



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 H₂S y O₂

Capture, transport and storage of anthropogenic CO₂ (CCS) for greenhouse gases reduction:
influence of H₂S and O₂ as impurities

Autor

Óscar Morala Rodríguez

Directora

Sofía Teresa Blanco Ariño

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias
Curso 2021/2022

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 TECNOLOGÍA CCS.....	1
1.1.1 Captura de CO ₂	1
1.1.2 Transporte de CO ₂	1
1.1.3 Inyección y almacenamiento de CO ₂	2
1.2 DESARROLLO Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA CCS.....	2
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.....	3
3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS.....	4
3.1 METODOLOGÍA.....	4
3.2 RESULTADOS.....	6
4. INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO.....	9
4.1 TRANSPORTE DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO POR TUBERÍA EN LA TECNOLOGÍA CCS.....	9
4.1.1 Presión operacional mínima, $p_{\text{mínima}}$	10
4.1.2 Variación de la presión y la densidad con la distancia, ΔpL y $\Delta\rho(L)$	10
4.1.3 Diámetro interno de la tubería, D	15
4.2 INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO EN LA TECNOLOGÍA CCS.....	16
4.2.1 Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0	17
4.2.2 Velocidad ascensional de la pluma normalizada en acuíferos salinos profundos, v/v_0	18
4.2.3 Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0	20
5. CONCLUSIONES.....	22
6. BIBLIOGRAFÍA.....	24

RESUMEN

La tecnología CCS (Carbon Capture and Storage) consiste en la captura, transporte (normalmente por tubería) e inyección y almacenamiento en reservorios geológicos (pozos de petróleo agotados, etc.) del CO₂ producido en las actividades industriales. Es una de las opciones más importantes para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera y luchar contra el cambio climático: para 2050, está previsto almacenar más de 5 gigatoneladas por año a nivel global. El CO₂ que se maneja no es CO₂ puro, sino que contiene distintos tipos y cantidades de impurezas en función del proceso industrial del que procede y de los mecanismos de captura y purificación posterior. Las impurezas afectan de forma importante a las propiedades del fluido, propiedades que es necesario conocer para diseñar y operar las instalaciones CCS de forma idónea. Se utilizarán Ecuaciones de Estado (EoS) para calcular propiedades químico-físicas del CO₂ puro y de un sistema CO₂ + H₂S + O₂ con composición de interés para la tecnología CCS. Este cálculo se realizará en intervalos de presión y temperatura que incluyen los de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS ($T = 263\text{-}373\text{ K}$; $p = 0,02\text{-}30\text{ MPa}$).

A partir de los valores obtenidos, se calcularán diferentes parámetros técnicos y se determinará cómo influye la presencia conjunta y por separado de O₂ y H₂S en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del proceso CCS: diseño del ceoducto (presión mínima de operación, caídas de presión y densidad y diámetro de tubería), proceso de inyección (flujo de permeación) y comportamiento del fluido en el reservorio de almacenamiento (capacidad de almacenamiento y velocidad ascensional de la pluma). No se han tenido en cuenta las diferencias de reactividad en el fluido por la presencia de las impurezas estudiadas.

ABSTRACT

CCS technology consists of the capture, transport (usually by pipeline) and injection and storage in geological reservoirs of the CO₂ produced in industrial activities. It is one of the most important options to reduce the CO₂ emissions into the atmosphere and to mitigate the climate change: for 2050, it is planned to store more than 5 gigatons per year in the world. Managed CO₂ is not pure CO₂, it contains different types of impurities due to its industrial process source and the capture mechanisms and purification. The impurities affect importantly the properties of the fluid, properties which is necessary to know in order to correctly design and operate the CCS facilities. Equations of State (EoS) will be used to calculate the physicochemical properties of pure CO₂ and of a CO₂ + H₂S + O₂ system with compositions of interest for CCS technology. The calculation will be performed under conditions of temperature and pressure that include those of the transport, injection and storage processes ($T = 263\text{-}273\text{ K}$; $p = 0,02\text{-}30\text{ MPa}$).

From these data, we will calculate several technical parameters and we will determine how the presence of O₂ and H₂S (together or separately) affects in the steps of transport, injection and storage in the CCS process: design of the pipeline (minimum operational pressure, pressure and density drops and pipeline diameter), injection process (permeation flux) and behaviour of the fluid in the storage reservoir (storage capacity and rising velocity). The differences on reactivity due to the presence of the studied impurities have not been considered in this work.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos a los que la sociedad contemporánea debe hacer frente es el calentamiento global por la intensificación del efecto invernadero. Éste fenómeno se ve agravado por la emisión a la atmósfera de gases provenientes de diferentes actividades humanas, los llamados gases de efecto invernadero, de los cuáles el CO₂ es el más importante: supuso el 65% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero en 2010, más de 30 gigatoneladas (como comparativa el segundo en importancia fue el N₂O con un 16%).¹ Es por esto que el desarrollo de una tecnología capaz de evitar las emisiones de CO₂ a la atmósfera es de vital importancia si queremos frenar el cambio climático, es aquí donde entra la tecnología CCS (Carbon Capture and Storage).

1.1 TECNOLOGÍA CCS

La tecnología CCS (en español CAC, Captura y Almacenamiento de CO₂) consiste en atrapar el CO₂ producido en diferentes actividades industriales o de producción de energía antes de que éste se emita a la atmósfera. El destino de este CO₂ será su almacenamiento. La tecnología CCS consta de 3 etapas: captura de CO₂, transporte e inyección y almacenamiento.

1.1.1 Captura de CO₂

La captura del CO₂ es el primer paso y tiene sentido realizarla sobre grandes focos de emisión de este gas. Debido a que en pocos procesos el CO₂ va a ser el único gas que se libere, todos los sistemas cuentan con un proceso de separación de gases (aunque en ocasiones es posible e incluso ventajoso capturar el CO₂ junto con algunos otros gases). Los principales sistemas de captura de CO₂ son: post-combustión, cuyo objetivo es separar el CO₂ de un gas de combustión, su principal inconveniente es lo diluido que está el CO₂ en la corriente; pre-combustión, el combustible se transforma en una mezcla gaseosa de H₂ y CO₂ (el H₂ puede ser separado y utilizado como combustible), los pasos de conversión del combustible son algo complejos por lo que no es un sistema mayoritario en las centrales de producción eléctrica, pero sí en la industria química para producir H₂ y NH₃; y la oxicomustión que consiste en la combustión del combustible en presencia de oxígeno puro en lugar de aire, lo que incrementa la concentración de CO₂ en la corriente de salida y facilita su separación. El principal inconveniente de la oxicomustión es el gasto necesario para la obtención de oxígeno puro. También se puede capturar el CO₂ en procesos industriales (producción de cemento, siderurgias, refinerías, utilización de biomasa o procesamiento del gas natural) en los que la estrategia de captura dependerá del proceso.²

1.1.2 Transporte de CO₂

Los ceoductos son preferibles para el transporte de grandes cantidades a distancias de hasta 1000 km, para cantidades más largas en ultramar se pueden emplear buques.³ El CO₂ se somete a una compresión desde la presión de salida del separador hasta la presión adecuada para su transporte y se reducirá también su temperatura al rango adecuado⁴: lo más conveniente desde

un punto de vista técnico-económico es transportarlo en fase densa (estado líquido o estado supercrítico)⁴ y las condiciones necesarias para que así sea dependerán de la presencia o no de impurezas (naturaleza de las impurezas y concentración). En cuanto a la presencia de impurezas, generalmente se requiere que la corriente tenga un bajo contenido en agua para evitar la formación de hidratos (CO₂, H₂S y CH₄ pueden formar hidratos en presencia de agua) y la corrosión de las tuberías (comportamiento ácido de gases como el CO₂, SO₂ o el H₂S), limitar la presencia de componentes tóxicos en caso de fuga y la presencia de partículas y componentes que se acumulen en las tuberías.⁴ Otros aspectos a tener en cuenta en el diseño de infraestructuras de transporte son la necesidad de estaciones de recompresión para compensar la pérdida de carga, estaciones de protección catódica para proteger las tuberías frente a la oxidación y sistemas que permitan medir el caudal, el volumen y otros parámetros.

1.1.3 Inyección y almacenamiento de CO₂

Existen las opciones de almacenar el CO₂ en el océano (consiste en depositar el CO₂ a altas presiones en los fondos marinos con el fin de que la propia presión de la lámina de agua mantenga el CO₂ confinado, el principal inconveniente es la variación que esto supondría sobre el pH del medio marino y su efecto sobre las especies marinas), por carbonatación mineral (el CO₂ disuelto en agua genera una solución ácida y reacciona con los silicatos, fijando parte del CO₂ presente permanentemente en forma de carbonatos) o en depósitos geológicos (consiste en la inyección de CO₂ antropogénico en determinadas formaciones geológicas del subsuelo: acuíferos salinos profundos, yacimientos de gas y petróleo agotados y capas de carbón).⁵ La inyección de CO₂ en pozos de petróleo o gas agotados es una de las posibles técnicas existentes para la recuperación mejorada de petróleo: explotación de pozos de petróleo de baja productividad. El gas se inyecta en el yacimiento y se expande empujando al petróleo hacia el pozo de extracción, además el CO₂ puede disolverse en el petróleo disminuyendo su densidad y viscosidad y mejorando su tasa de flujo.⁶ Esta técnica se probó por primera vez en 1972 en Texas y hoy existen 114 proyectos de EOR (Enhanced Oil Recovery) mediante inyección de CO₂ en EEUU que en conjunto producen más de 280.000 barriles de petróleo al día.⁷ El almacenamiento geológico es el método más estudiado y detallado de los existentes.⁵ También existe la posibilidad de aprovechar el CO₂ atrapado y obtener un rendimiento económico, pero estos procesos quedan fuera de la tecnología CCS.

1.2 DESARROLLO Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA CCS

A fecha de 2020 la tecnología contaba ya con más de 45 años de experiencia y 18 plantas operando a escala comercial.⁸ Norte América se mantiene como la región con mayor desarrollo de esta tecnología, desde 2020 se han anunciado más de 40 nuevas redes y proyectos CCS y una dotación por parte del gobierno de los Estados Unidos de más de 6 mil millones de dólares para investigación.⁹ La Unión Europea se ha propuesto reducir para 2030 sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 55% respecto de los niveles de 1990 y esto, junto con el objetivo de neutralidad climática para 2050 (no emitir a la atmósfera más gases de efecto invernadero de los que se puedan retirar), ha supuesto un incentivo para el desarrollo de la tecnología CCS: existen actualmente 35 proyectos en desarrollo.⁹ En España es destacable que

la captura de CO₂ no goza de respaldo político y presenta una estrategia menos ambiciosa en este aspecto, a pesar de que la capacidad potencial de almacenamiento de CO₂ del país es suficiente para alojar la totalidad de sus emisiones actuales por más de 100 años.⁸ En la Tabla 1 se recogen algunos ejemplos de instalaciones CCS en activo.

