

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 H₂S y CO

Capture, Transport and Storage of anthropogenic CO₂ (CCS) for
greenhouse gases reduction: Influence of H₂S and CO as impurities

Autora

Lara Pina Gareta

Directora

Sofía Teresa Blanco Ariño

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias
Curso 2019/2020

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: INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO	10
4.1. TRANSPORTE POR CEODUCTO DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO	10
4.1.1. Presión operacional mínima, $P_{\text{mínima}}$	11
4.1.2. Caída de presión a lo largo de la tubería, $P(L)$	12
4.1.3. Caída de densidad a lo largo de la tubería, $\rho(L)$	13
4.1.4. Diámetro interno de la tubería, D	15
4.2. INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO	16
4.2.1. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0	17
4.2.2. Velocidad ascensional de la pluma normalizada en acuíferos salinos, v/v_0	19
4.2.3. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0	21
5. CONCLUSIONES	23
6. BIBLIOGRAFÍA	25

RESUMEN

La captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) es una de las estrategias más efectivas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y luchar contra el cambio climático. Consiste en la captura, acondicionamiento, transporte (normalmente por ceoducto), inyección y almacenamiento en formaciones geológicas subterráneas del CO₂ antropogénico. La presencia de impurezas en la corriente de CO₂ modifica las propiedades químico-físicas del fluido, que es necesario conocer para diseñar y operar las instalaciones CCS.

En este trabajo se estudia el impacto de la presencia simultánea y por separado de H₂S y CO como impurezas en la corriente de CO₂ antropogénico en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del proceso CCS. Para ello, se calcularon valores de densidad, viscosidad y del equilibrio líquido-valor para el CO₂ puro y los sistemas CO₂+H₂S+CO, CO₂+H₂S y CO₂+CO con composiciones de interés para la tecnología CCS. Este cálculo se realizó con el programa REFPROP 9.1 utilizando la ecuación de estado GERG-2008, en los intervalos de temperatura y presión de interés para la citada tecnología.

A partir de los valores obtenidos, se calcularon varios parámetros técnicos de transporte, inyección y almacenamiento (caída de presión y densidad a lo largo de la tubería, capacidad de almacenamiento, etc.) para evaluar el impacto de ambas impurezas en esas etapas de la tecnología. Se concluyó que la presencia de H₂S y CO en la corriente de CO₂ afecta negativamente a los parámetros estudiados en las condiciones establecidas en este trabajo, aumentando las dificultades, riesgos y costes del proceso CCS.

ABSTRACT

CO₂ Capture and Storage (CCS) is one of the most effective strategies to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere and mitigate climate change. It consists of anthropogenic CO₂ capture, conditioning, transport (usually by pipeline), injection and storage in underground geological formations. The presence of impurities in the CO₂ stream modifies the physical-chemical properties of the fluid, which must be known for the proper design and operation of the CCS facilities.

In this work we study the impact of the simultaneous and separate presence of H₂S and CO as impurities in the anthropogenic CO₂ stream in the transport, injection and storage steps of CCS process. For this, we calculate density, viscosity and vapor-liquid equilibrium data for pure CO₂ and the CO₂+H₂S+CO, CO₂+H₂S and CO₂+CO systems with compositions of interest for CCS technology. The calculation was performed under conditions of temperature and pressure of interest for CCS with the REFPROP 9.1 program using the GERG-2008 equation of state.

From this data, we calculate various technical parameters of transport, injection and storage (pressure and density drops along the pipeline, storage capacity, etc.) to evaluate the impact of both impurities in those steps of the technology. We conclude that the presence of H₂S and CO in the CO₂ stream negatively affects the parameters studied under the conditions established in this work, increasing the difficulties, risks and costs of the CCS process.

1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático es uno de los problemas ambientales más preocupantes de nuestra época. Para frenar esta alteración climática es necesario reducir de forma sustancial las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera producidas como resultado de las actividades humanas. El principal gas de efecto invernadero antropogénico es el dióxido de carbono, CO_2 , que surge principalmente de la quema de combustibles fósiles para la producción de energía.¹

La tecnología de captura, transporte y almacenamiento de CO_2 , conocida como tecnología CCS (Carbon Capture and Storage), es una de las estrategias más efectivas para reducir las emisiones de CO_2 antropogénico a la atmósfera y luchar contra el cambio climático. Consiste en capturar el CO_2 emitido por las grandes plantas industriales para posteriormente transportarlo e inyectarlo en formaciones geológicas adecuadas con el fin de confinarlo por tiempo indefinido. El CO_2 se inyectó por primera vez bajo tierra en 1972.² Desde entonces, ya se han capturado y almacenado más de 260 millones de toneladas de CO_2 de origen antropogénico.² En 2019, a nivel mundial, el número de proyectos CCS a gran escala aumentó a 51,³ de los cuales 19 están en funcionamiento, 4 en construcción y el resto en desarrollo.² Aquéllos en operación y construcción tienen la capacidad de capturar y almacenar de manera permanente alrededor de 40 millones de toneladas de CO_2 cada año.²

La tecnología CCS consta de las siguientes etapas:

- Captura de CO_2 : En primer lugar, se separa el CO_2 del resto de los gases de combustión provenientes de grandes fuentes estáticas emisoras de CO_2 , tales como centrales térmicas, cementeras o refinerías que hacen un uso masivo de combustibles fósiles.⁴ Los principales sistemas de captura son:⁴ post-combustión (que consiste en separar, mediante absorción u otros métodos de separación, el CO_2 de los demás gases de combustión tras la quema del combustible con aire), pre-combustión (que se basa en la transformación del combustible en una mezcla gaseosa de H_2 y CO , gas de síntesis, a la que posteriormente se aplican una serie de procesos que permiten capturar el carbono en forma de CO_2) y oxicomustión (que consiste en la combustión del combustible en presencia de oxígeno puro en lugar de aire, lo que incrementa la concentración de CO_2 en el gas efluente y facilita su separación con respecto al sistema de post-combustión).
- Acondicionamiento y Transporte de CO_2 : Una vez separada la corriente de CO_2 , es sometida a una etapa de acondicionamiento para reducir, entre otros, el contenido de gases no condensables hasta un máximo de 4% vol.⁵ y eliminar el agua presente para evitar problemas de corrosión y formación de hidratos.⁶ Posteriormente, el CO_2 se somete a una etapa de compresión para seguidamente ser transportado, preferentemente por ceoducto y en fase densa, al punto de inyección.⁶

- **Inyección y Almacenamiento de CO₂:** Es la etapa final del proceso CCS, que consiste en la inyección del CO₂ en formaciones geológicas subterráneas, generalmente a profundidades de un kilómetro o más,⁷ donde se almacena permanentemente en condiciones supercríticas.⁸ Los depósitos geológicos más relevantes, por abundancia y capacidad para almacenar CO₂, son: acuíferos salinos profundos, yacimientos de petróleo y gas, y capas de carbón profundas.⁸

Por otra parte, cabe destacar que el CO₂ capturado no es puro, sino que, en función del combustible empleado y de los procesos de combustión y captura utilizados, puede contener diversas impurezas, tales como N₂, O₂, CO, H₂, CH₄, SO₂ y H₂S, en diferentes concentraciones.⁶ Dichas impurezas modifican las propiedades químico-físicas (densidad, viscosidad, equilibrio líquido-vapor...) del fluido y, como consecuencia, pueden tener efectos negativos en el transporte, inyección y almacenamiento del mismo.⁹ No obstante, diversos estudios muestran que la presencia de ciertas impurezas, como SO₂, puede favorecer algunas de las etapas CCS.¹⁰ Por tanto, es esencial estudiar el comportamiento del CO₂ con diferentes impurezas para evaluar la viabilidad de su co-captura, co-transporte y co-almacenamiento subterráneo que, desde el punto de vista económico, sería más rentable, ya que la purificación de la corriente de CO₂ aumenta considerablemente el coste de las etapas de captura y acondicionamiento, que representan aproximadamente el 75% del coste total del proceso CCS.¹¹

En este trabajo, se estudia el efecto de dos impurezas, una condensable, H₂S, y otra no condensable, CO, en el transporte, inyección y almacenamiento del CO₂ antropogénico capturado por un proceso de pre-combustión.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es estudiar el impacto de la presencia simultánea y por separado de H₂S y CO como impurezas en la corriente de CO₂ antropogénico en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del proceso CCS.

Para ello, en primer lugar, se calcularon las siguientes propiedades químico-físicas: densidad, viscosidad y equilibrio líquido-vapor, para el CO₂ puro y los sistemas CO₂+H₂S+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$, CO₂+H₂S con $x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y CO₂+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$. Las composiciones seleccionadas se corresponden con los valores límite para cada componente que pueden aparecer en la corriente de CO₂ capturada usando la tecnología de captura de pre-combustión sin desulfuración,^{4,12} por lo que la concentración de H₂S es representativa de la co-captura CO₂/H₂S/CO y CO₂/H₂S. Los cálculos de las propiedades químico-físicas se realizaron en los intervalos de temperatura y presión, T y P , de interés para la tecnología CCS ($T = 263,15\text{-}373,15$ K; $P = 0,02\text{-}30$ MPa),¹³ con el programa REFPROP 9.1¹⁴ utilizando la ecuación de estado GERG-2008.¹⁵

Posteriormente, a partir de los valores obtenidos de las propiedades, se calcularon varios parámetros técnicos asociados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del proceso CCS para el CO₂ puro y los tres sistemas estudiados.

Finalmente, dichos parámetros se compararon entre sí y se evaluó el efecto de la presencia conjunta y por separado de las impurezas H₂S y CO en esas etapas de la tecnología CCS, que es necesario conocer para diseñar y operar sus instalaciones de la forma más segura y eficiente.

3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS

La presencia de impurezas en la corriente de CO₂ puede modificar algunas de las propiedades del fluido a transportar y, posteriormente, almacenar. Por tanto, es esencial conocer las propiedades químico-físicas del fluido transportado y almacenado y, dado el amplio rango de condiciones involucradas en la tecnología CCS,¹³ es necesario disponer de una herramienta predictiva, como una ecuación de estado, capaz de calcular dichas propiedades. El conocimiento de estas propiedades es imprescindible para el correcto diseño y la adecuada operación de las instalaciones CCS.

3.1. METODOLOGÍA

Se calcularon valores de densidad, ρ , viscosidad, η , y equilibrio líquido-valor, ELV, para el CO₂ puro y las tres mezclas estudiadas en este trabajo (CO₂+H₂S+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$, CO₂+H₂S con $x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y CO₂+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$) en las condiciones operacionales (T y P) CCS. Las propiedades del ELV fueron: la presión de rocío y de burbuja de las mezclas, $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja} , la presión de saturación del CO₂ puro, $P_{\text{saturación}}$, y la densidad de las fases líquida y vapor en el equilibrio, ρ_L y ρ_V , así como el punto crítico (temperatura crítica, T_c , presión crítica, P_c , y densidad crítica, ρ_c) del CO₂ puro y de las mezclas.

