad de almacenamiento son superiores que los obtenidos para el flujo de permeación, lo que quiere decir que $\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right) < 1$ y que la viscosidad se ve incrementada debido a la presencia de SO₂.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia la influencia de la presencia de SO₂ y H₂O en las propiedades de la corriente de CO₂ y sus efectos en las etapas de almacenamiento y transporte de la tecnología CCS. Para ello, se calcularon los valores de densidad y viscosidad y el ELV para el CO₂ puro y los sistemas CO₂+SO₂ ($x_{SO_2}=0,0013$), CO₂+H₂O ($x_{H_2O} = 0,0017$) y CO₂+SO₂+H₂O ($x_{SO_2} = 0,00065$ y $x_{H_2O} = 0,0017$) a concentraciones características de los procesos de captura por oxi-combustión y que garantizan condiciones de operación seguras. Los datos de densidad y ELV se obtuvieron haciendo uso de la ecuación de estado EoS-CG mediante el software TREND 3.0 y los valores de viscosidad utilizando la versión 9.1. del programa REFPROP. Las condiciones de presión y temperatura empleadas en los cálculos incluyen las de la tecnología CCS. Con los valores de las propiedades calculados se evaluaron los parámetros técnicos CCS necesarios para asegurar la operación óptima de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología.

La influencia del H₂O y del SO₂ en concentraciones $x_{H_2O} = 0,0017$ y $x_{SO_2} = 0,00065$ en la densidad del fluido en las condiciones de la tecnología CCS sólo son apreciables a 304,21 K. Debido a esto, los parámetros técnicos han sido evaluados únicamente para los sistemas con agua CO₂+H₂O y CO₂+H₂O+SO₂ a esta temperatura.

La influencia del SO₂ con $x_{SO_2}=0.0013$ en los parámetros de transporte se traduce en una menor presión operacional mínima, una menor caída de presión y de densidad y un diámetro interno de tubería más pequeño en relación a los valores para el CO₂ puro. El impacto del SO₂ en esta etapa de la tecnología es, pues, positivo, facilitando el trabajo al permitir operar a presiones inferiores, empleando tuberías más estrechas y disminuyendo el número de estaciones de compresión necesarias para mantener al fluido en fase supercrítica o densa. La presencia de agua, tanto en solitario como en compañía de SO₂ en las composiciones estudiadas, impacta de la misma forma en la presión operacional mínima y en el diámetro interno de tubería, sin embargo, no se ha observado ningún efecto en la caída de presión, mientras que en la caída de densidad es prácticamente despreciable. Viendo los resultados obtenidos, trabajar con los tres sistemas es viable, consiguiendo condiciones mejores a las obtenidas para el CO₂ puro, sin embargo, la mejor opción de las tres consideradas es la primera, en presencia de SO₂ y sin agua.

En cuanto a los parámetros de inyección y almacenamiento, la presencia de SO₂ con $x_{SO_2}=0.0013$ también resulta beneficiosa, incrementando la capacidad de almacenamiento y disminuyendo la fuerza de flotabilidad y la velocidad ascensional de la pluma, lo que favorece el entrapamiento y dificulta la fuga del fluido, mejorando así la seguridad de la tecnología. Estos efectos tienen lugar sobre todo a bajas presiones y temperaturas, es decir, en almacenamientos superficiales o poco profundos. La presencia de SO₂ en esta concentración también mejora la inyectividad del fluido a presiones y temperaturas moderadas, aumentando el flujo de permeación y permitiendo inyectar flujos más elevados del fluido, mientras que en condiciones más intensas lo disminuye. Los resultados obtenidos para estos parámetros en el caso de las mezclas con agua a 304,21 K son similares, pero menos intensos, por lo que se puede concluir que, de los tres sistemas, el que proporciona las condiciones más óptimas de trabajo es el formado por CO₂ y SO₂.