Tabla 1. Ejemplos de algunas instalaciones CCS operativas.⁹

Planta	País	Proceso industrial	Capacidad de captura anual (Mtpa CO₂)	Almacenamiento
Century Plant	EEUU	Procesado de gas natural	5	Recuperación mejorada de petróleo
Qatar LNG CCS	Qatar	Procesado de gas natural	2,2	Almacenamiento geológico
Quest	Canadá	Producción de Hidrógeno	1,2	Almacenamiento geológico
Sleipner CO ₂ Storage	Noruega	Procesado de gas natural	1	Almacenamiento geológico

En resumen, la tecnología CCS es una herramienta fundamental para afrontar el cambio climático y su desarrollo y puesta en práctica es de gran interés.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

La presencia de impurezas en la corriente gaseosa produce variaciones en las propiedades químico-físicas del fluido y, por tanto, en los parámetros de transporte, inyección y almacenamiento. Por ello, es importante estudiar el efecto que producen las impurezas en función de su naturaleza y concentración.

En este trabajo se estudia el efecto de O₂ y H₂S como impurezas del CO₂ antropogénico. Para el O₂ el valor de concentración a estudiar es del 3% en volumen y para el H₂S, del 1,5% en volumen. Se ha optado por trabajar con mezclas con una composición en H₂S del 1,5% en volumen ya que la fuente más común de efluentes gaseosos que contienen CO₂ y H₂S son las centrales de gasificación de carbón y en éstas la concentración del H₂S es improbable que supere el 1,5% en volumen.¹⁰ En el caso del oxígeno, el valor se ha adoptado teniendo en cuenta que lo recomendable para la fase de transporte es que la corriente contenga una concentración de O₂ inferior al 4% en volumen.⁴ Estas son concentraciones que corresponden a CO₂ antropogénico antes de los procesos de purificación mencionados en el apartado 1.1.1, el objetivo del trabajo es, por tanto, evaluar la viabilidad del transporte y el almacenamiento del CO₂ sin purificar, evitando así los altos costes de esa etapa, así como la emisión de un gas tóxico y contaminante como el H₂S, además del CO₂, a la atmósfera.

Se calcularon las propiedades densidad, ρ , viscosidad, η , y el equilibrio líquido vapor (presión de rocío, $p_{\text{rocío}}$, presión de burbuja, p_{burbuja} , y densidad de las fases líquido y vapor en el

equilibrio, ρ_L y ρ_V) del CO₂ puro, de la mezcla ternaria ($x_{CO_2}=0,955$, $x_{O_2}=0,03$ y $x_{H_2S}=0,015$) y de las mezclas binarias con las mismas concentraciones de impurezas que la ternaria (CO₂ + O₂ con $x_{CO_2}=0,97$ y $x_{O_2}=0,03$ y CO₂ + H₂S con $x_{CO_2}=0,985$ y $x_{H_2S}=0,015$) para condiciones de presión entre 0,02 MPa y 30,00 MPa de 0,02 en 0,02 MPa y para las temperaturas de 263,15, 273,15, 283,15, 293,15, 313,15, 333,15, 353,15 y 373,15 K (siendo las 5 primeras correspondientes al transporte del CO₂ antropogénico por ceoducto y las 4 últimas al almacenamiento geológico)⁴⁻⁶. También se calcularon los valores de presión crítica, p_c , temperatura crítica, T_c , y densidad crítica, ρ_c , de los 4 sistemas. Los cálculos de las propiedades de los sistemas se realizaron con el programa REFPROP 10.0¹¹ utilizando la ecuación de estado, EoS, GERG-2008¹², basada en la EoS GERG-2004¹³, para las mezclas y la EoS de Span y Wagner¹⁴ para el CO₂ puro. Se calcularon los parámetros técnicos de transporte y almacenamiento con la ayuda de Excel con los resultados obtenidos previamente. Por último, se evaluó el efecto conjunto de las impurezas H₂S + O₂ y de cada una de ellas por separado.

3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS

Como ya se ha comentado, la presencia de impurezas hace variar las propiedades con respecto a una corriente pura de CO₂, por lo tanto, el conocimiento de esas variaciones es imprescindible a la hora de diseñar y operar una instalación CCS.

3.1 METODOLOGÍA

La primera parte del trabajo es la obtención de las propiedades de los sistemas. Se consideran 4 sistemas: CO₂ puro, CO₂ + O₂ + H₂S o mezcla ternaria ($x_{CO_2}=0,955$, $x_{O_2}=0,03$ y $x_{H_2S}=0,015$), CO₂ + O₂ ($x_{CO_2}=0,97$ y $x_{O_2}=0,03$) y CO₂ + H₂S ($x_{CO_2}=0,985$ y $x_{H_2S}=0,015$). Para los 4 sistemas se calcularon las propiedades densidad, viscosidad y el equilibrio líquido vapor a los valores de presión y temperatura previamente indicados⁴⁻⁶.

Estas propiedades se calcularon mediante el programa REFPROP 10.0¹¹ (para el cálculo de las propiedades del CO₂ se ha empleado la versión 9.0, aunque esto no afecta a los resultados). REFPROP es un programa informático, distribuido a través del programa Standard Reference Data del NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología), que proporciona propiedades termofísicas de fluidos puros y mezclas dentro de un amplio rango de condiciones, incluyendo fases gaseosas, líquidas y supercríticas.¹⁵ REFPROP permite elegir la composición de la mezcla a estudiar, las propiedades que se desean obtener y la ecuación mediante la cual se van a calcular esas propiedades. Para el cálculo de las propiedades del CO₂ puro se empleó la ecuación fundamental en la forma de la energía libre de Helmholtz de Span y Wagner¹⁴, para el resto de sistemas, la EoS GERG-2008¹², basada en la EoS GERG-2004¹³. La ecuación GERG-2004 fue desarrollada en el año 2004 por la Universidad Ruhr de Bochum con el apoyo de otras instituciones con el objetivo de superar las limitaciones y debilidades de las ecuaciones de estado que se empleaban anteriormente en la industria del gas natural para las operaciones de procesado, transporte y almacenamiento.¹³ La EoS GERG-2004 permite calcular propiedades térmicas y calóricas para el gas natural y otras mezclas compuestas por 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.¹³ La GERG-2004 se basa en una aproximación multi-fluido explícita en la energía libre de Helmholtz reducida.¹³

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}), \quad (1)$$

donde α^o representa las propiedades de la mezcla gas-ideal a una densidad, ρ , temperatura, T , y composición, \bar{x} , dadas y α^r es la parte residual de la energía de Helmholtz reducida de la mezcla, donde δ es la densidad reducida de la mezcla y τ la inversa de la temperatura reducida de la mezcla.¹² Todas las propiedades termodinámicas de una mezcla se pueden derivar de la ec. (1) utilizando las combinaciones apropiadas de la parte gas-ideal de la mezcla $\alpha^o(\rho, T, \bar{x})$ y de la parte residual $\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$ de la energía de libre de Helmholtz adimensional y sus respectivas derivadas.¹²

La ecuación de estado GERG-2008 es una versión expandida de la anterior, que incluye 3 nuevos componentes (ahora un total de 21 componentes para las posibles mezclas), entre ellos el sulfuro de hidrógeno.¹² La EoS GERG-2008 cubre las fases líquida y gas, la región supercrítica y el equilibrio de estados líquido y vapor para mezclas de estos componentes.¹² El rango de condiciones validado es desde 60 hasta 700 K y hasta 70 MPa.¹²

Antes de proceder a realizar los cálculos de nuestros sistemas es necesario comprobar que la ecuación que se va a emplear, EoS GERG-2008¹², es adecuada para los sistemas a estudiar. Para ello se recurre a la literatura¹⁶⁻²⁰, buscando estudios en los que las propiedades de este trabajo, X , se hayan determinado experimentalmente, X_{exp} , y con la ecuación, $X_{EoS\ GERG-2008}$, y evaluamos su desviación relativa media, $MRD_X(\%)$, siendo N el número de puntos experimentales

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

En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores de MRD_ρ para los 2 sistemas binarios recogidos de diversos estudios y se detallan las condiciones en las que se han llevado a cabo dichos estudios.

Tabla 2. $MRD_\rho(\%)$ para algunas mezclas $CO_2 + O_2$, así como las condiciones en que se han llevado a cabo los estudios.¹⁶⁻¹⁹

x_{O_2}	Número de puntos experimentales	Rango estudiado		$MRD_\rho / \%$
		T / K	p / MPa	
0,050321	45	275-375	0,5-8	0,29
0,099856	47	260-375	0,5-9	0,69
0,060700	96	303-383	1-20	1,4
0,044200	12	273-293	1-7	2,4
0,050000	26	323-423	8-40	1,3

Tabla 3. MRD_ρ (%) para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, con $x_{\text{CO}_2} = 0,9505$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0495$, para valores de $T = 273$ y 353 K y de $p = 0,1-41$ MPa.²⁰

Fase	Número de puntos experimentales	MRD_ρ / %
Gas	115	1,0
Líquida	222	1,0
Supercrítica	119	1,3
Total	456	1,1

En la literatura consultada²⁰ se estudiaron varias EoS para la mezcla $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ y entre ellas la EoS GERG-2008¹² fue la que mejor reprodujo los resultados experimentales.

Para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$, no se han encontrado estudios similares ni datos experimentales en la bibliografía.

De los resultados anteriores podemos deducir que la ecuación GERG-2008¹² describe bien ambos sistemas binarios, puesto que los resultados obtenidos mediante la ecuación son muy similares a los experimentales y en un rango de condiciones muy amplio, por lo que es de esperar que los valores calculados en este trabajo reproducirán adecuadamente los de las propiedades estudiadas.

3.2 RESULTADOS

Se procede al cálculo de la densidad, viscosidad y ELV ($p_{\text{rocío}}$, p_{burbuja} , ρ_L y ρ_V) de los 4 sistemas en las condiciones de T y p establecidas⁴⁻⁶, con el programa REFPROP 10.0¹¹ utilizando la ecuación de estado EoS GERG-2008¹² para las mezclas y la EoS de Span y Wagner¹⁴ para el CO_2 puro. En las Tablas A.1, A.2 y A.3 del Anexo I se muestran algunos puntos de los que componen las gráficas (cada isoterma está compuesta aproximadamente de 1500 puntos).