Todas estas propiedades se obtuvieron con el programa de cálculo de propiedades termodinámicas REFPROP 9.1,¹⁴ utilizando la ecuación de estado, EoS, GERG-2008.¹⁵ Se trata de una ecuación de estado, desarrollada por Kunz y Wagner para gases naturales y otras mezclas, basada en una aproximación multifluido explícita en la energía libre de Helmholtz adimensional, α , que es función de la densidad, temperatura y composición molar.¹⁵ Describe el comportamiento de las mezclas como suma de dos contribuciones a la energía de Helmholtz adimensional: una “ideal”, α^0 , y otra “residual”, α^r , tal y como se observa en la ecuación (1) donde i hace referencia a la sustancia pura y $\Delta\alpha^r$ es la función denominada “departure function”.¹⁵

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^r = \sum_{i=1}^N x_i (\alpha_i^0 + \ln x_i) + \sum_{i=1}^N x_i \alpha_i^r + \Delta\alpha^r \quad (1)$$

La contribución ideal describe tanto el comportamiento ideal de cada componente puro como la mezcla ideal de los mismos, mientras que la contribución residual tiene en cuenta la desviación con respecto al comportamiento ideal de cada componente puro, así como del proceso de mezcla. $\Delta\alpha^r$ es una función de carácter empírico que se introduce para describir efectos de mezcla residuales que no pueden ser descritos de forma suficientemente precisa sólo con el uso del sumando anterior en la ecuación (1). En este modelo se utilizan cuatro parámetros de interacción binaria que se obtienen a partir de datos experimentales de las propiedades termodinámicas de las correspondientes mezclas binarias.

La EoS GERG-2008 es una versión ampliada de la EoS GERG-2004.¹⁶ La ecuación de estado GERG-2004 permite calcular las propiedades termodinámicas de gases naturales y de otras mezclas binarias y multicomponentes, incluyendo un total de 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.¹⁵ La EoS GERG-2008 incluye, además, 3 componentes adicionales: n-nonano, n-decano y sulfuro de hidrógeno.¹⁵ Abarca un total de 21 componentes, entre los que se encuentran los principales gases e impurezas que acompañan al CO₂ capturado, tales como H₂S y CO, que se estudian en este trabajo. Asimismo, la EoS GERG-2008 cubre amplios rangos de temperatura, presión y composición, entre los que se encuentran las condiciones operacionales CCS establecidas en este trabajo, y es válida en la fase gaseosa, fase líquida, región supercrítica y en el equilibrio líquido-vapor.¹⁵

Se ha comprobado en la literatura¹⁷⁻¹⁹ que la EoS GERG-2008 es válida para trabajar con los sistemas binarios CO₂+H₂S y CO₂+CO en las condiciones de temperatura, presión y composición establecidas en este trabajo. Para comprobar su validez se comparan los datos experimentales de la propiedad de estudio, X , con los calculados mediante la EoS GERG-2008, en términos de desviación media relativa, $MRD_X(\%)$, donde:

$$MRD_X(\%) = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{EoS GERG-2008}}}{X_{\text{exp}}} \right| \quad (2)$$

Para el sistema ternario CO₂+H₂S+CO no se han encontrado en las bases bibliográficas datos experimentales de las propiedades estudiadas.

En la Tabla 1 se muestran las $MRD_\rho(\%)$ para el sistema CO₂+H₂S en las condiciones que se indican.

Tabla 1. $MRD_{\rho}(\%)$ para $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ con $x_{\text{CO}_2} = 0,9505$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0495$, $T = 273\text{-}353$ K y $P = 0,1\text{-}41$ MPa.¹⁷

		$MRD_{\rho}(\%)$		
Sistema \ Fase		Gas	Líquida	Supercrítica
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,9505$)		1,0	1,0	1,3

En las Tablas 2 y 3 se muestran las $MRD_X(\%)$ de la densidad y del ELV, respectivamente, para el sistema CO_2+CO en las condiciones que se indican.

Tabla 2. $MRD_{\rho}(\%)$ para CO_2+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,9700\text{-}0,9960$, $T = 263,15\text{-}343,15$ K y $P = 0,1\text{-}20$ MPa.^{18,19}

		$MRD_{\rho}(\%)$						
Sistema \ T (K)		263,15	273,15	283,15	293,15	323,15	333,15	343,15
CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,9700\text{-}0,9960$)		0,37	0,65	0,50	0,39	1,20	1,11	0,61

Tabla 3. $MRD_X(\%)$ para las propiedades del ELV de CO_2+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,9700\text{-}0,9960$, $T = 253,15\text{-}293,15$ K y $P = 0,1\text{-}20$ MPa.^{18,19}

Sistema	$MRD_{P_{\text{rocío}}}(\%)$	$MRD_{P_{\text{burbuja}}}(\%)$	$MRD_{\rho_L}(\%)$	$MRD_{\rho_V}(\%)$
CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,9700\text{-}0,9960$)	0,38	1,30	0,45	1,39

La concordancia de la EoS GERG-2008 con los datos experimentales es muy buena en ambos sistemas. Además, la EoS GERG-2008 proporciona mejores predicciones de las propiedades termodinámicas que otras EoS para estos sistemas en las mismas condiciones.¹⁷⁻¹⁹

3.2. RESULTADOS

En esta sección se muestran las propiedades ρ , η y ELV ($P_{\text{rocío}}$, P_{burbuja} , $P_{\text{saturación}}$, ρ_L , ρ_V , T_c , P_c , y ρ_c), calculadas con la EoS GERG-2008¹⁵ mediante el programa REFPROP 9.1,¹⁴ para el CO_2 puro, la mezcla ternaria y las dos binarias en las composiciones dadas anteriormente. Las isothermas $P\text{-}\rho\text{-}T$ y $P\text{-}\eta\text{-}T$ se obtuvieron a las temperaturas de 263,15;

273,15; 283,15; 293,15; 304,21; 313,15; 333,15; 353,15 y 373,15 K y a presiones comprendidas entre 0,02 y 30 MPa en intervalos de 0,02 MPa, conteniendo un total de aproximadamente 1500 puntos cada una de ellas. Se han escogido estos rangos de T y P ya que incluyen las condiciones de interés para el transporte por ceoducto y almacenamiento subterráneo del CO_2 antropogénico.¹³ En las Tablas A.1, A.2 y A.3 del Anexo I se muestran 32 puntos P - ρ - T y P - η - T por isoterma para los sistemas CO_2 + H_2S + CO , CO_2 + H_2S y CO_2 + CO respectivamente.

En la Figura 1 se representan las isothermas P - ρ - T a las temperaturas y presiones de trabajo para el CO_2 puro y para el sistema CO_2 + H_2S + CO . Representaciones análogas se muestran en las Figuras A.1 y A.2 del Anexo II para el CO_2 puro y la mezcla binaria CO_2 + H_2S y para el CO_2 puro y la mezcla binaria CO_2 + CO , respectivamente. En la Figura 1 y Figuras A.1 y A.2, la representación de la densidad de las mezclas a temperaturas supercríticas ($T = 313,15$; $333,15$; $353,15$ y $373,15$ K) es una línea continua, mientras que a temperaturas subcríticas ($T = 263,15$; $273,15$; $283,15$; $293,15$ y $304,21$ K) se observa una discontinuidad correspondiente a la región del equilibrio líquido-vapor, que está limitada por la presión de rocío (límite inferior) y la presión de burbuja (límite superior). Sin embargo, para el CO_2 puro se observa que la isoterma a $304,21$ K es una línea continua, de modo que, para éste, las temperaturas de $304,21$; $313,15$; $333,15$; $353,15$ y $373,15$ K son supercríticas y las temperaturas de $263,15$; $273,15$; $283,15$ y $293,15$ K son subcríticas. En todas las representaciones se observa un aumento de la densidad con la presión a todas las temperaturas, así como una disminución de la densidad al aumentar la temperatura.

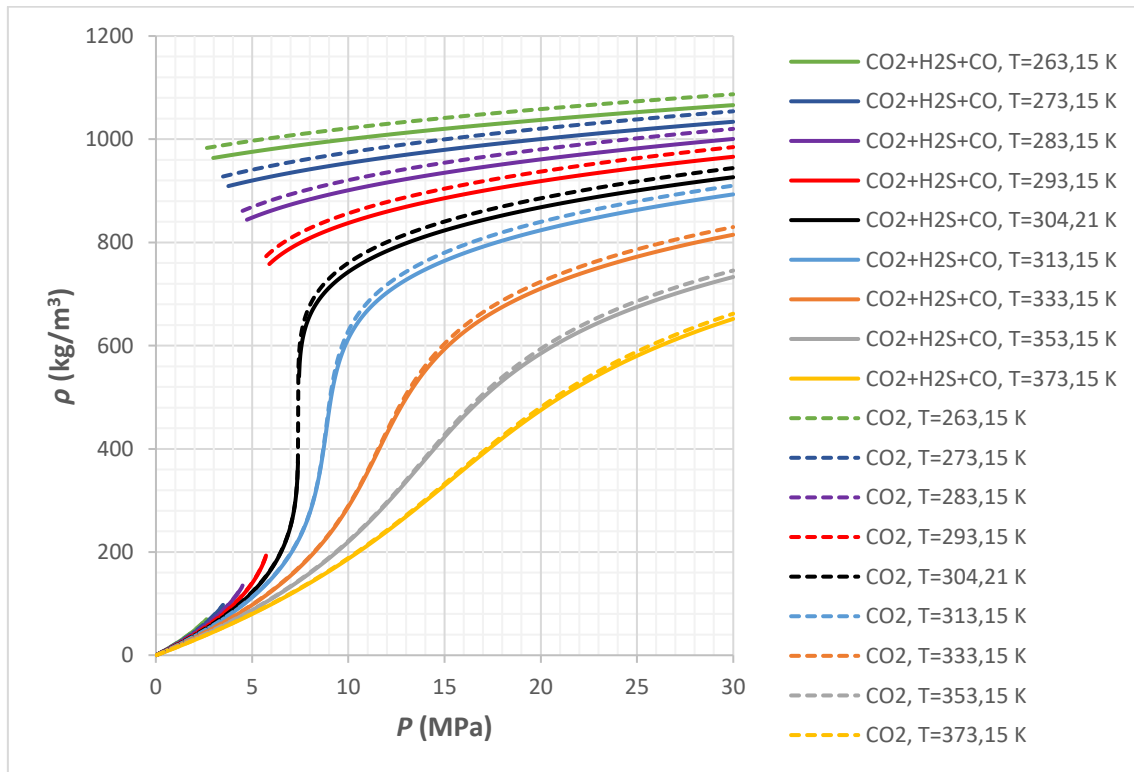


Figura 1. Densidad, ρ , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para el CO_2 puro y para el sistema CO_2 + H_2S + CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

Para evaluar el efecto de las impurezas H₂S y CO en la densidad del fluido con respecto al CO₂ puro, se representa $\Delta\rho = \rho_{\text{mezcla}} - \rho_{\text{CO}_2}$ para las tres mezclas frente a la presión a todas las temperaturas de trabajo. Dichas representaciones se recogen en la Figura A.3 del Anexo II. Se deduce que la presencia simultánea de H₂S y CO provoca una disminución de la densidad del fluido con respecto al CO₂ puro ($\Delta\rho < 0$) en todo el rango de presión y temperatura estudiado, siendo menor dicha disminución a medida que T aumenta. Se observa el mismo comportamiento ($\Delta\rho < 0$) para el sistema CO₂+CO en todo el rango de P y T estudiado, con una disminución más acusada a 304,21 K y 313,15 K cerca del punto crítico de la mezcla ($T_c = 304,45$ K; $P_c = 7,55$ MPa), y para el sistema CO₂+H₂S a $T < 304,21$ K y $P > P_{\text{burbuja}}$ y a $T \geq 304,21$ K y presiones altas, con una disminución de densidad de mayor magnitud que la observada con CO. Sin embargo, la presencia por separado de H₂S en la corriente de CO₂ provoca un aumento de la densidad del fluido ($\Delta\rho > 0$) en determinados intervalos de P y T , siendo más notable a 304,21 K y $5,42 \text{ MPa} \leq P \leq 7,9 \text{ MPa}$ y a 313,15 K y $6,1 \text{ MPa} \leq P \leq 10,08 \text{ MPa}$, cerca del punto crítico de la mezcla CO₂+H₂S ($T_c = 304,55$ K; $P_c = 7,35$ MPa).