En conclusión, tanto el transporte como la inyección y el almacenamiento de la tecnología CCS se ven favorecidos por la presencia de SO₂ y H₂O a las concentraciones estudiadas, por lo que la co-captura CO₂/SO₂, CO₂/H₂O o CO₂/H₂O/SO₂ es viable y beneficiosa para esta tecnología teniendo en cuenta los aspectos aquí estudiados, siendo la mejor opción la primera. De esta forma, se consiguen reducir los costes totales de la tecnología al no tener que purificar y separar el SO₂ de las corrientes de CO₂ capturadas.

6. BIBLIOGRAFÍA

¹ Durmaz, T. The economics of CCS: Why have CCS technologies not had an international breakthrough?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 95, 328-340. Recuperado de: <http://cort.as/-PUvf>

² Kanniche, M.; Gros-Bonnivard, R.; Jaud, P.; Valle-Marcos, J.; Amann, J.; Bouallou, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*. 2010, 30, 53-62. Recuperado de: <http://cort.as/-PUxv>

³ Gernert, J.; Span, R. EOS-CG: A Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*. 2016, 93, 274-293.

⁴ Span, R.; Eckermann, T.; Herrig, S.; Hielscher, S.; Jäger, A.; Thol, M. TREND. Thermodynamic Reference and Engineering Data 3.0. Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Germany, 2016.

⁵ Lemmon, E.W.; Huber, M.L.; McLinden, M.O. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, 2013.

⁶ Li, H.; Jakobsen, J.P.; Wilhelmsen, Ø; Yan, J. PVTxy properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. *Applied Energy*. 2011, 88, 3567-3579. Recuperado de: <http://cort.as/-PV9n>

⁷ Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Transporte de CO₂: estado del arte, alternativas y retos, primera edición ed.; 2013.

- ⁸ Onyebuchi, V.E.; Kolios, A.; Hanak, D.P.; Biliyok, C.; Manovic, V. A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 81 (2), 2563-2583.
- ⁹ Xiang, Y.; Wang, Z.; Xu, C.; Zhou, C.; Li, Z.; Ni, W. Impact of SO₂ concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO₂ mixed with SO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011, 58, 286-294.
- ¹⁰ Visser, E.; Hendriks, C.; Barrio, M.; Mølnvik, M.J.; Koeijer, G.; Liljemark, S.; Le Gallo, Y. Dynamis CO₂ quality recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008, 2 (4), 478-484.
- ¹¹ Brunsvold, A.; Jakobsen, J.P.; Skaugen, G.; Roussanaly, S.; Eickhoff, C. IMPACTS Recommendations for Safe and Efficient Handling of CO₂ with Impurities. SINTEF Energy Research, 2015.
- ¹² Kunz, O.; Wagner, W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of chemical and engineering data*. 2012, 57 (11), 3032-3091.
- ¹³ 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. *Applied Energy*. 2017, 206, 172-180.
- ¹⁴ Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Blanco, S.T.; Fernández, J. Influence of SO₂ on CO₂ Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ Cocapture. *Energy and Fuels*. 2018, 32 (8), 8641-8657.
- ¹⁵ Grupo de termodinámica de fluidos (GTF). Cálculos relacionados con el transporte del CO₂ antropogénico por tubería en la tecnología CCS. Departamento de Química Física. Universidad de Zaragoza.
- ¹⁶ Serpa, J.; Morbee, J.; Tzimas, E. Technical and Economic Characteristics of a CO₂ Transmission Pipeline Infrastructure. European Commission; Joint Research Centre; Institute of Energy, 2011.
- ¹⁷ Vandeginste, V.; Piessens, K. Pipeline design for a least-cost router application for CO₂ transport in the CO₂ sequestration cycle. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008, 2 (4), 571-581. Recuperado de: <http://cort.as/-PXVn>
- ¹⁸ Some fundamentals of mineralogy and geochemistry. Deepbasins brines I: density, TDS, and chloride; 2016. Recuperado de: <http://cort.as/-PXuA>
- ¹⁹ Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas, primera edición ed.; 2012.