En la Figura 1 se representan las isotermas de densidad del CO_2 puro y del sistema ternario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) de modo que sea sencillo comparar el comportamiento de ambos sistemas. En las figuras A.1 y A.2 del Anexo II se presentan gráficas similares para los sistemas binarios y el CO_2 puro. A modo de tendencia general, se puede observar que al aumentar la temperatura disminuye la densidad y al aumentar la presión la densidad aumenta. En todo el rango de presiones estudiado, la densidad que presenta el sistema CO_2 puro a una temperatura dada es mayor que la densidad del sistema ternario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ a esa misma temperatura. Las isotermas de $T = 263,15-293,15$ K presentan una discontinuidad, esto es debido al cambio de fase: la zona de menor presión de la isoterma corresponde a la fase gas y la de mayor presión a la fase líquida, el límite inferior corresponde a la presión de rocío y el superior a la presión de burbuja. Las isotermas de $T = 313,15-373,15$

K son líneas continuas y corresponden por tanto a temperaturas supercríticas, por lo que no hay cambios de fase (no hay discontinuidad).

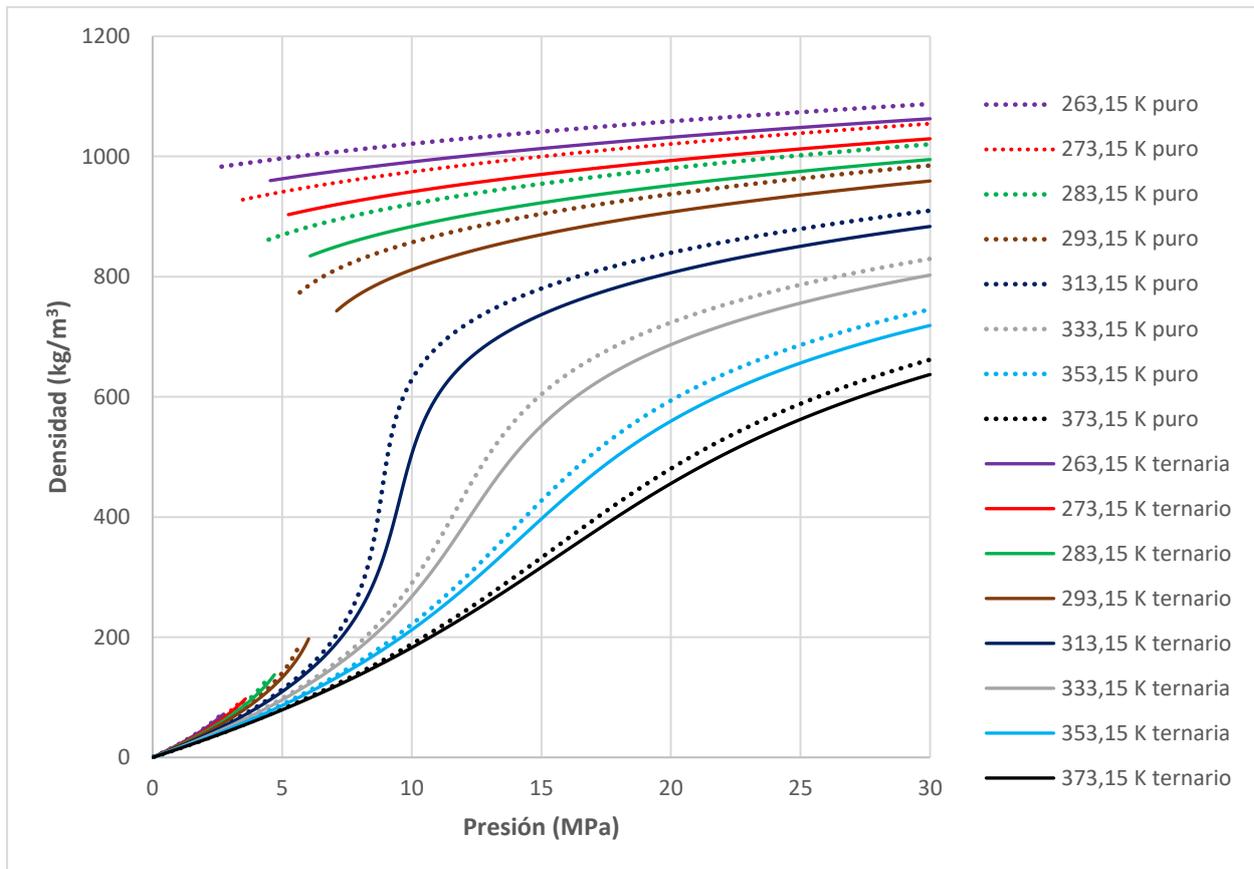


Figura 1. Representación de las isothermas de densidad del CO₂ puro con el sistema ternario CO₂ + H₂S + O₂ ($x_{CO_2}=0,955$, $x_{O_2}=0,03$ y $x_{H_2S}=0,015$).

En la Figura 2 se representan las isothermas de viscosidad del CO₂ puro y del sistema ternario CO₂ + H₂S + O₂ ($x_{CO_2}=0,955$, $x_{O_2}=0,03$ y $x_{H_2S}=0,015$) y en las figuras A.3 y A.4 del Anexo II se presentan gráficas similares para los sistemas binarios y el CO₂ puro. Las conclusiones respecto a estas gráficas son similares a las anteriores. Las isothermas de $T = 263,15-293,15$ K presentan una discontinuidad, esto es debido al cambio de fase: la zona de menor presión de la isoterma corresponde a la fase gas y la de mayor presión a las fase líquida, el límite inferior corresponde a la presión de rocío y el superior a la presión de burbuja. Las isothermas de $T = 313,15-373,15$ K son líneas continuas y por tanto corresponden a temperaturas supercríticas, por lo que no hay cambios de fase (no hay discontinuidad). A modo de tendencia general, se pudo observar que en el tramo anterior a la discontinuidad en las isothermas subcríticas o al punto de inflexión de las isothermas supercríticas al aumentar la temperatura aumenta la viscosidad, en el tramo posterior la tendencia es la inversa: un aumento de la temperatura implica un descenso de la viscosidad. A todas las temperaturas al aumentar la presión la viscosidad aumenta. En todos los casos, la viscosidad que presenta el sistema CO₂ puro a una temperatura es mayor que la viscosidad del sistema ternario CO₂ + H₂S + O₂ a esa misma temperatura.

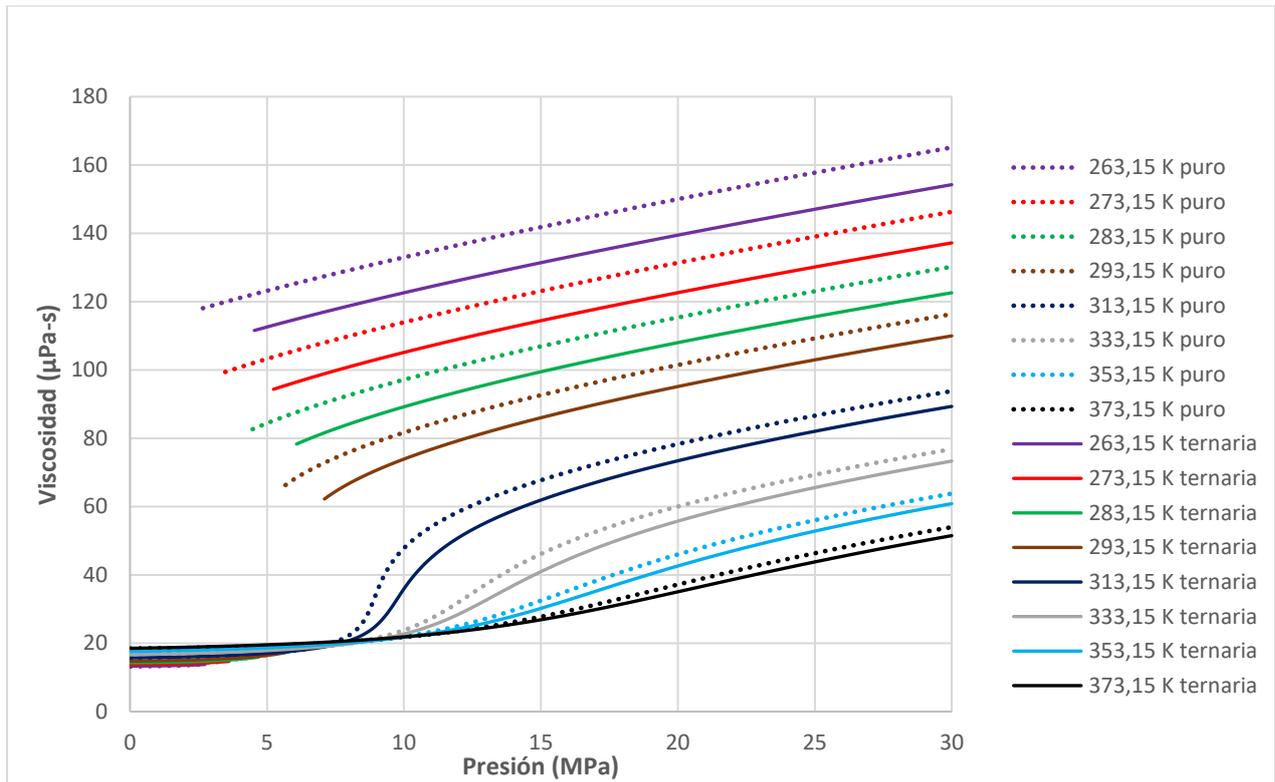


Figura 2. Representación de las isotermas de viscosidad del CO₂ puro con el sistema ternario CO₂ + H₂S + O₂ ($x_{CO_2} = 0,955$, $x_{O_2} = 0,03$ y $x_{H_2S} = 0,015$).

En la Tabla 4 se recogen los valores críticos p_c , T_c , y ρ_c , de los 4 sistemas. Todas las mezclas presentan valores de T_c mayores que el del CO₂ puro. Solo la mezcla CO₂ + H₂S presenta un valor de p_c menor que el del CO₂ puro.

Tabla 4. Valores de densidad, temperatura y presión en el punto crítico para los 4 sistemas: CO₂ puro, CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2} = 0,955$, $x_{O_2} = 0,03$ y $x_{H_2S} = 0,015$), CO₂ + O₂ ($x_{CO_2} = 0,97$ y $x_{O_2} = 0,03$) y CO₂ + H₂S ($x_{CO_2} = 0,985$ y $x_{H_2S} = 0,015$).