En la Figura 2 se representan las isothermas P - η - T a las temperaturas y presiones de trabajo para el CO₂ puro y para el sistema CO₂+H₂S+CO. Representaciones análogas se muestran en las Figuras A.4 y A.5 del Anexo II para el CO₂ puro y la mezcla binaria CO₂+H₂S y para el CO₂ puro y la mezcla binaria CO₂+CO, respectivamente. Se observa un aumento de la viscosidad con la presión a todas las temperaturas, de manera análoga a lo observado con la densidad. Sin embargo, la viscosidad presenta dos comportamientos distintos al variar la temperatura según la presión a la que se encuentre el fluido. En el tramo anterior al ELV de las isothermas subcríticas (fase vapor) o al punto de inflexión de la curva de las isothermas supercríticas (presiones bajas), la viscosidad aumenta con la temperatura. Por el contrario, en el tramo posterior al ELV (fase densa) o al punto de inflexión de la curva (presiones altas), la viscosidad disminuye con la temperatura. Asimismo, se observa que tanto la presencia conjunta de las impurezas H₂S y CO como de cada una de ellas por separado provoca una disminución de la viscosidad de la mezcla ternaria y de las binarias con respecto al CO₂ puro, que se hace menor a medida que T aumenta. Además, dicha disminución es mayor para la mezcla ternaria ya que se suman los efectos de ambas impurezas. Únicamente, la mezcla binaria con H₂S presenta valores de viscosidad ligeramente superiores a los del CO₂ puro a 304,21 K y 313,15 K en las proximidades del punto crítico de la mezcla.

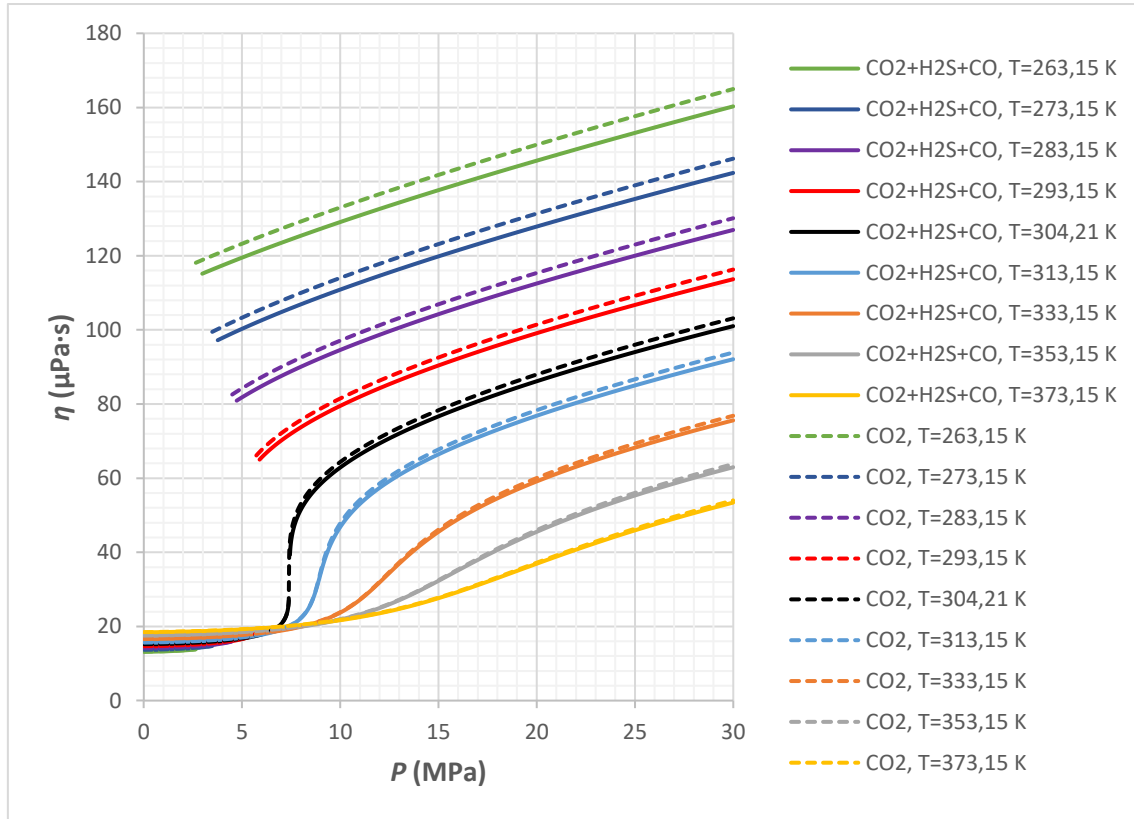


Figura 2. Viscosidad, η , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para el CO_2 puro y para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

En la Tabla 4 se muestran las presiones de rocío y de burbuja, así como las densidades de las fases líquida y vapor en el equilibrio para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ a las temperaturas subcríticas. Asimismo, en las Tablas A.4 y A.5 del Anexo I se recogen los valores de dichas propiedades para las mezclas binarias $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ y CO_2+CO respectivamente. Para todas las mezclas se observa que $P_{\text{rocío}}$, P_{burbuja} y ρ_V aumentan con la temperatura, mientras que ρ_L disminuye. La influencia de las impurezas H_2S y CO en el valor de la presión de burbuja se comenta más adelante en el estudio de las condiciones óptimas de transporte. Con respecto a la presión de rocío, se observa que la presencia de H_2S disminuye su valor con respecto al de la presión de saturación del CO_2 puro, mientras que la presencia de CO lo aumenta. La presencia conjunta de H_2S y CO hace que la presión de rocío de la mezcla ternaria sea ligeramente menor que la del CO_2 puro y la de CO_2+CO y ligeramente mayor que la de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$.

Tabla 4. Límites del equilibrio líquido-vapor ($P_{\text{rocío}}$, P_{burbuja} , ρ_L y ρ_V) a cada temperatura, T , para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

T (K)	$P_{\text{rocío}}$ (MPa)	P_{burbuja} (MPa)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)
263,15	2,6282	2,9770	963,43	69,799
273,15	3,4580	3,7635	908,96	95,624
283,15	4,4686	4,7278	843,95	132,14
293,15	5,6918	5,8937	758,24	189,27
304,21	7,3806	7,4398	544,42	369,58

Las envolventes de fases de las mezclas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ y CO_2+CO , así como la línea de saturación del CO_2 puro, se muestran en la Figura 3. En la Tabla 5 se incluye el punto crítico de los cuatro sistemas estudiados, siendo la temperatura crítica de las tres mezclas superior a la del CO_2 puro.

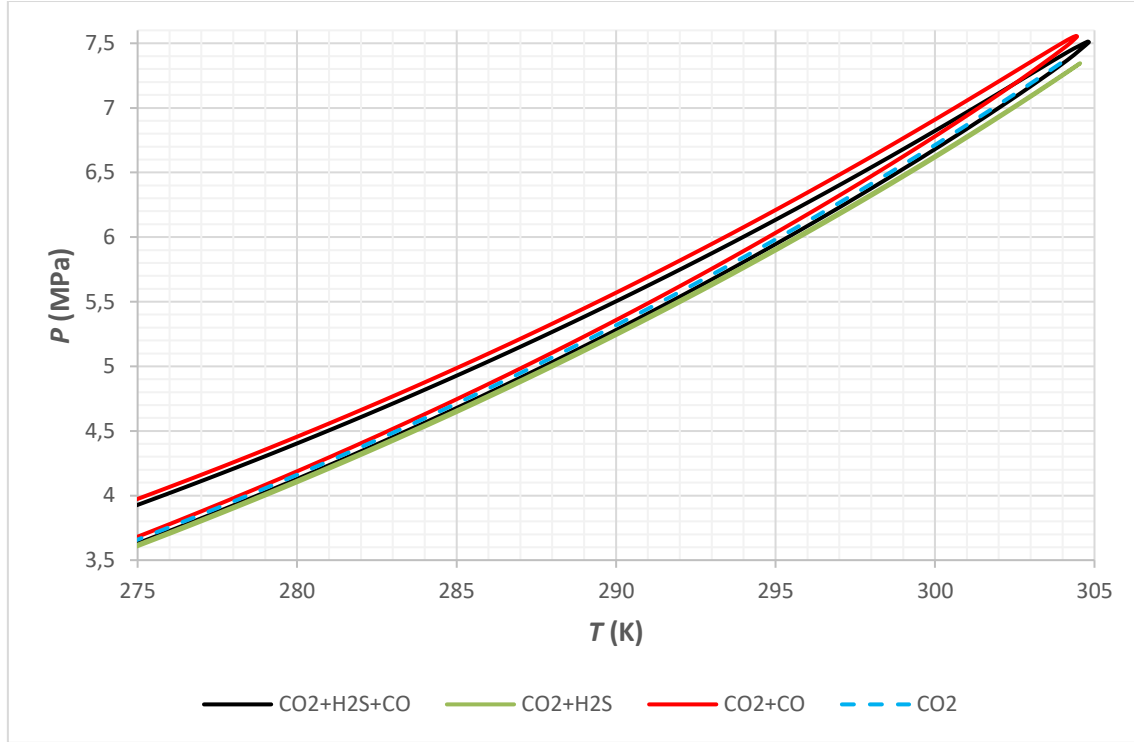


Figura 3. Presión de saturación para el CO_2 puro y envolventes de fases para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

Tabla 5. Punto crítico (T_c , P_c y ρ_c) del CO_2 puro y de los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

	CO_2	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$	CO_2+CO
T_c (K)	304,13	304,82	304,55	304,45
P_c (MPa)	7,3773	7,5070	7,3452	7,5503
ρ_c (kg/m ³)	467,60	445,83	454,99	452,28

4. DISCUSIÓN: INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

A continuación, se estudia el impacto de la presencia simultánea y por separado de H₂S y CO como impurezas en la corriente de CO₂ antropogénico en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS. Para ello, se calcularon varios parámetros técnicos asociados con esas etapas de la tecnología utilizando los resultados obtenidos en el apartado anterior, para los tres sistemas estudiados en este trabajo (CO₂+H₂S+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$, CO₂+H₂S con $x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y CO₂+CO con $x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), en las condiciones operacionales (T y P) CCS. El análisis de estos parámetros es esencial para el correcto diseño, construcción y operación de las redes de tuberías de transporte del CO₂ antropogénico y de los equipos de inyección del mismo, así como para su almacenamiento geológico subterráneo a largo plazo de manera fiable y segura.¹⁸

4.1. TRANSPORTE POR CEODUCTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

Como ya se ha visto, la presencia de impurezas en la corriente de CO₂, incluso en pequeñas proporciones, puede modificar algunas de las propiedades del fluido a transportar, tales como el equilibrio de fases, su densidad y viscosidad, que deben considerarse en el diseño y operación de la red de tuberías.¹⁹ Los parámetros de transporte evaluados fueron la presión operacional mínima, $P_{\text{mínima}}$; la caída de presión, $P(L)$, y de densidad, $\rho(L)$, a lo largo de la tubería; y su diámetro interno, D . Las ecuaciones empleadas para el cálculo de estos parámetros, así como de otros intermedios, se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6. Ecuaciones empleadas para el cálculo de los parámetros relativos al diseño de la etapa de transporte.¹⁹

Parámetro	Ecuación	Símbolos
Número de Reynolds, Re	$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{4m}{\eta \pi D}$	ρ : densidad del fluido (kg/m ³)
Factor de fricción de Darcy-Weisbach, f	$f = \frac{1,325}{\left[\ln \left(\frac{e}{3,7D} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^2}$	η : viscosidad del fluido (Pa·s) v : velocidad del fluido (m/s)
Caída de presión por metro, $\frac{\Delta P}{L}$ (Pa/m)	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho \pi^2 D^5}$	m : flujo másico (kg/s) e : factor de rugosidad (m)

Diámetro interno de la tubería, D (m)	$D = \left(\frac{4m}{v\pi\rho} \right)^{1/2}$ $D = \left[\frac{8fm^2}{\rho\pi^2 \left(\frac{\Delta P}{L} \right)} \right]^{1/5}$	
---	---	--

Se calcularon los parámetros técnicos de transporte para el CO₂ puro, la mezcla ternaria y las dos binarias, que se compararon entre sí, a 263,15; 273,15; 283,15; 293,15 y 304,21 K y a presiones comprendidas entre la presión de burbuja de cada sistema y 20 MPa. Se han escogido estos rangos de T y P ya que incluyen las condiciones de interés para el transporte del CO₂ antropogénico por ceoducto.^{5,13}

Para ello se utilizaron los valores de densidad y viscosidad calculados con la EoS GERG-2008¹⁵ mediante el programa REFPROP 9.1¹⁴ para los cuatro sistemas estudiados. En las Figuras A.6, A.7, A.8 y A.9 del Anexo II se recogen los ajustes polinómicos de los datos de densidad y viscosidad del CO₂ puro y de las mezclas, en función de la presión y para cada temperatura, que fueron necesarios para el cálculo de la caída de presión y de densidad.