	Sistema			
	CO ₂	CO ₂ + O ₂ + H ₂ S	CO ₂ + O ₂	CO ₂ + H ₂ S
T_c / K	304,13	304,42	304,30	304,27
p_c / MPa	7,3773	8,2118	8,2415	7,358
$\rho_c / kg/m^3$	467,60	462,27	466,08	463,74

En la Figura 3 están representadas la presión de vapor del CO₂ puro, p_{sat} , y las envolventes de fases calculadas para las 3 mezclas. Se observa como la envolvente del sistema CO₂ + H₂S prácticamente se solapa con la presión de vapor del CO₂ puro y la envolvente del sistema ternario CO₂ + O₂ + H₂S es prácticamente idéntica a la del sistema binario CO₂ + O₂. La presencia de O₂ o de O₂ y H₂S produce el aumento de $p_{rocío}$ y $p_{burbuja}$ respecto de p_{sat} del CO₂ puro. En la Tabla A.4 del Anexo I se muestran los valores del equilibrio líquido-vapor ($p_{rocío}$,

p_{burbuja} , ρ_L y ρ_V) a cada temperatura, T , para el CO_2 puro, la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$), y las binarias $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$).

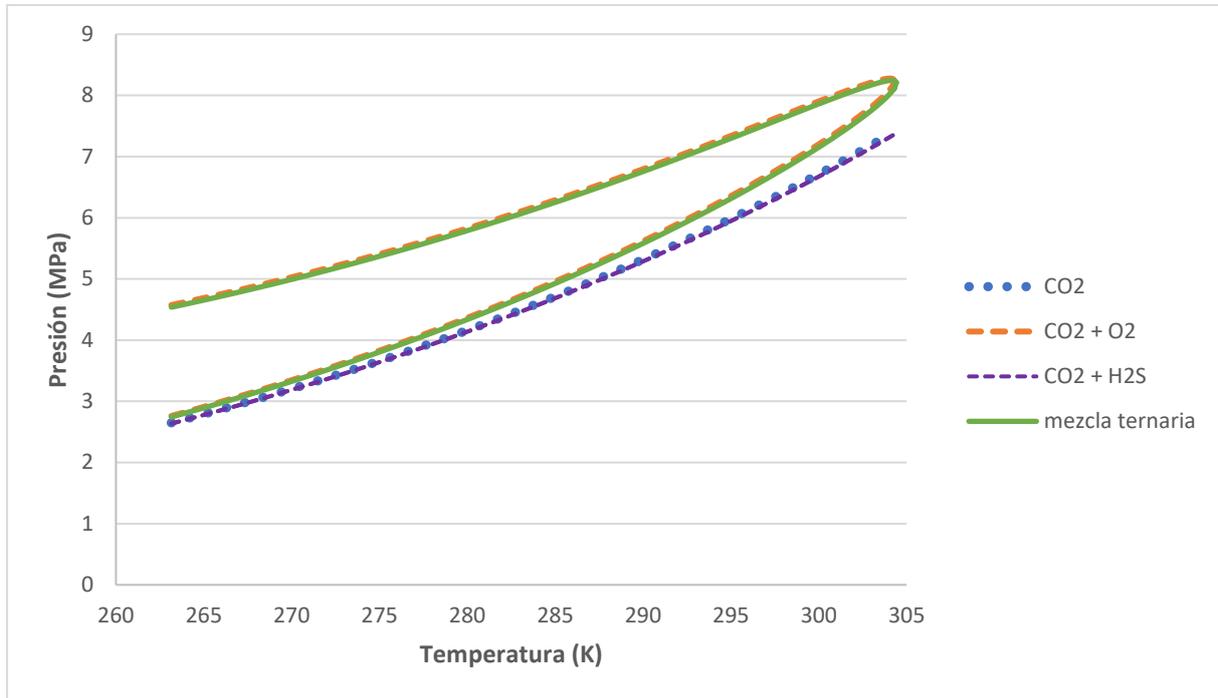


Figura 3. Presión de vapor del CO_2 puro y envolventes de fases de la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) y de las binarias $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$).

4. INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO_2 ANTROPOGÉNICO

La presencia de impurezas en la corriente de CO_2 afecta a las etapas de transporte, inyección y almacenamiento. Por ello, es importante conocer con precisión la naturaleza y composición de la corriente de CO_2 con la que se trabaja. En este apartado se estudia el efecto de las impurezas O_2 y H_2S por separado y en conjunto, en varios parámetros técnicos seleccionados de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento del CO_2 antropogénico.

4.1 TRANSPORTE DEL CO_2 ANTROPOGÉNICO POR TUBERÍA EN LA TECNOLOGÍA CCS

Tras su captura, el CO_2 debe ser transportado hasta el almacenamiento geológico. El CO_2 a transportar es de origen antropogénico e incluye diversas impurezas, por lo que difiere sensiblemente del CO_2 puro.⁴ Por ello, es importante estudiar los parámetros de transporte y cómo afectan en ellos la presencia de impurezas para poder diseñar ceoductos adecuados.

Los parámetros de transporte que se estudiaron son la presión operacional mínima, la variación de la presión y la densidad con la distancia y el diámetro interno de la tubería. Se estudiaron para los 4 sistemas (CO₂ puro; CO₂ + O₂ + H₂S, con $x_{CO_2}= 0,955$, $x_{O_2}= 0,03$ y $x_{H_2S}= 0,015$; CO₂ + O₂, con $x_{CO_2}= 0,97$ y $x_{O_2}= 0,03$; y CO₂ + H₂S, con $x_{CO_2}= 0,985$ y $x_{H_2S}= 0,015$) a las temperaturas de transporte (263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K) y a presiones de 0,02 a 30 MPa de 0,02 en 0,02 MPa (30 MPa es una presión de almacenamiento, no de transporte, pero por efectos prácticos los cálculos se hicieron también a esa presión). El CO₂ puro y la mezcla ternaria se estudiaron para todas las temperaturas de transporte y las mezclas binarias únicamente para 263,15 y 283,15 K con fines comparativos. Para el cálculo de los parámetros de transporte es necesario realizar el ajuste polinómico de las curvas de densidad y viscosidad de los sistemas, los ajustes se muestran en las Figuras A.5, A.6, A.7 y A.8 del Anexo II.

4.1.1 Presión operacional mínima, $p_{mínima}$

En el transporte vía ceoducto, la presión operacional mínima no puede ser inferior a la presión de burbuja del fluido para evitar la presencia de fase vapor que disminuiría la capacidad de transporte del ceoducto.²¹ A la presión de burbuja se le suele sumar un factor de seguridad del orden de 1 MP. La presencia de impurezas en el fluido transportado modifica los límites del equilibrio líquido-vapor²¹, por lo que la presión operacional mínima depende de la composición del CO₂ antropogénico.

Como se puede observar en la Tabla 5 la presencia de H₂S, impureza condensable ($T_{c,H_2S} > T_{c,CO_2}$), supone una ligera disminución de $p_{burbuja}$ respecto de la p_{sat} del CO₂ puro. Por el contrario, la presencia de O₂, impureza no condensable ($T_{c,O_2} < T_{c,CO_2}$), produce el efecto contrario y en mayor medida. Como consecuencia, la mezcla ternaria presenta también valores de la $p_{burbuja}$ mayores que los de la p_{sat} del CO₂ puro. El efecto del O₂ prevalece sobre el del H₂S y se requerirá una $p_{mínima}$ mayor para transportar la mezcla ternaria que el CO₂ puro.

Tabla 5. p_{sat} para el CO₂ puro y $p_{burbuja}$ para las mezclas CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2}= 0,955$, $x_{O_2}= 0,03$ y $x_{H_2S}= 0,015$), CO₂ + O₂ ($x_{CO_2}= 0,97$ y $x_{O_2}= 0,03$) y CO₂ + H₂S ($x_{CO_2}= 0,985$ y $x_{H_2S}= 0,015$) a diferentes temperaturas, T .

	CO ₂	CO ₂ + H ₂ S + O ₂	CO ₂ + O ₂	CO ₂ + H ₂ S
T (K)	p_{sat} (MPa)	$p_{burbuja}$ (MPa)	$p_{burbuja}$ (MPa)	$p_{burbuja}$ (MPa)
263,15	2,65	2,74	2,76	2,63
273,15	3,49	3,62	3,64	3,47
283,15	4,50	4,70	4,73	4,48
293,15	5,73	6,03	6,07	5,69

4.1.2 Variación de la presión y la densidad con la distancia, $\Delta p(L)$ y $\Delta \rho(L)$

Como es lógico, tanto la presión como la densidad del sistema disminuirán al aumentar la distancia, pero es importante estudiar la diferencia de esta disminución en función de las impurezas presentes en la corriente de CO₂. La presión del CO₂ disminuye a lo largo de la tubería debido a la fricción del CO₂ con las paredes de la tubería, pero este descenso depende

además de otros factores como el diámetro de la tubería, su material o la velocidad de la corriente de CO₂ y de las impurezas presentes en el fluido transportado.²²

La variación de la presión con la distancia se puede calcular como

$$p = p_i \cdot \left(\left(\frac{\Delta P}{L} \right) \cdot 100 \right) \quad (3)$$

siendo p_i la presión inicial y $\frac{\Delta P}{L}$ la caída de presión por metro en MPa/m, que se puede calcular como

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2D^5} \cdot \frac{1}{10^6} \quad (4)$$

siendo m el flujo másico (se considera $m = 317,1$ kg/s), ρ la densidad en kg/m³, D el diámetro de la tubería (se considera $D = 0,508$ m)²³ y f el factor de fricción, que se puede calcular como

$$f = \frac{1,325}{\left[\ln \left(\frac{e}{3,7D} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^2} \quad (5)$$

siendo e el factor de rugosidad (se considera $e = 4,6 \cdot 10^{-5}$ m)^{22,24} y Re el número de Reynolds, que se calcula como

$$Re = \frac{4m}{\mu\pi D} \quad (6)$$

siendo μ la viscosidad en Pa·s.

Se considera 1000 km como la distancia máxima de un cooducto.³

En la Figura 4 se muestra la comparación de la caída de densidad del CO₂ puro y la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S para las temperaturas 263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K. Se puede ver como la caída de la presión aumenta al aumentar la temperatura del sistema, siendo la caída de presión mayor para $T = 313,15$ K, la única temperatura de transporte supercrítica. A una misma temperatura, la caída de presión del CO₂ puro es siempre menor que la del sistema ternario CO₂ + O₂ + H₂S.

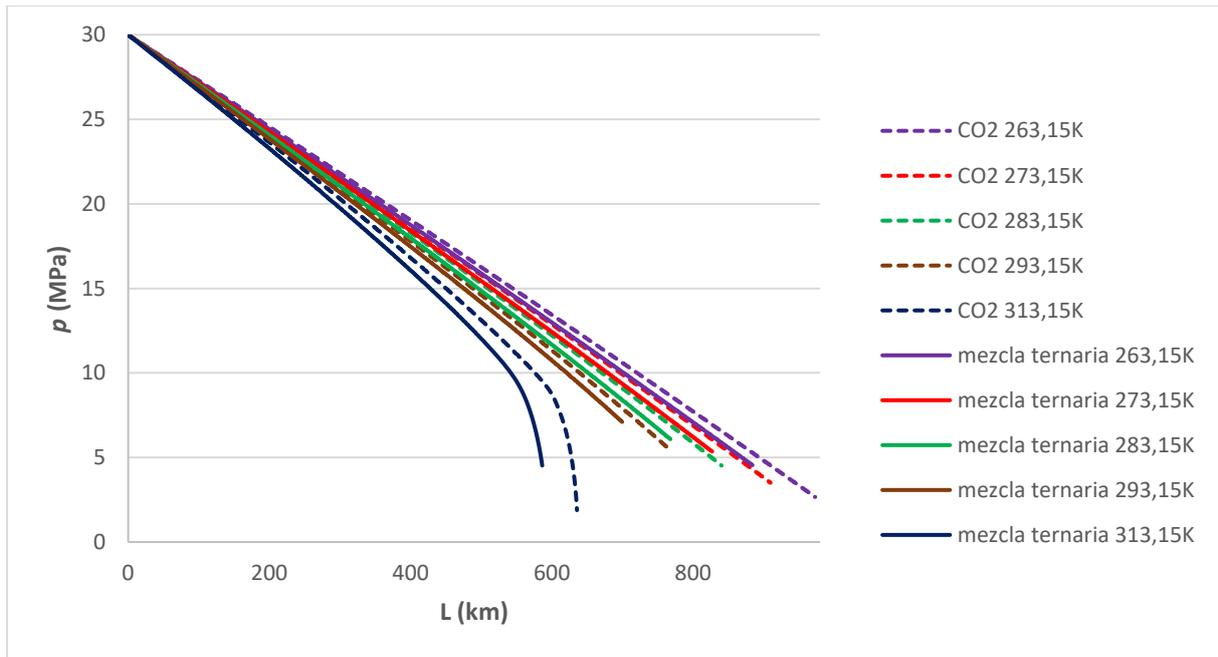


Figura 4. Variación de la presión con la distancia a 263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K para el CO₂ puro y la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2} = 0,955$, $x_{O_2} = 0,03$ y $x_{H_2S} = 0,015$).

En la Figura A.9 del Anexo II se muestra la comparación de la caída de presión de los 4 sistemas para las temperaturas 263,15 y 283,15 K. La Figura 5 recoge una ampliación de la anterior para poder observar y discutir mejor los resultados obtenidos. Las representaciones de los sistemas a 283,15 K aparecen por debajo de las correspondientes a 263,15 K para una L dada. Como ejemplo, se puede observar que la presión de la mezcla ternaria a 263,15 K ha decaído a la mitad, de 30 MPa a 15 MPa, cuando la longitud recorrida es igual a 530,6 km, a la temperatura de 283,15 K esto ocurre a los 495,6 km.

Ambas impurezas producen un descenso más rápido en la presión respecto del CO₂ puro. Este efecto es mayor en el sistema CO₂ + O₂ que en el otro sistema binario. El efecto se hace aún mayor al combinar las dos impurezas.

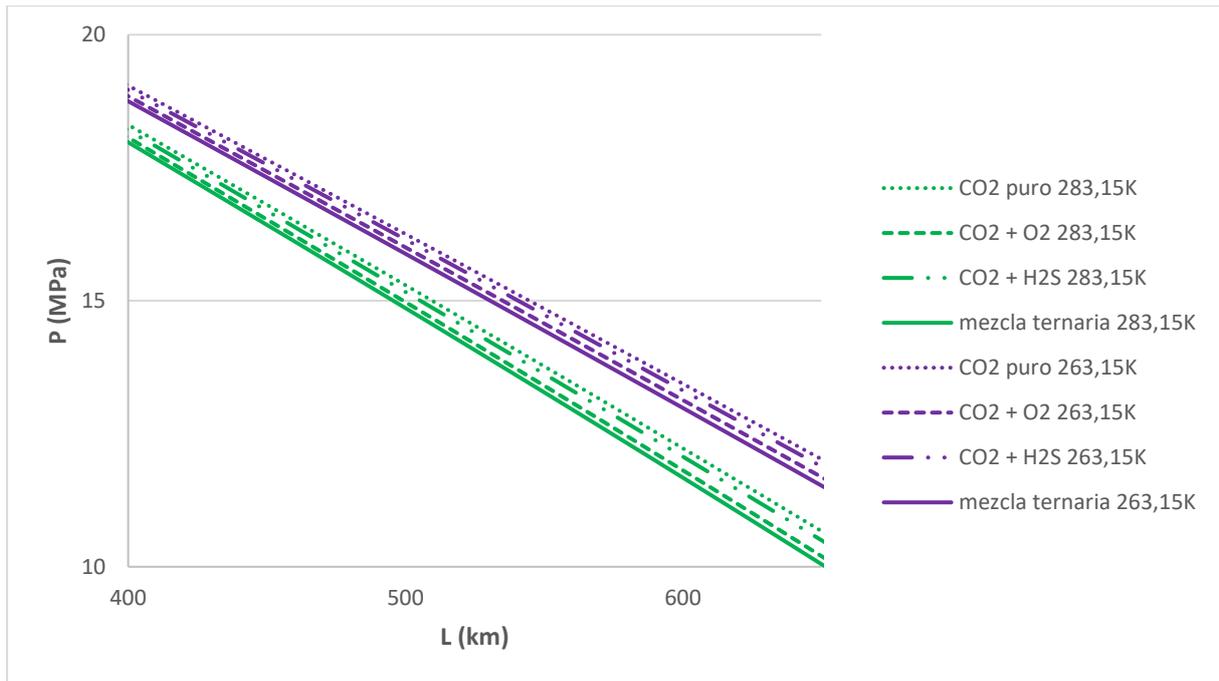


Figura 5. Ampliación de la Figura A.9 del Anexo II.

En la Figura 6 se muestra la comparación de la caída de densidad del CO₂ puro y la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S para las temperaturas 263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K. Las observaciones son similares a las anteriores: la caída de la densidad aumenta al aumentar la temperatura del sistema y a una misma temperatura, la caída de densidad del CO₂ puro es siempre menor que la del sistema ternario CO₂ + O₂ + H₂S.

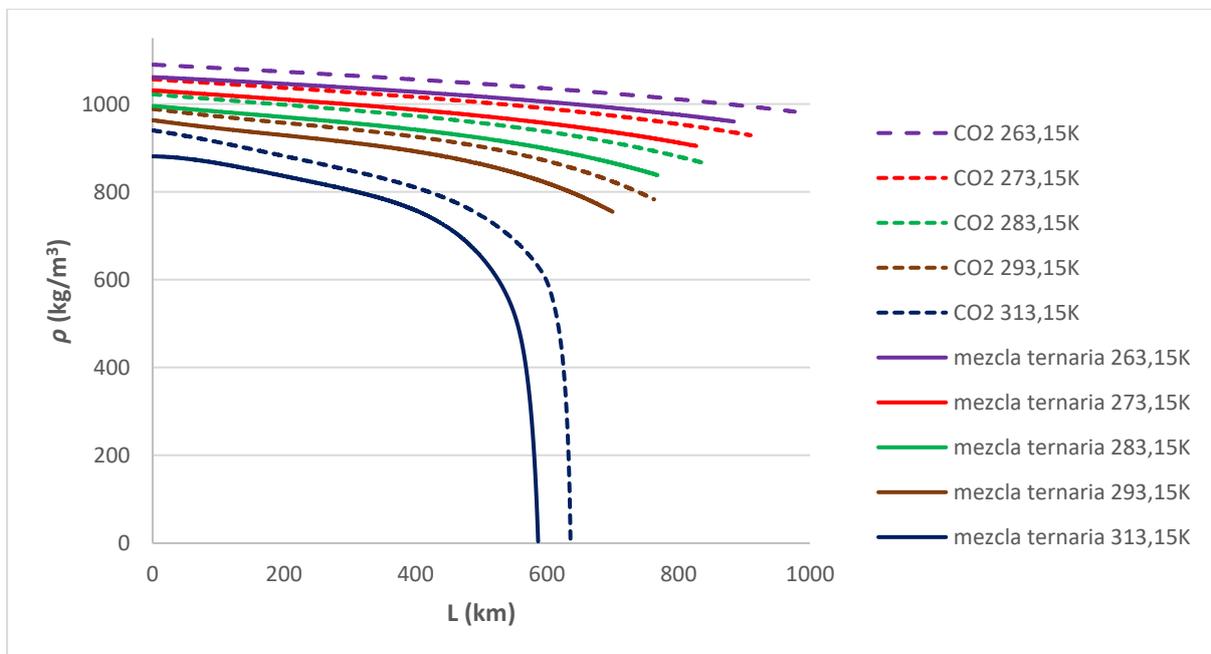


Figura 6. Variación de la densidad con la distancia a 263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K para el CO₂ puro y la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2} = 0,955$, $x_{O_2} = 0,03$ y $x_{H_2S} = 0,015$).

En la Figura 7 se muestra la comparación de la caída de densidad de los 4 sistemas para las temperaturas 263,15 y 283,15 K. Como ya se ha visto anteriormente, la densidad depende de la presión, por lo que se puede observar que el comportamiento de la caída de densidad en función de la distancia es similar al de la caída de presión. Para un mismo sistema, a mayor temperatura mayor es la caída de densidad del sistema. A una misma temperatura, los sistemas con impurezas presentan valores de densidad menores que el CO₂ puro. La caída de densidad es mayor para el sistema binario CO₂ + O₂ que para el sistema binario CO₂ + H₂S y mayor todavía para el sistema ternario; la acción conjunta de las impurezas es superior a la acción de cada una por separado.