4.1.1. Presión operacional mínima, $P_{\text{mínima}}$

La alternativa más apropiada para el transporte del CO₂ por tubería es en fase densa ($T < T_c$; $P > P_c$) o supercrítica ($T > T_c$; $P > P_c$).²⁰ El CO₂ en fase supercrítica reúne las condiciones óptimas para su transporte a grandes distancias ya que presenta la viscosidad de un gas y la densidad de un líquido.⁶ No obstante, mantener el CO₂ en fase supercrítica encarece el proceso ya que es necesario mantener la temperatura permanentemente por encima de la crítica.⁶ Como consecuencia, se opta mayoritariamente por transportar el CO₂ en fase densa.⁶ En cualquier caso, es importante evitar la formación de doble fase (líquido-vapor) ya que la presencia de fase vapor en el ceoducto disminuye la eficiencia del transporte, además de causar daños en las tuberías, bombas y compresores.²⁰ Para evitar estos problemas es conveniente que la presión operacional mínima sea mayor que la presión de burbuja,²⁰ cuyo valor se verá afectado por el tipo de impurezas que acompañen a la corriente de CO₂.

Para el transporte del CO₂ puro a 283,15 K, una temperatura típica de transporte por tubería, la fase vapor aparece a una presión de saturación de 4,50 MPa. Si la corriente contiene CO ($x_{\text{CO}} = 0,004$), el vapor aparecerá a una presión de burbuja de 4,78 MPa y coexistirá con el líquido hasta una presión de rocío de 4,53 MPa. Sin embargo, si el fluido contiene H₂S ($x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) la región bifásica queda comprendida entre 4,45 y 4,44 MPa. Con este ejemplo se muestra cómo la presencia y el tipo de impurezas que acompañan al CO₂ antropogénico pueden modificar de manera significativa la localización de la región bifásica, es decir, el ELV.

Como se observa en la Tabla 7, la presencia de la impureza condensable H_2S disminuye el valor de la presión de burbuja con respecto a la presión de saturación del CO_2 puro, mientras que la presencia de la impureza no condensable CO la aumenta, y además en mayor medida. En la mezcla binaria con H_2S la disminución es del 1,12% a 283,15 K y aumenta al incrementar la temperatura, y en la mezcla binaria con CO el aumento es del 6,26% a 283,15 K y disminuye con la temperatura. Como consecuencia, aunque el H_2S contrarresta en parte el efecto del CO , no llega a compensarlo y se produce un aumento de la presión de burbuja de la mezcla ternaria, lo que tiene un efecto negativo en el transporte ya que requiere el uso de presiones operacionales mínimas más altas que con el CO_2 puro.

Tabla 7. $P_{\text{saturación}}$ para el CO_2 puro y P_{burbuja} para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$) a cada temperatura, T .

	CO_2	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$	CO_2+CO
T (K)	$P_{\text{saturación}}$ (MPa)	P_{burbuja} (MPa)	P_{burbuja} (MPa)	P_{burbuja} (MPa)
263,15	2,6486	2,9770	2,6223	3,0133
273,15	3,4850	3,7635	3,4482	3,8077
283,15	4,5019	4,7278	4,4514	4,7839
293,15	5,7283	5,8937	5,6600	5,9661
304,21	$T_{\text{crítica}}$	7,4398	7,2906	7,5336

4.1.2. Caída de presión a lo largo de la tubería, $P(L)$

La presión de la corriente de CO_2 a transportar cae gradualmente a lo largo de la tubería debido a la fricción del fluido con las paredes de ésta. Esta pérdida de presión depende de varios factores, tales como el diámetro y la longitud de la tubería, el flujo másico y la densidad del fluido, aumentando con la disminución del diámetro y las distancias más largas.²¹ Para el cálculo de este parámetro se ha considerado una tubería con un diámetro interno $D = 0,508$ m y un flujo másico $m = 317,1$ kg/s, además de una presión inicial $P_{\text{in}} = 20$ MPa y un factor de rugosidad $e = 4,6 \cdot 10^{-5}$ m.^{21,22}

A 283,15 K y a una distancia de 300 km, la caída de presión es de 20 a 10,82 MPa (45,9%) y de 20 a 10,72 MPa (46,4%), para las mezclas binarias con CO y H_2S respectivamente. Cuando el fluido es CO_2 puro la caída es de 20 a 10,87 MPa (45,6%). En la mezcla ternaria se adicionan los efectos de ambas impurezas, dando lugar a una mayor pérdida de presión que la encontrada para el CO_2 puro y para las mezclas binarias (de 20 a 10,68 MPa, 46,6%). En la Figura A.10 del Anexo II se representa la caída de presión a lo largo de la tubería para el CO_2 puro y la mezcla ternaria a varias temperaturas de transporte, y en la Figura A.11 se muestra una representación análoga donde se incluyen además las mezclas binarias. Asimismo, en la Figura 4 se muestra una ampliación de esta última. Al aumentar la temperatura, más rápida es la caída de

presión (mayor pendiente en las gráficas), ya que los valores de densidad y viscosidad son más pequeños.

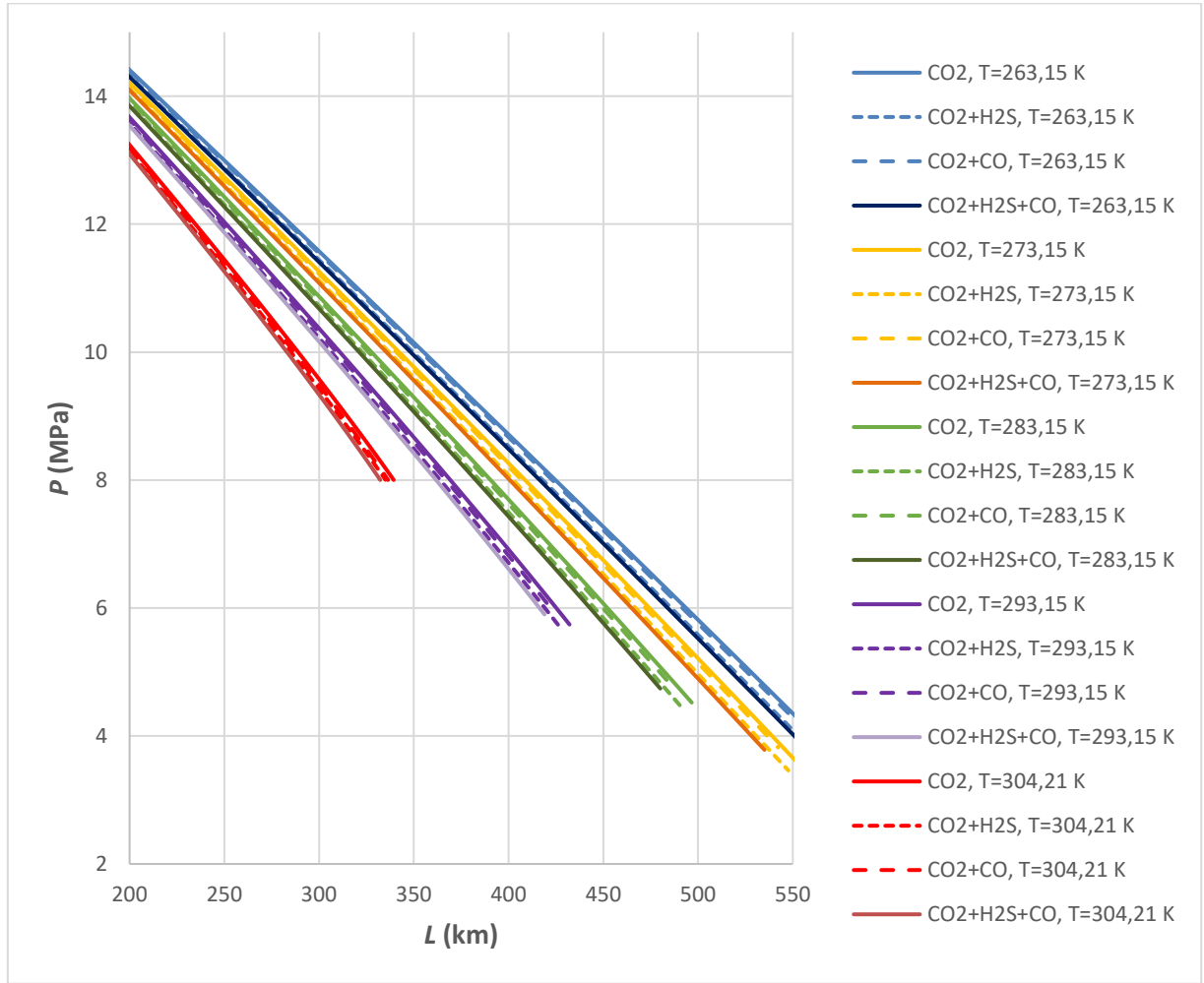


Figura 4. Caída de presión, P , a lo largo de la tubería, L , a cada temperatura, T , para el CO_2 puro y para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

Una caída de presión más rápida, como ocurre en las mezclas estudiadas en este trabajo, dificulta la operación de transporte ya que hace necesario aumentar el número de estaciones de bombeo intermedias, a menores distancias recorridas, para mantener las condiciones de presión adecuadas. Este comportamiento es característico de corrientes con impurezas no condensables, como el CO , aunque para el H_2S se obtiene el mismo efecto, a pesar de que se trata de una impureza condensable.