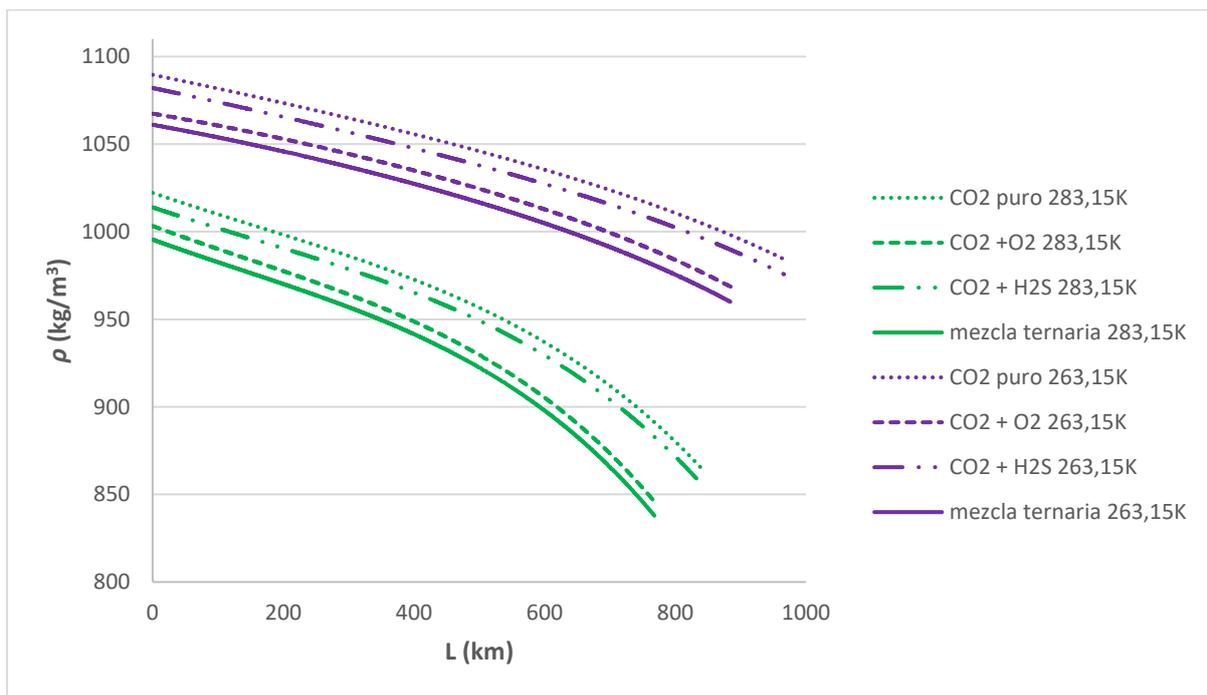


Figura 7. Variación de la densidad con la distancia a 263,15 y 283,15 K para los 4 sistemas: CO₂ puro, CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2}= 0,955$, $x_{O_2}= 0,03$ y $x_{H_2S}= 0,015$), CO₂ + O₂ ($x_{CO_2}= 0,97$ y $x_{O_2}= 0,03$) y CO₂ + H₂S ($x_{CO_2}= 0,985$ y $x_{H_2S}= 0,015$).

Del estudio de las gráficas anteriores, se puede concluir que la presencia de O₂ y H₂S como impurezas en una corriente de CO₂ es negativa porque conlleva mayores caídas de presión y densidad con la distancia que el CO₂ puro. Un aumento en la caída de la presión y la densidad implica un aumento del número de estaciones de recompresión necesarias, lo que encarece el transporte. Este comportamiento es propio de impurezas no condensables como el O₂, sin embargo, el H₂S presenta un comportamiento similar a pesar de que se considera una impureza condensable en la literatura (ya se ha discutido en el apartado 4.1.1).

4.1.3 Diámetro interno de la tubería, D

El diámetro de la tubería es un parámetro muy importante en la estimación de costes de las tuberías de transporte de CO_2 y su optimización es esencial para el diseño de la misma.²² El diámetro interno adecuado depende de diversos factores como la caída de presión con la distancia, la viscosidad y densidad del fluido o factores topográficos.²² El diámetro interno de la tubería se puede calcular como

$$D = \left[\frac{8 \cdot 1,325 \cdot m^2}{\left[\ln \left(\frac{e}{3,7D} + \frac{5,74}{\left(\frac{4m}{\mu\pi D} \right)^{0,9}} \right) \right]^2 \cdot \rho\pi^2 \frac{\Delta P}{L}} \right]^{1/5} \quad (7)$$

En la Figura 8 se representan los diámetros frente al flujo másico para el CO_2 puro y la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a las temperaturas de transporte (263,15, 273,15, 283,15, 293,15 y 313,15 K) a una presión de 20 MPa. Las gráficas análogas para presiones de 14 y 8 MPa se encuentran en las Figuras A.10 y A.11 del Anexo II respectivamente. Comparando las 3 figuras se puede observar que a valores de presión más pequeños los diámetros aumentan: si fijamos la temperatura a 263,15 K y el flujo másico a 316 kg/s, el diámetro del CO_2 puro a 20 MPa es de 0,4899 m, a 14 MPa es de 0,4917 MPa y a 8 MPa es de 0,4939 m. Para las 3 presiones se observa que el diámetro de la mezcla ternaria es siempre mayor que el del CO_2 puro. Se cumple también, que al aumentar la temperatura aumenta el diámetro, presentando los mayores valores de diámetro la mezcla ternaria a $T = 313,15$ K y $p = 8$ MPa. Se deduce que la disminución de densidad que producen las impurezas en la corriente de CO_2 implica una disminución de flujo másico a un diámetro de tubería dado, es decir, para transportar un mismo flujo másico el diámetro interno de la tubería necesario es mayor si la corriente presenta las impurezas O_2 y H_2S .

En las Figuras A.12 y A.13 del Anexo II se muestran las representaciones del diámetro interno de la tubería frente al flujo másico para los 4 sistemas a diferentes presiones y a 263,15 K y 283,15 K respectivamente. Las observaciones son similares a las extraídas del estudio de las figuras anteriores: al disminuir la presión aumenta el diámetro interno de la tubería, al aumentar la temperatura también aumenta el diámetro interno de la tubería. Se observa también, que el efecto por separado y en conjunto de las impurezas implica un aumento en el diámetro de tubería respecto del CO_2 puro, siendo la mezcla ternaria la que mayores diámetros requiere. La temperatura media del suelo en España se encuentra entorno a los 12 °C⁴, por lo que es especialmente interesante prestar atención a la Figura A.13 del Anexo II ya que muestra la representación del diámetro interno de la tubería frente al flujo másico para los 4 sistemas a presiones de 8, 14 y 20 MPa y una temperatura igual a 10 °C.

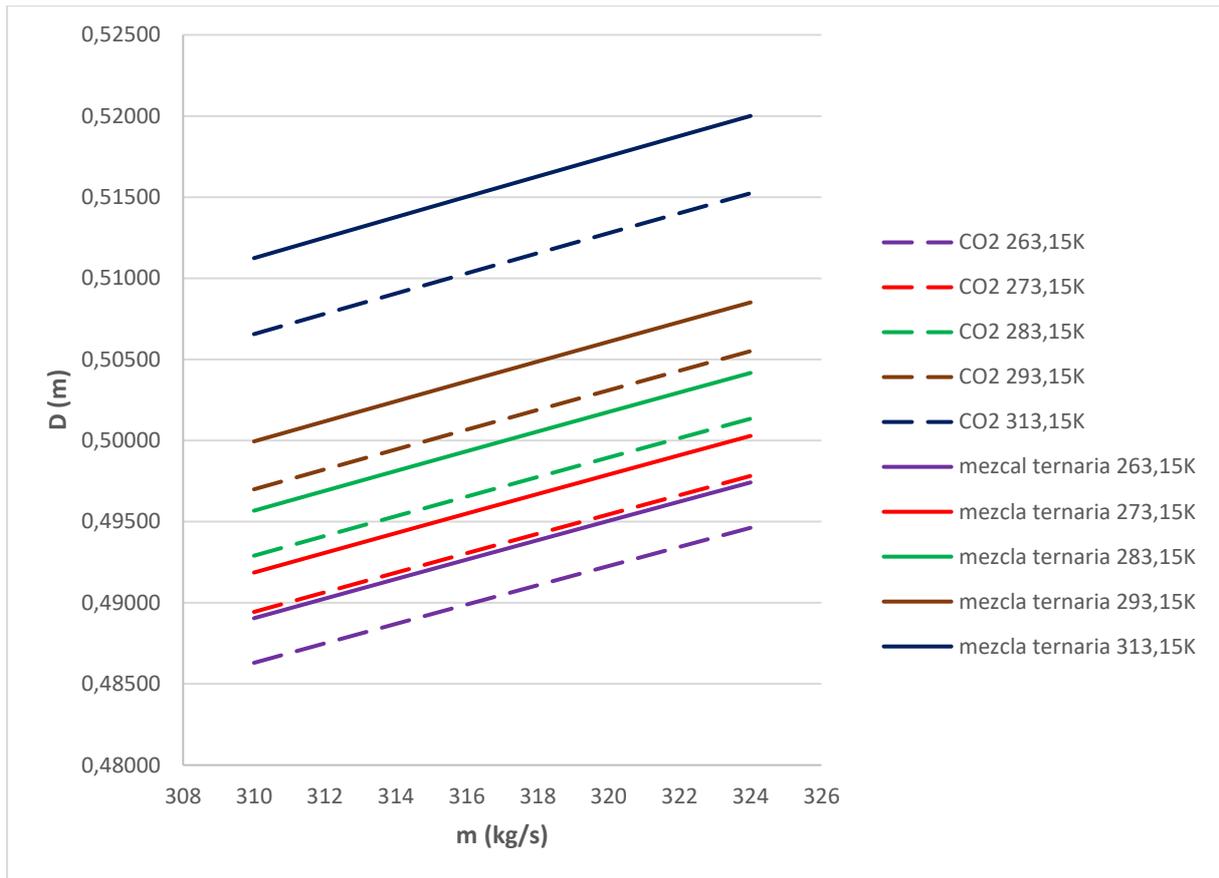


Figura 8. Representación del diámetro de tubería frente al flujo másico para el CO₂ puro y la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2}=0,955$, $x_{O_2}=0,03$ y $x_{H_2S}=0,015$) a las temperaturas de transporte y una presión de 20 MPa.

En resumen, el diámetro interno de tubería necesario para transportar un flujo másico dado aumenta con la temperatura y disminuye con la presión. El transporte de la mezcla ternaria y de las binarias requiere, en todos los casos, diámetros de tubería mayores que el transporte de CO₂ puro; la presencia conjunta y por separado de ambas impurezas supone un encarecimiento del transporte.

4.2 INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO EN LA TECNOLOGÍA CCS

La presencia de impurezas en la corriente de CO₂ afecta a la ingeniería de los procesos implicados (captura, compresión, transporte, inyección, etc.) y a los mecanismos de entrapamiento que se producen en cada tipo de almacenamiento y, por tanto, a su capacidad de almacenamiento.⁶ Para evaluar la conveniencia de almacenar CO₂ que contiene O₂ y/o H₂S como impurezas se van a estudiar los siguientes parámetros: capacidad de almacenamiento, M ; velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos profundos, v ; y flujo de permeación durante la inyección, \dot{M}^{25} . Se usan parámetros normalizados, X/X_0 , donde X es el valor correspondiente a la mezcla y X_0 es el valor del CO₂ puro.²⁵ El valor de los parámetros normalizados para el CO₂ puro es igual a 1.

Los cálculos se realizaron para la mezcla ternaria a todas las T de almacenamiento (313,15, 333,15, 353,15 y 373,15 K) y para las binarias a 313,15 y 333,15 K con fines comparativos. El rango de presiones estudiado es el de los almacenamientos geológicos, entre 7 y 30 MPa en intervalos de 0,02 MPa.²⁵

4.2.1 Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0

La presencia de impurezas en la corriente de CO_2 afecta a la cantidad de fluido que puede ser almacenada porque la densidad difiere respecto de la del CO_2 puro.²⁵ La capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , es una medida de la capacidad de entrapamiento estructural de CO_2 ²¹ y se calcula como

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]} \quad (8)$$

donde $\frac{m_i}{m_0}$ es el cociente entre la masa de la impureza, i , y la masa del CO_2 puro en la mezcla, ρ y ρ_0 las densidades de la mezcla y el CO_2 puro, respectivamente.

En la Figura 9 se representa la capacidad de almacenamiento normalizada frente a la presión para la mezcla ternaria a las diferentes temperaturas de almacenamiento, de modo que se pueda observar el efecto que ejerce ésta. Se observa que para todas las isoterms los valores de M/M_0 son inferiores a 1, por lo que la presencia de impurezas disminuye la capacidad de almacenamiento. Un aumento en la temperatura permite disminuir la diferencia en la capacidad de almacenamiento respecto de la del CO_2 puro. La influencia predominante del O_2 (impureza no condensable) en la mezcla implica la aparición de un mínimo en todas la isoterms.

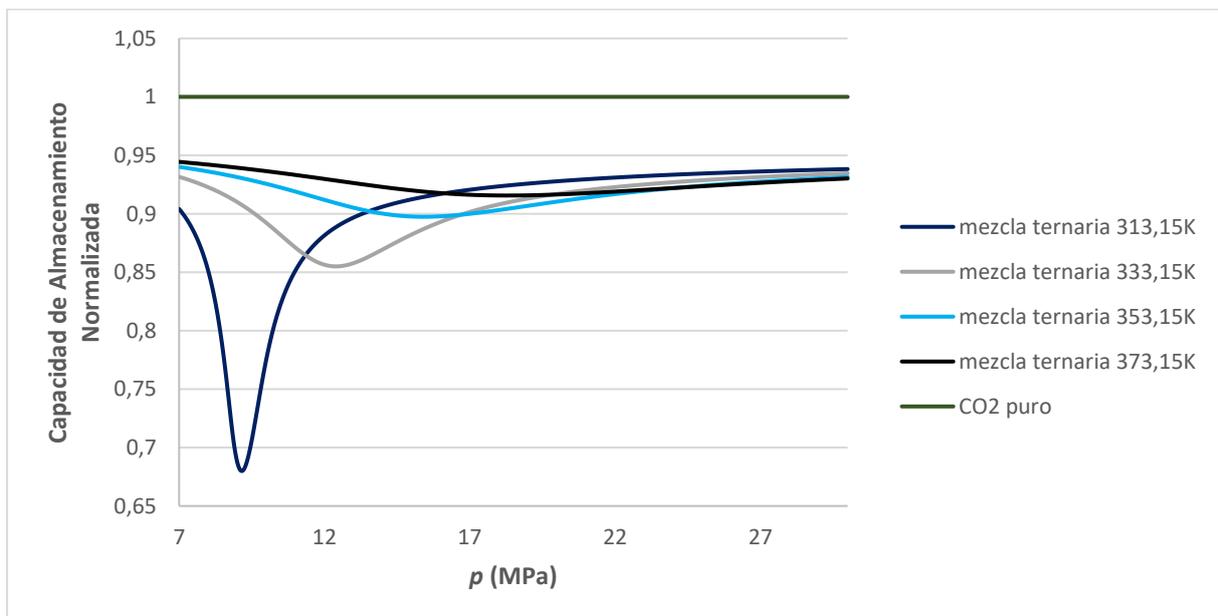


Figura 9. Representación de la capacidad normalizada de almacenamiento frente a la presión para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a 313,15, 333,15 K, 353,15 y 373,15 K.

En la Figura 10 se representa la capacidad de almacenamiento normalizada frente a la presión a 313,15 y 333,15 K para la mezcla ternaria y las 2 mezclas binarias, también aparece marcada la recta $y = 1$ que corresponde al valor del parámetro normalizado para el CO_2 puro. Las isothermas de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ presentan máximos, este es el comportamiento observado en el caso de impurezas condensables como es el caso de H_2S^{25} , a $T = 313,15 \text{ K}$ el máximo se alcanza a $p = 8,74 \text{ MPa}$ y a $T = 333,15 \text{ K}$, a $p = 11,78 \text{ MPa}$. Por el contrario, aparecen mínimos en las isothermas cuando la mezcla contiene una impureza no condensable²⁵, como el O_2 , esto se puede observar en las isothermas de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ y en las isothermas de la mezcla ternaria. El sistema binario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ es el único caso en que la capacidad de almacenamiento normalizada de una mezcla supera la del CO_2 puro, en el máximo $M/M_0 = 1,0123$. Para el resto de casos la presencia de las impurezas estudiadas disminuye la capacidad de almacenamiento de CO_2 antropogénico.

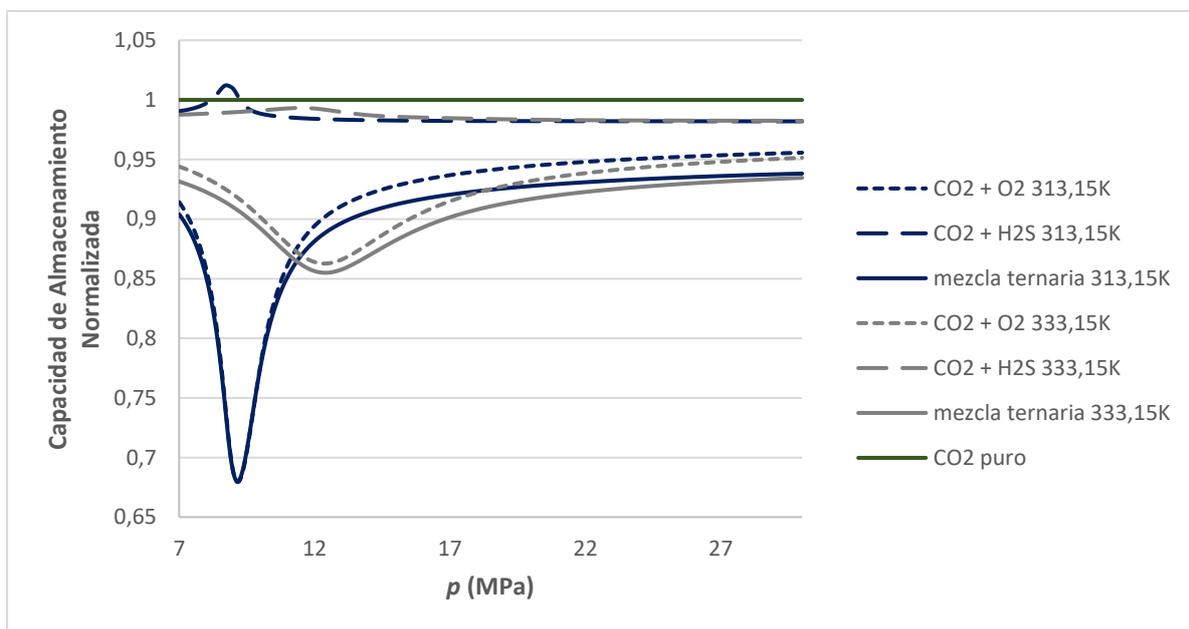


Figura 10. Representación de la capacidad normalizada de almacenamiento frente a la presión para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) y las binarias $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a 313,15 y 333,15 K.

En conclusión, la presencia conjunta de las impurezas H_2S y O_2 supone una reducción en la capacidad de almacenamiento de CO_2 antropogénico mayor que la de las impurezas por separado, lo que implica un aumento de los costes. Una forma de mitigar la pérdida en la capacidad de almacenamiento es hacerlo en reservorios que se encuentren a mayor profundidad: a mayores T y p se observa una menor reducción de M con respecto a M_0 .

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

Un fluido almacenado en un acuífero salino tiende a ascender con una fuerza de flotabilidad, F , que está regida por la diferencia de densidades entre el fluido y la salmuera. Cuanto mayor sea la diferencia entra la densidad de la mezcla y la del CO_2 puro, mayor será el cambio en la flotabilidad. La presencia de impurezas no condensables supone una disminución de la densidad, por lo que aumentarán la flotabilidad y la velocidad ascensional de la pluma, v . La

velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0 , es directamente proporcional a la fuerza de flotabilidad normalizada, F/F_0 y se calcula como

$$\frac{v}{v_0} = \frac{F/(\rho\eta)}{F_0/(\rho_0\eta_0)} = \frac{(\rho_{salmuera} - \rho)(\rho_0\eta_0)}{(\rho_{salmuera} - \rho_0)(\rho\eta)} \quad (9)$$

donde $\rho_{salmuera}$ es la densidad de la salmuera. Se consideran 2 valores distintos para la densidad de la salmuera: 1025 kg/m^3 para una salmuera diluida y 1250 kg/m^3 para una salmuera altamente concentrada.²⁵

En las Figuras 11 y 12 se representan las isotermas de los sistemas para las salmueras diluidas, las gráficas análogas para las salmueras concentradas se pueden encontrar en las Figuras A.14 y A.15 en el Anexo II. Comparando las gráficas correspondientes a la salmuera diluida con las gráficas correspondientes a la salmuera concentrada, se observa que el aumento de la concentración de la salmuera (aumento de su densidad) supone un ligero descenso en los valores de v/v_0 , por lo demás las isotermas son muy similares. La Figura 11 permite comparar el comportamiento de la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ en función de la temperatura y de la presión. Para todos los valores de presión y temperatura la velocidad ascensional normalizada es mayor que 1. Se observa que al aumentar la temperatura y la presión, el sistema se aproxima más al comportamiento del CO_2 puro.