4.1.3. Caída de densidad a lo largo de la tubería, $\rho(L)$

La caída de presión trae consigo una caída de densidad, ya que una disminución de la presión provoca un descenso de los valores de densidad. De modo que, a partir de los valores de presión obtenidos en el apartado anterior, se ha calculado la caída de

densidad a lo largo de la tubería para cada temperatura y cada mezcla (Figura 5). A 283,15 K y a una distancia de 300 km, la caída de densidad es de 976,1 a 921,6 kg/m³ (5,58%), de 965,2 a 912,0 kg/m³ (5,51%) y de 961,0 a 906,4 kg/m³ (5,68%), para las mezclas binarias con CO, con H₂S y la ternaria respectivamente. Cuando el fluido es CO₂ puro la caída es de 980,5 a 927,4 kg/m³ (5,42%). De modo que la caída de densidad aumenta con la presencia de CO y/o H₂S. Así, para una distancia dada, la presencia simultánea de CO y H₂S provoca una mayor disminución de la densidad del fluido (con respecto al CO₂ puro y en las condiciones de transporte estudiadas) que la presencia de dichas impurezas por separado, siendo mayor la disminución causada por el H₂S que por el CO. Por otra parte, al aumentar la temperatura, más rápida es la caída de densidad, de manera análoga a lo observado con la caída de presión, discutida en el apartado anterior. Como ya se ha comentado, una caída de presión y densidad más rápida influye negativamente en el transporte ya que obliga a realizar operaciones de represurización a distancias más cortas.

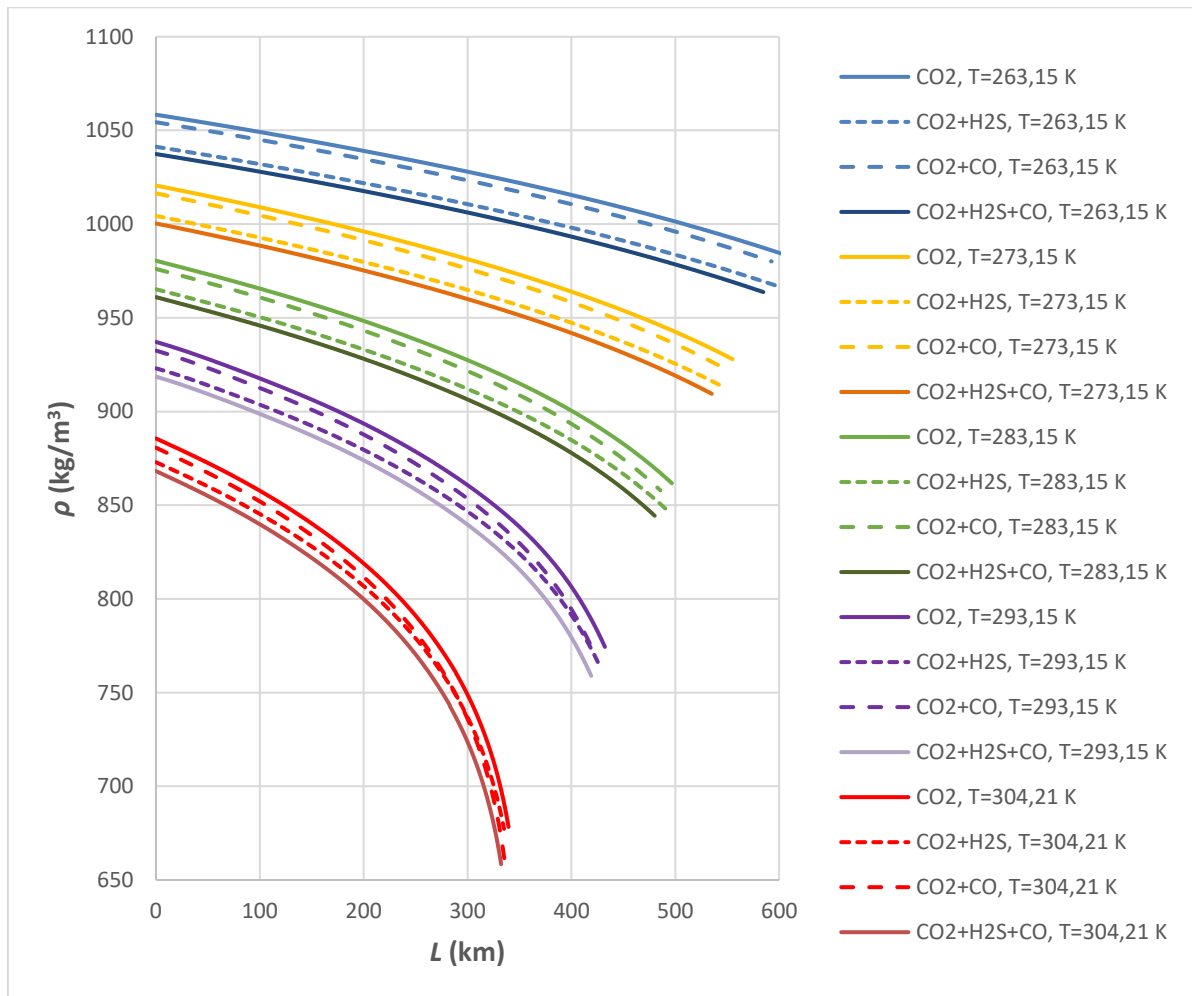


Figura 5. Caída de densidad, ρ , a lo largo de la tubería, L , a cada temperatura, T , para el CO₂ puro y para los sistemas CO₂+H₂S+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), CO₂+H₂S ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO₂+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

4.1.4. Diámetro interno de la tubería, D

En este trabajo, los diámetros internos se calcularon iterativamente a tres presiones distintas 9, 14 y 20 MPa y para un rango de flujo másico que varía de 310 a 324 kg/s (intervalo centrado en el valor utilizado en los apartados anteriores, $m = 317,1$ kg/s).²² Se tomó una caída de presión por metro de 31,56 Pa/m, que es el valor promedio de todos los sistemas y condiciones (T y P) estudiados, y el factor de rugosidad utilizado en los dos apartados anteriores.

En la Figura 6 se representa el diámetro interno de la tubería frente al flujo másico para los tres sistemas estudiados y para el CO₂ puro, a una presión de 14 MPa y a varias temperaturas de transporte. Representaciones análogas se muestran en las Figuras A.12 y A.13 del Anexo II a 9 y 20 MPa respectivamente. En la Figura 6 se observa que el diámetro interno necesario para transportar un fluido con un flujo másico determinado a unas dadas T y P , es mayor para las mezclas binarias y la ternaria que para el CO₂ puro, debido a la disminución de densidad causada por las impurezas en las condiciones de transporte estudiadas. Por ejemplo, a 14 MPa, 283,15 K y un flujo másico de 317 kg/s, el diámetro interno necesario aumenta 0,5, 1,5 y 2 mm para la mezcla binaria con CO, con H₂S y la ternaria respectivamente, con respecto al diámetro requerido para el CO₂ puro. Es decir, la presencia de CO y/o H₂S provoca la disminución de los flujos másicos en el transporte por ceoducto con respecto al CO₂ puro, para un diámetro dado. Además, al aumentar la temperatura, mayor es el diámetro requerido.

Tal y como se observa en las Figuras 6, A.12, A.13 y A.14, para una temperatura dada, a medida que aumenta la presión, menor es el diámetro interno necesario, ya que se produce un aumento de la densidad con la presión.

En resumen, el flujo de masa transportado para un diámetro dado es menor a medida que la presión decrece y la temperatura aumenta, así como por la presencia simultánea o por separado de CO y H₂S.

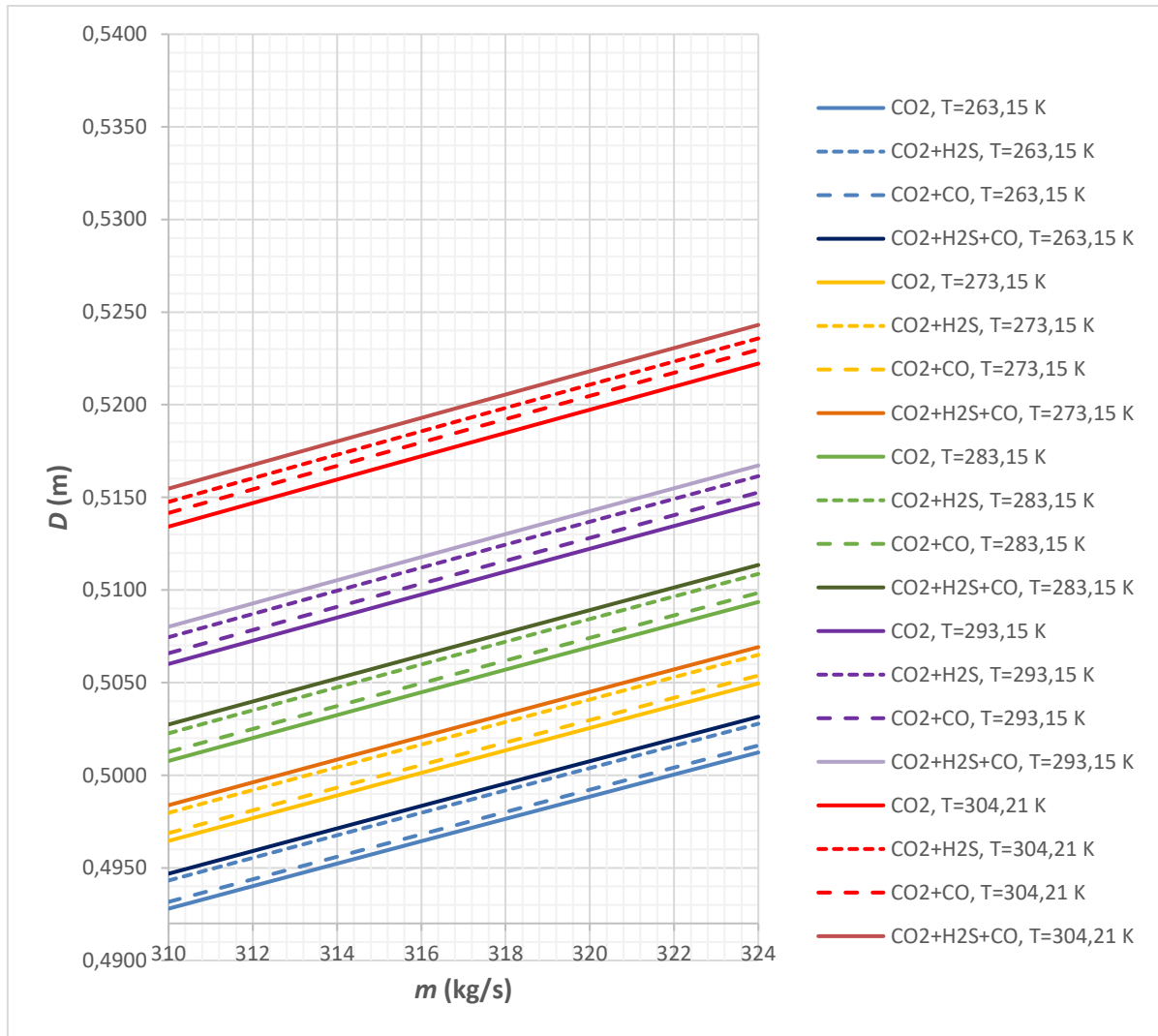


Figura 6. Diámetro interno de la tubería, D , frente al flujo másico, m , a 14 MPa y a cada temperatura, T , para el CO_2 puro y para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

4.2. INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO_2 ANTROPOGÉNICO

La presencia de impurezas en la corriente de CO_2 puede tener efectos negativos en las etapas de inyección y almacenamiento del mismo. Los parámetros seleccionados para evaluar su influencia, que se recogen en la Tabla 8, son la capacidad de almacenamiento, M ; la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos, v ; y el flujo de permeación durante la inyección, \dot{M} .¹⁰ Para poder comparar con respecto a la corriente pura de CO_2 , se calcularon los parámetros normalizados, X/X_0 , donde X es el valor de la propiedad para la mezcla estudiada y X_0 para el CO_2 puro.¹⁰

Tabla 8. Ecuaciones de los parámetros empleados para evaluar la influencia de las impurezas H₂S y CO en las etapas de inyección y almacenamiento del CO₂ antropogénico.¹⁰

Parámetro	Ecuación	Símbolos
Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0	$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$	m_i/m_0 : relación de la masa de impureza, i, con respecto a la masa de CO ₂ puro en la mezcla
Velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0	$\frac{v}{v_0} = \frac{F/(\rho\eta)}{F_0/(\rho_0\eta_0)} = \frac{(\rho_{\text{salmuera}} - \rho)(\rho_0\eta_0)}{(\rho_{\text{salmuera}} - \rho_0)(\rho\eta)}$	ρ : densidad de la mezcla ρ_0 : densidad del CO ₂ puro η : viscosidad de la mezcla η_0 : viscosidad del CO ₂ puro F : fuerza de flotabilidad de la mezcla
Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{M}{M_0} \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right) = \frac{\rho \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$	F_0 : fuerza de flotabilidad del CO ₂ puro ρ_{salmuera} : densidad de la salmuera

El cálculo de los parámetros técnicos de inyección y almacenamiento se llevó a cabo para la mezcla ternaria y las dos binarias a 304,21; 313,15; 333,15; 353,15 y 373,15 K y a presiones comprendidas entre 7 y 30 MPa. Se han escogido estos rangos de T y P ya que incluyen las condiciones de interés para el almacenamiento subterráneo del CO₂ antropogénico.^{10,13,23}

Para esta evaluación se utilizaron los valores de densidad y viscosidad calculados con la EoS GERG-2008¹⁵ mediante el programa REFPROP 9.1¹⁴ para el CO₂ puro y las mezclas CO₂+H₂S+CO, CO₂+H₂S y CO₂+CO. Los valores de ρ_{salmuera} empleados se indican más adelante en el texto.

A continuación, se discuten los parámetros calculados para las tres mezclas en dichas condiciones y, además, se comparan los resultados obtenidos para la mezcla ternaria y las dos binarias a 313,15 K y 333,15 K ya que a estas temperaturas el efecto de las impurezas es más notable, sobre todo a 313,15 K, por su proximidad a la T_c de las mezclas.

4.2.1. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0

La capacidad de almacenamiento hace referencia a la cantidad de fluido que puede albergar un determinado depósito,⁸ la cual se puede ver afectada por la presencia de impurezas que provocan cambios en la densidad del fluido con respecto al CO₂ puro. Para las impurezas que tengan una temperatura crítica más alta que la del CO₂ puro se observará un máximo en la isoterma M/M_0 - P de la mezcla de CO₂ correspondiente.¹⁰ Esto ocurre cuando se trata de impurezas condensables que hacen más denso el fluido.

Por el contrario, los mínimos son causados por impurezas no condensables.¹⁰ Este comportamiento se puede observar en las Figuras A.15 y A.16 del Anexo II en las que se representan las isothermas M/M_0 - P a las temperaturas de almacenamiento estudiadas para las dos mezclas binarias $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ y CO_2+CO respectivamente. El sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ presenta máximos debido a la presencia de la impureza condensable H_2S , mientras que el sistema CO_2+CO presenta mínimos por la impureza no condensable CO . No obstante, para la mezcla binaria con H_2S , los valores de $M/M_0 > 1$ se obtienen sólo a 304,21 K y $7 \text{ MPa} < P < 7,5 \text{ MPa}$ y a 313,15 K y $8,1 \text{ MPa} < P < 9,2 \text{ MPa}$. Para la mezcla binaria con CO , los valores de este parámetro son inferiores a 1 en todo el rango de P y T estudiado. Además, se puede observar que conforme aumenta la presión ($P > 15 \text{ MPa}$) el H_2S afecta a la cantidad de CO_2 antropogénico que puede albergar un depósito de manera más negativa que el CO .

En la Figura 7 se muestran las isothermas M/M_0 - P a 313,15 K y 333,15 K para las dos mezclas binarias y la ternaria. A 313,15 K la capacidad de almacenamiento para la mezcla binaria con H_2S aumenta un 3,5% con respecto al CO_2 puro en el máximo (a 8,78 MPa), para la mezcla binaria con CO disminuye un 7,4% en el mínimo (a 8,96 MPa) y para la mezcla ternaria disminuye un 5,4% en el mínimo (a 9,36 MPa). A pesar de que la fracción molar de CO es menor que la de H_2S , el efecto negativo del CO es más acusado, predominando en la mezcla ternaria frente al efecto positivo del H_2S a T y P próximas a los valores críticos del sistema.

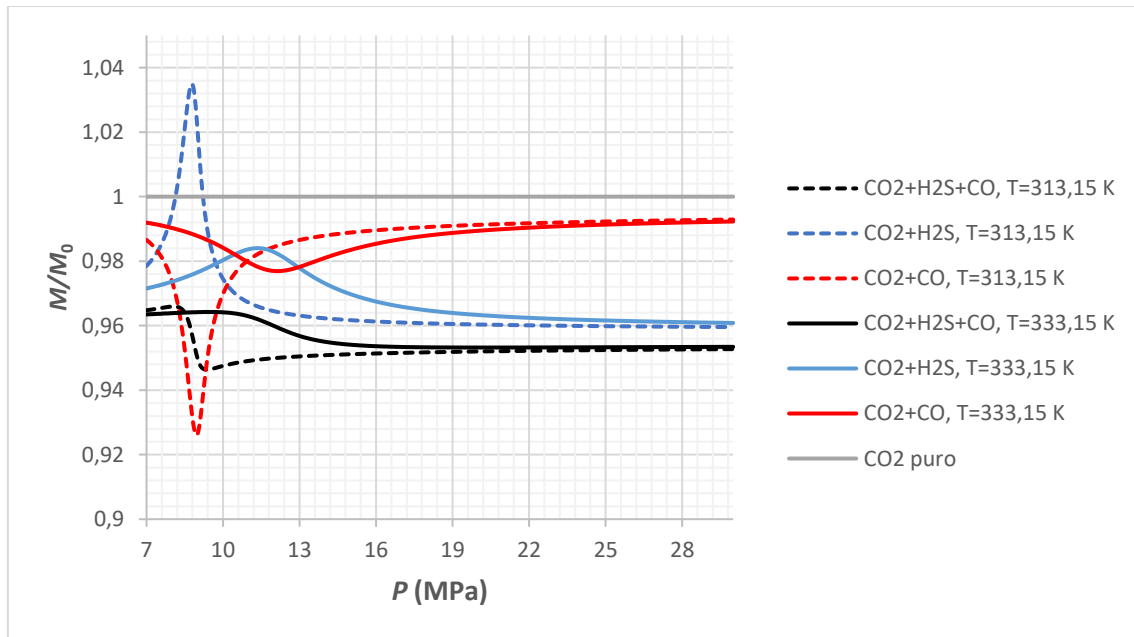


Figura 7. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , frente a la presión, P , a 313,15 K y 333,15 K, para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

Tal y como se muestra en la Figura 8, la presencia conjunta de ambas impurezas conduce a una caída en la capacidad de almacenamiento ya que, para todas las temperaturas representadas, M/M_0 es menor que la unidad. En el caso del CO_2 puro

(efecto de impureza cero) la relación es igual a la unidad. Además, se observa que, al aumentar la temperatura, el mínimo se desplaza a presiones más altas y la magnitud del mismo disminuye. De modo que, en este caso, la inyección a niveles más profundos permite aumentar la eficiencia del almacenamiento.

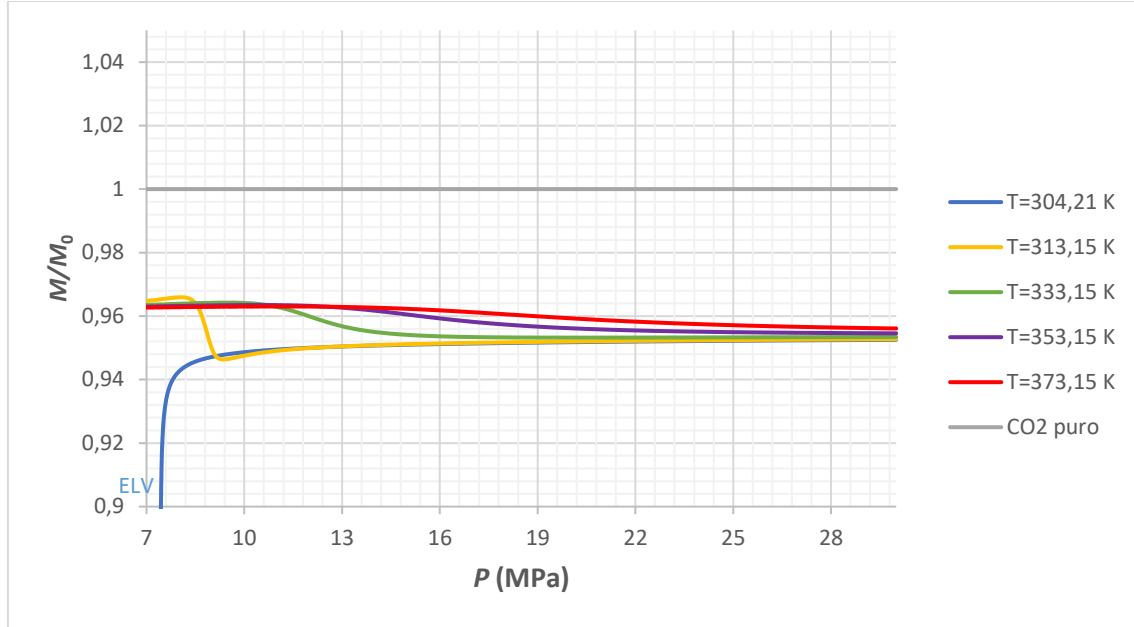


Figura 8. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

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

Si el reservorio es un acuífero salino, el fluido almacenado tiende a ascender con una fuerza de flotabilidad, F , que depende de la diferencia entre su densidad y la densidad de la salmuera,¹⁰ siendo F/F_0 la fuerza de flotabilidad normalizada con respecto al parámetro correspondiente al CO_2 puro. De modo que, cuanto mayor sea la diferencia entre las densidades de la mezcla y del CO_2 puro, mayor será el cambio en la flotabilidad. La presencia de impurezas no condensables aumentará la flotabilidad de la pluma de CO_2 debido a su menor densidad, así como la velocidad ascensional de la misma, v . El parámetro normalizado v/v_0 es directamente proporcional a F/F_0 , ρ_0/ρ y η_0/η , tal y como se muestra en la ecuación de la tabla 8. Para su estudio se toman como referencia dos salmueras, una diluida de densidad 1025 kg/m^3 y otra concentrada de densidad 1250 kg/m^3 .²⁴

En la Figura 9 se representa v/v_0-P a $313,15 \text{ K}$ y $333,15 \text{ K}$ para las dos mezclas binarias y la ternaria y para una salmuera diluida. A $313,15 \text{ K}$ la velocidad ascensional de la pluma para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ se reduce un $15,9\%$ con respecto al CO_2 puro en el mínimo (a $8,84 \text{ MPa}$), mientras que para el sistema CO_2+CO aumenta un $23,5\%$ en el máximo (a $9,04 \text{ MPa}$). En las Figuras A.17 y A.18 del Anexo II se muestra el mismo tipo de representación para las dos mezclas binarias a todas las temperaturas de

almacenamiento estudiadas. Cabe destacar el comportamiento del sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ que presenta un mínimo pronunciado a 313,15 K y 8,84 MPa, mientras que a partir de 10 MPa y conforme aumenta la presión, la velocidad ascensional de la pluma tiende a aumentar hasta llegar a un 14% de incremento con respecto al CO_2 puro a 313,15 K y 30 MPa. Esto se traduce en que a presiones próximas a la crítica la presencia de H_2S mejora la retención del fluido y la seguridad del almacenamiento, mientras que a presiones superiores tiene lugar el efecto contrario.

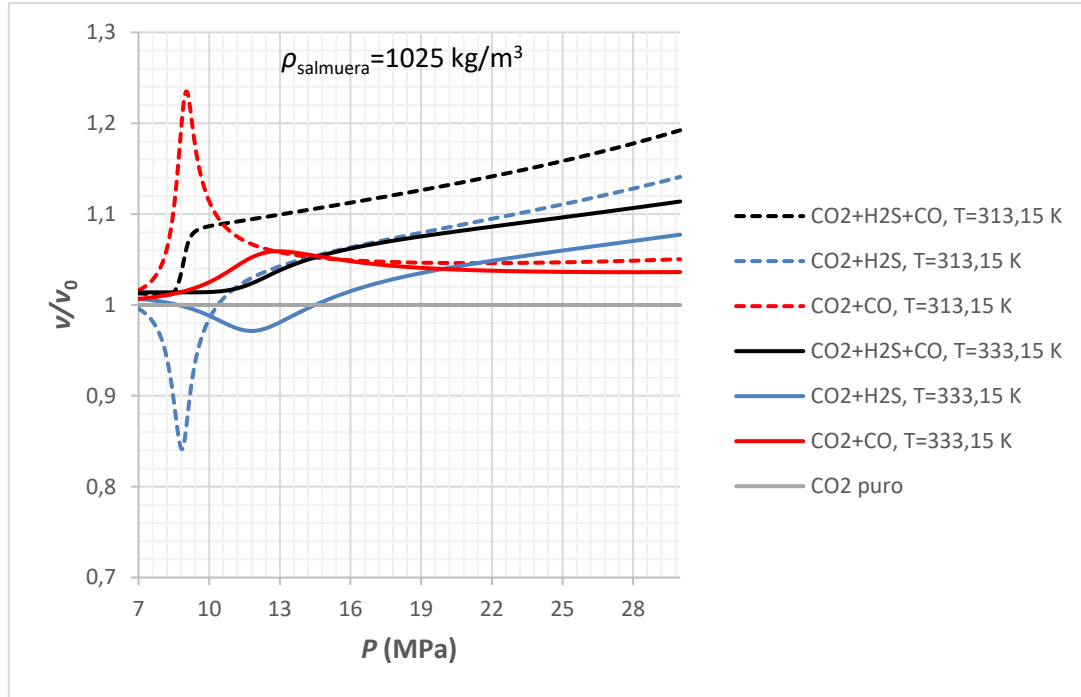


Figura 9. Velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0 , frente a la presión, P , a 313,15 K y 333,15 K, para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$) con $\rho_{\text{salmuera}} = 1025 \text{ kg/m}^3$.

La presencia conjunta de H_2S y CO (Figuras 9 y 10) conduce a un incremento en la velocidad ascensional de la pluma ($v/v_0 > 1$ en todo el rango de P y T estudiado). Predomina así el efecto del CO a presiones correspondientes a almacenamientos superficiales (presiones más bajas) y conforme aumenta la presión se vuelve a observar la tendencia ascendente de v/v_0 observada para la mezcla $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$. Para la salmuera concentrada (Figura 10b) este efecto del H_2S encontrado a presiones correspondientes a almacenamientos profundos no es tan marcado, ya que un incremento en la densidad de la salmuera reduce tanto F/F_0 como v/v_0 . Al aumentar la temperatura también disminuye la magnitud de estos efectos. En consecuencia, la presencia conjunta de ambas impurezas disminuye la interacción del fluido con la salmuera y el atrapamiento por disolución, ya que cuanto más rápido migre el fluido, menor cantidad de CO_2 se disolverá en el agua de formación. Estos efectos, que empeoran la seguridad del almacenamiento, se ven reducidos al aumentar la temperatura y la densidad de la salmuera.

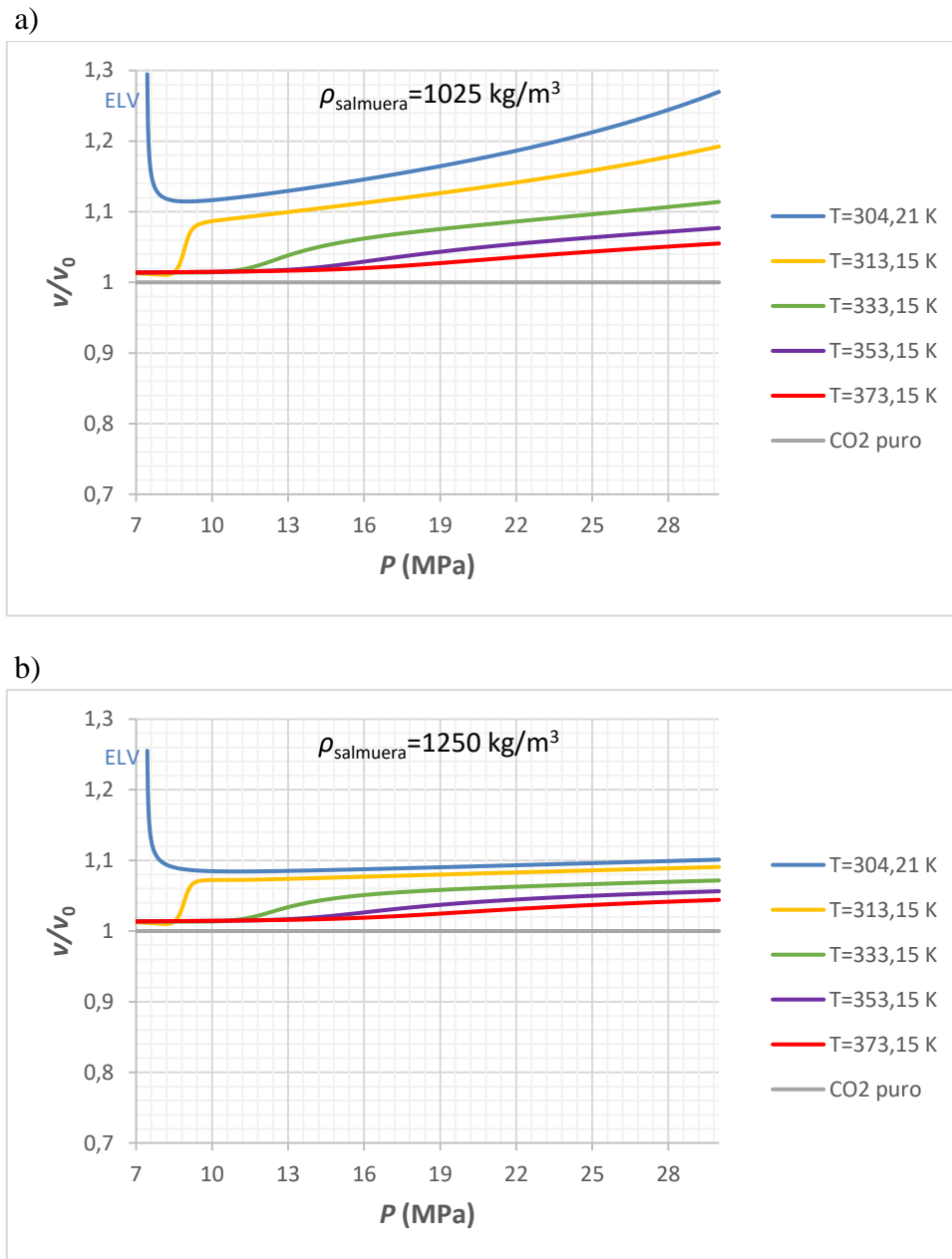


Figura 10. Velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$) con:
a) $\rho_{\text{salmuera}} = 1025 \text{ kg/m}^3$ y b) $\rho_{\text{salmuera}} = 1250 \text{ kg/m}^3$.

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

El flujo de permeación normalizado es una medida de la inyektividad relativa de la mezcla,¹⁰ que depende de los valores de densidad y viscosidad de la misma y, que, por tanto, se ven alterados por la presencia de impurezas y por las condiciones de presión y temperatura. \dot{M}/\dot{M}_0 es directamente proporcional a ρ/ρ_0 y η_0/η , tal y como se muestra en la ecuación de la Tabla 8. En función de los valores relativos de ρ/ρ_0 y η_0/η se pueden observar máximos y mínimos en la representación.

En la Figura 11 se representa \dot{M}/\dot{M}_0 - P a 313,15 K y 333,15 K para las dos mezclas binarias y la ternaria. En las Figuras A.19 y A.20 del Anexo II se muestra el mismo tipo de representación para las dos mezclas binarias a todas las temperaturas de almacenamiento. Para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ el flujo de permeación normalizado es inferior a la unidad en todo el rango de presión y temperatura estudiado, siendo en las proximidades del punto crítico de la mezcla donde se observan las mayores variaciones. A 313,15 K y 9,22 MPa se observa un mínimo que supone una reducción del flujo de permeación con respecto al CO_2 puro del 4%. Además, en las condiciones estudiadas, el H_2S provoca una mayor disminución del flujo de permeación con respecto al CO_2 puro que el CO. El sistema CO_2+CO muestra valores de $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$ a 304,21 K y 313,15 K en algunos intervalos de presión, mientras que para el resto de temperaturas es inferior a la unidad en todo el rango. Además, por encima de un determinado valor umbral de presión, \dot{M}/\dot{M}_0 tiende a la unidad, es decir, la inyectividad de la mezcla binaria con CO puede alcanzar el nivel del CO_2 puro.

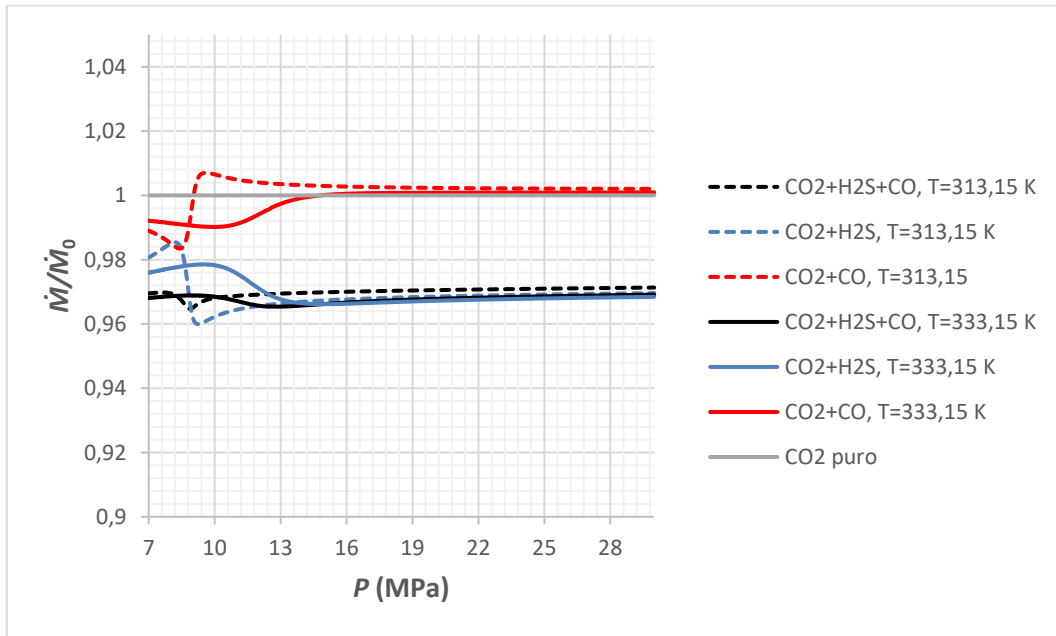


Figura 11. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, P , a 313,15 K y 333,15 K, para los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

La presencia simultánea de H_2S y CO (Figura 12) tiene un efecto negativo sobre este parámetro, lo que se traduce en una disminución de la inyectividad del fluido y de la penetración del mismo en los poros de la roca. \dot{M}/\dot{M}_0 se reduce como consecuencia de la menor densidad de la mezcla ternaria con respecto al CO_2 puro, siendo inferior a 1 en todo el rango de presión y temperatura estudiado.

Al comparar las Figuras 8 y 12 para la mezcla $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$, se puede observar que la reducción de \dot{M}/\dot{M}_0 con respecto al CO_2 puro es un poco menor que la de M/M_0 para los mismos valores de P y T . De modo que, dado que \dot{M}/\dot{M}_0 es el producto de M/M_0 por η_0/η , la viscosidad de la mezcla ternaria favorece su flujo de permeación ya que $\eta_0/\eta > 1$.

bajo las condiciones estudiadas. No obstante, como ya se ha comentado, \dot{M}/\dot{M}_0 sigue siendo inferior a la unidad en todo el rango de P y T estudiado para la mezcla ternaria, lo que significa que el efecto favorecedor de la viscosidad de la mezcla ternaria sobre el flujo de permeación ($\eta_0/\eta > 1$) no llega a compensar el efecto negativo de la densidad de dicha mezcla sobre el mismo ($\rho/\rho_0 < 1$).

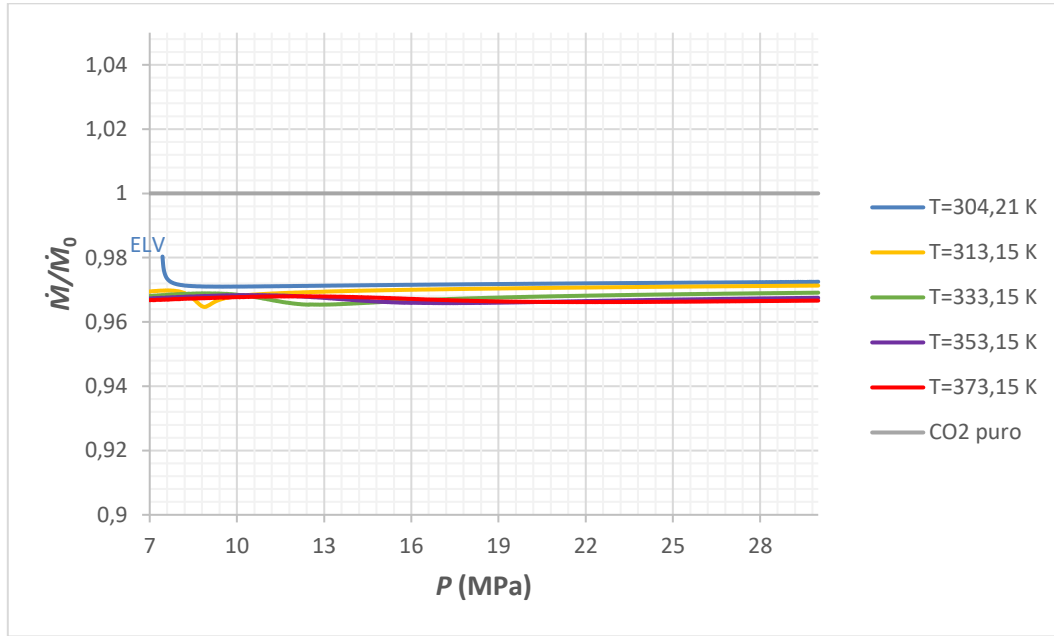


Figura 12. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para el sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha evaluado la influencia de las impurezas H_2S y CO en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del proceso CCS para estudiar la viabilidad de la co-captura del CO_2 con dichas impurezas. Para ello, se calcularon valores de densidad, viscosidad y equilibrio líquido-vapor para el CO_2 puro y los sistemas $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CO}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,962$, $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$), $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,966$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,034$) y CO_2+CO ($x_{\text{CO}_2} = 0,996$ y $x_{\text{CO}} = 0,004$) con composiciones características de los procesos de captura de pre-combustión sin desulfuración, en las condiciones operacionales (T y P) CCS, utilizando la ecuación de estado GERG-2008.¹⁵ A partir de estos valores, se calcularon varios parámetros técnicos asociados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS, necesarios para el correcto diseño y la adecuada operación de sus instalaciones.

Los parámetros técnicos de transporte evaluados fueron: la presión operacional mínima, la caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería, y su diámetro interno. Los resultados obtenidos reflejan que la presencia conjunta de H_2S y CO dificulta el transporte ya que dichas impurezas provocan una caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería más rápida que la observada con el CO_2 puro, lo que obliga a realizar

operaciones de represurización a distancias más cortas. Además, en comparación con el CO₂ puro, aumentan la presión operacional mínima y el diámetro interno de la tubería necesario para transportar un flujo másico dado. Las impurezas por separado también dificultan el transporte provocando los mismos efectos negativos sobre dichos parámetros. Únicamente, la presencia de H₂S en la mezcla binaria reduce la presión operacional mínima ya que disminuye la presión de burbuja de la mezcla con respecto al CO₂ puro, permitiendo operar a presiones inferiores. No obstante, el H₂S influye negativamente sobre el resto de parámetros de transporte evaluados, siendo más problemático que el CO en las composiciones estudiadas en este trabajo. Por otra parte, un aumento de la temperatura y una disminución de la presión resulta desfavorable para el transporte ya que, al aumentar la temperatura, más rápida es la caída de presión y de densidad y, al aumentar la temperatura y disminuir la presión, menor es el flujo másico transportado para un diámetro dado.

Para las etapas de inyección y almacenamiento se calcularon los siguientes parámetros normalizados (relativos a una corriente de CO₂ puro): la capacidad de almacenamiento, la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos y el flujo de permeación durante la inyección. De los resultados obtenidos se puede concluir que la presencia conjunta de H₂S y CO conduce a (i) una disminución de la capacidad de almacenamiento, (ii) un aumento de la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos y (iii) una disminución del flujo de permeación, con respecto al CO₂ puro en todo el rango de presión y temperatura estudiado. Dichos efectos se traducen en (i) la necesidad de depósitos con una mayor capacidad de almacenamiento o un mayor número de depósitos para confinar la misma masa de fluido; (ii) una disminución de las interacciones que permiten que el CO₂ quede atrapado dentro del área de almacenamiento y, por tanto, un mayor riesgo de fugas en los acuíferos salinos; y (iii) una disminución de la inyectividad del fluido y de la penetración del mismo en la matriz de la roca. En cuanto a las impurezas por separado, el H₂S tiene una influencia positiva sobre estos parámetros a P y T bajas (almacenamientos superficiales), mientras que a P y T superiores (almacenamientos profundos) tiene lugar el efecto contrario. La impureza CO tiene una influencia negativa sobre dichos parámetros en todo el rango de P y T estudiado que, en la mezcla ternaria, supera la presencia beneficiosa del H₂S a presiones correspondientes a almacenamientos superficiales. Sin embargo, la influencia negativa del H₂S es mayor que la del CO a presiones correspondientes a almacenamientos profundos.

En conclusión, las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS se ven desfavorecidas por la presencia de H₂S y CO en la corriente de CO₂ antropogénico en las condiciones estudiadas en este trabajo. Por tanto, la co-captura del CO₂ con dichas impurezas (CO₂/H₂S/CO, CO₂/H₂S o CO₂/CO) no es una alternativa viable ya que disminuyen la eficacia del transporte y la seguridad del almacenamiento, aumentando el coste total del proceso CCS.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) IEA (International Energy Agency). CO₂ Emissions from Fuel Combustion - Highlights. **2015**.
- (2) Global CCS Institute, 2019. The Global Status of CCS: 2019. Australia.
- (3) Facilities - Global CCS Institute <https://co2re.co/FacilityData> (accessed Jun 28, 2020).
- (4) *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Captura de CO₂: Tecnologías Para Una Captación a Gran Escala*, 1ª edición.; 2014.
- (5) Reference Cases and Guidelines for Technology Concepts, Vattenfall A/S Report No.: 55431, Issue No. 4. *ENCAP-WP1.1 Deliv. D1.1.1 D1.1.2* **2008**.
- (6) *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Transporte de CO₂: Estado Del Arte, Alternativas y Retos*, 1ª edición.; 2013.
- (7) Understanding CCS - Global CCS Institute <https://www.globalccsinstitute.com/why-ccs/what-is-ccs/> (accessed Jun 28, 2020).
- (8) *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Almacenamiento de CO₂: Tecnologías, Oportunidades y Expectativas*, 1ª edición.; 2012.
- (9) Wang, J.; Ryan, D.; Anthony, E. J.; Wildgust, N.; Aiken, T. Effects of Impurities on CO₂ Transport, Injection and Storage. *Energy Procedia* **2011**, 4, 3071–3078. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.219>.
- (10) Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Blanco, S. T.; Fernández, J. Influence of SO₂ on CO₂ Storage for CCS Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ Co-Capture. *Appl. Energy* **2017**, 206 (March), 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>.
- (11) Olajire, A. A. CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications - A Review. *Energy* **2010**, 35 (6), 2610–2628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>.
- (12) Global CCS Institute 2012, The Global Status of CCS: 2012, Canberra, Australia.
- (13) 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. *Appl. Energy* **2011**, 88 (11), 3567–3579. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.052>.
- (14) Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1. **2013**.
- (15) Kunz, O.; Wagner, W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57 (11), 3032–3091. <https://doi.org/10.1021/je300655b>.
- (16) Kunz, O.; Klimeck, R.; Wagner, W.; Jaeschke, M. The GERG-2004 Wide-Range

Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures; GERG TM15; Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag, Dusseldorf. **2007**.

- (17) Nazeri, M.; Chapoy, A.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Tohidi, B. Densities and Derived Thermophysical Properties of the 0.9505 CO₂ + 0.0495 H₂S Mixture from 273 K to 353 K and Pressures up to 41 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 423, 156–171. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.04.024>.
- (18) Blanco, S. T.; Rivas, C.; Bravo, R.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Discussion of the Influence of CO and CH₄ in CO₂ Transport, Injection, and Storage for CCS Technology. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (18), 10984–10992. <https://doi.org/10.1021/es502306k>.
- (19) Rivas, C.; Blanco, S. T.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Influence of Methane and Carbon Monoxide in the Volumetric Behaviour of the Anthropogenic CO₂: Experimental Data and Modelling in the Critical Region. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, 18, 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.019>.
- (20) Knoope, M. M. J.; Ramírez, A.; Faaij, A. P. C. A State-of-the-Art Review of Techno-Economic Models Predicting the Costs of CO₂ Pipeline Transport. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, 16, 241–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.005>.
- (21) 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**. <https://doi.org/10.2790/30861>.
- (22) Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Fernández, J.; Blanco, S. T. Influence of SO₂ on CO₂ Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ Cocapture. *Energy Fuels* **2018**, 32, 8641–8657.
- (23) Bachu, S. Screening and Ranking of Sedimentary Basins for Sequestration of CO₂ in Geological Media in Response to Climate Change. *Environ. Geol.* **2003**, 44 (3), 277–289. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9>.
- (24) Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry. Deep-Basin Brines I: Density, TDS, and Chloride. **2006**, 1–2.