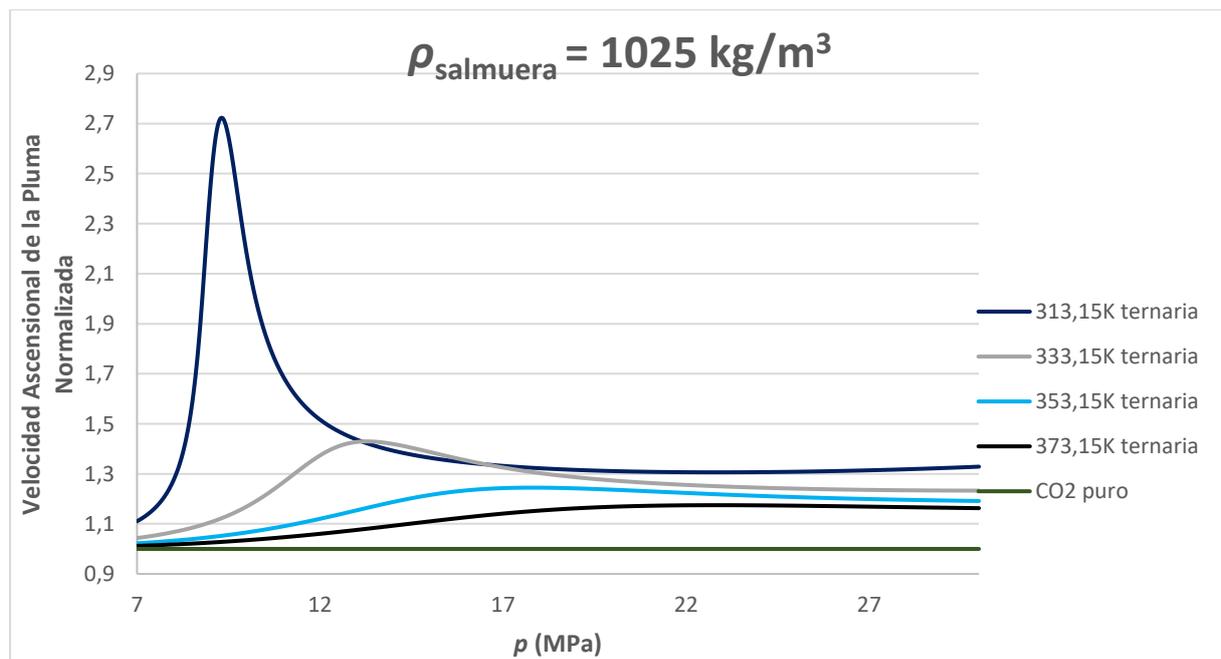


Figura 11. Representación de la velocidad ascensional de la pluma normalizada frente a la presión para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a 313,15, 333,15 K, 353,15 y 373,15 K en una salmuera diluida con $\rho_{salmuera} = 1025 \text{ kg/m}^3$.

Todas las isotermas de la Figura 12 presentan valores de $v/v_0 > 1$ para todo el rango de presiones estudiado, la única excepción es el sistema binario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ que presenta un mínimo, comportamiento propio de las impurezas condensables: a $p = 8,76 \text{ MPa}$ $v/v_0 = 0,9519$. Se observa también, que cuanto menor es la temperatura, más se desvía el comportamiento respecto del CO_2 puro. El sistema $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ puro a 313,15 K es el que llega a presentar una mayor discrepancia con el comportamiento del CO_2 puro, esto se debe a que el

O₂ es una impureza no condensable. A 313,15 K, en el máximo, v/v_0 de la mezcla ternaria es menor que el de la binaria CO₂ + O₂ debido a la influencia del H₂S que allí presenta un mínimo.

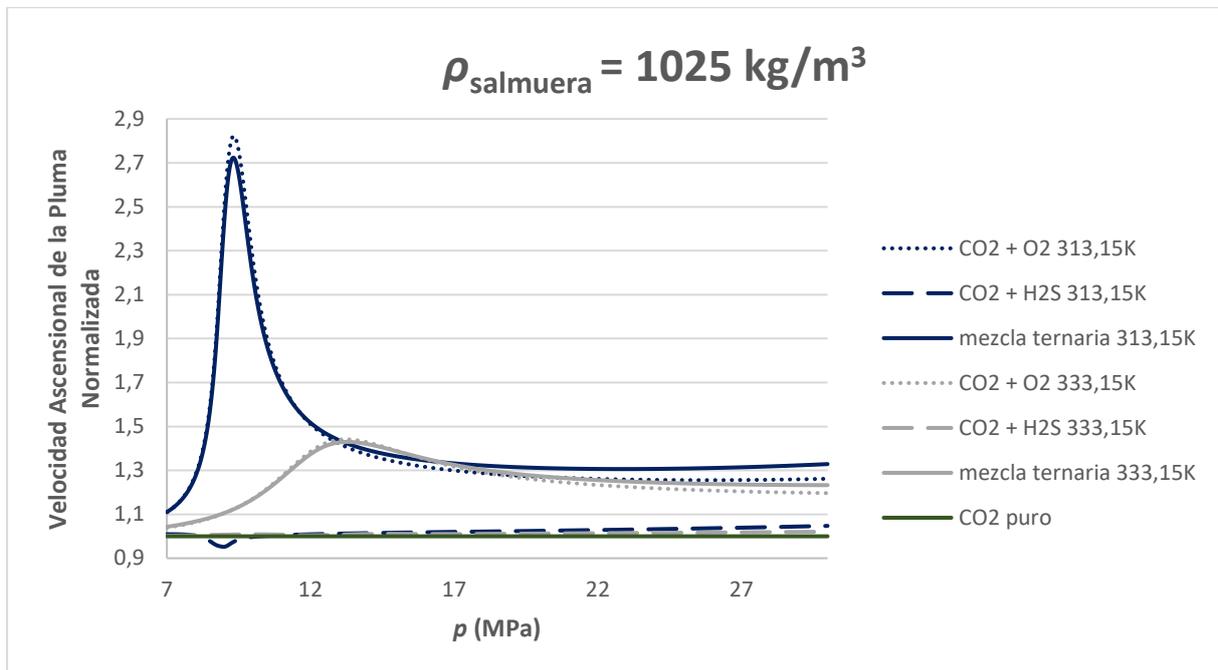


Figura 12. Representación de la velocidad ascensional de la pluma normalizada frente a la presión para la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) y las binarias CO₂ + O₂ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y CO₂ + H₂S ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a 313,15 y 333,15 K en una salmuera diluida con $\rho_{\text{salmuera}} = 1025 \text{ kg/m}^3$.

Una elevada velocidad ascensional disminuye el tiempo de contacto entre el fluido inyectado y el agua, por lo que se disuelve una menor cantidad.²⁵ El esparcimiento lateral de la pluma también disminuirá, y como consecuencia el área de atrapamiento del CO₂ en los poros de la roca será menor.²⁵ Cuando la pluma entra en contacto con una capa de roca de permeabilidad reducida, que actúa como barrera, ésta se expande lateralmente, pero el contacto con la salmuera solo ocurre en la interfase de contacto.²⁵ Por lo tanto, se puede concluir que la presencia de O₂ y H₂S en la corriente de CO₂ produce un efecto negativo, ya que se reduce el atrapamiento del CO₂ y aumenta la posibilidad de fugas. Una forma de rectificar parcialmente este efecto es almacenar el fluido en reservorios profundos (cuanto mayor sea la profundidad del reservorio mayores son la presión y la temperatura y v/v_0 se aproxima más a 1) y en salmueras concentradas.

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

El flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , permite estimar la inyectividad relativa de corrientes impuras de CO₂.^{21,25} Se calcula como

$$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]} \quad (10)$$

donde η y η_0 son las viscosidades de la mezcla y el CO₂ puro, respectivamente.

Cuando la corriente impura de CO₂ presenta una viscosidad mayor que la pura, el flujo de permeación disminuye y, por tanto, también disminuye la penetración del fluido en la capa de roca.²⁵ En la Figura 13 se pueden observar los efectos de la temperatura y de la presión sobre el flujo de permeación normalizado de la mezcla ternaria: un aumento de la temperatura provoca isotermas más suaves, valores menos variables, y una disminución en el flujo de permeación normalizado, solo la isoterma $T = 313,15$ K supera la recta del CO₂ puro.

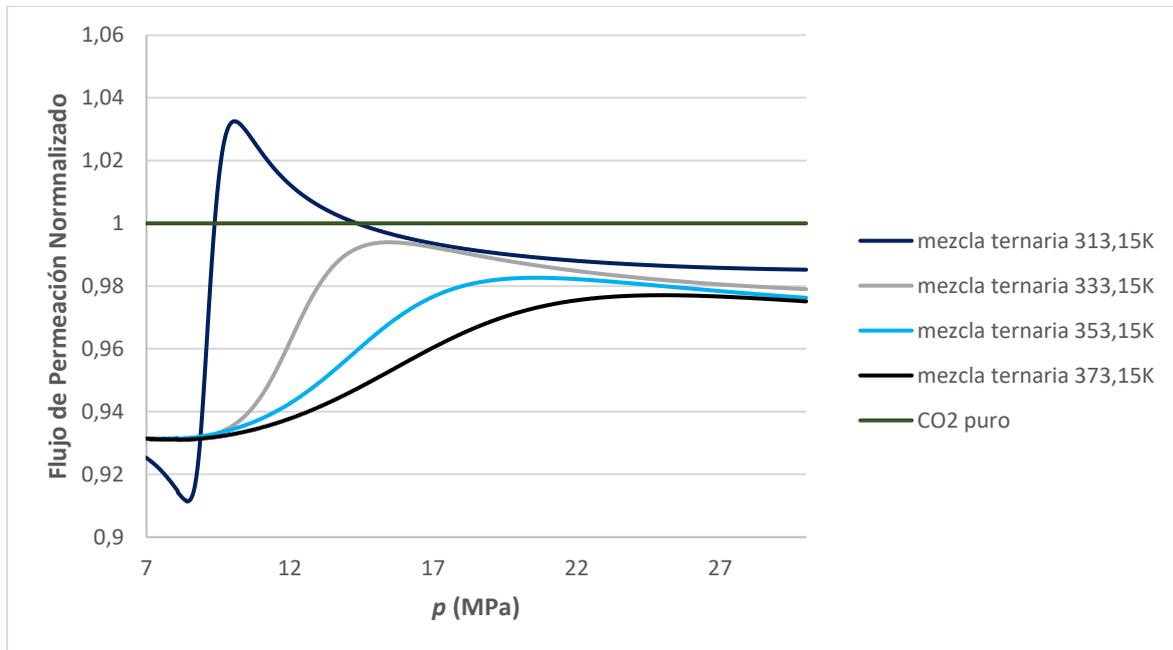


Figura 13. Representación del flujo de permeación normalizado frente a la presión para la mezcla ternaria CO₂ + O₂ + H₂S ($x_{CO_2} = 0,955$, $x_{O_2} = 0,03$ y $x_{H_2S} = 0,015$) a 313,15, 333,15 K, 353,15 y 373,15 K.

Como se puede observar en la Figura 14, únicamente la mezcla ternaria a 333,15 K presenta un flujo de permeación normalizado inferior a 1 en todo el rango de presiones estudiado, presentado en resto de isotermas valores variables que llegan a superar la línea del CO₂ puro. Todas las isotermas presentan máximos y/o mínimos, el mayor máximo corresponde al sistema binario CO₂ + O₂ a 313,15 K (a $p = 10,12$ MPa, $\dot{M}/\dot{M}_0 = 1,05057$) y el menor valor corresponde al sistema ternario a 313,15 K (a $p = 8,38$ MPa, $\dot{M}/\dot{M}_0 = 0,91171$). A 333,15 K las isotermas son más suaves que a 313,15 K, presentan en general menor variabilidad.

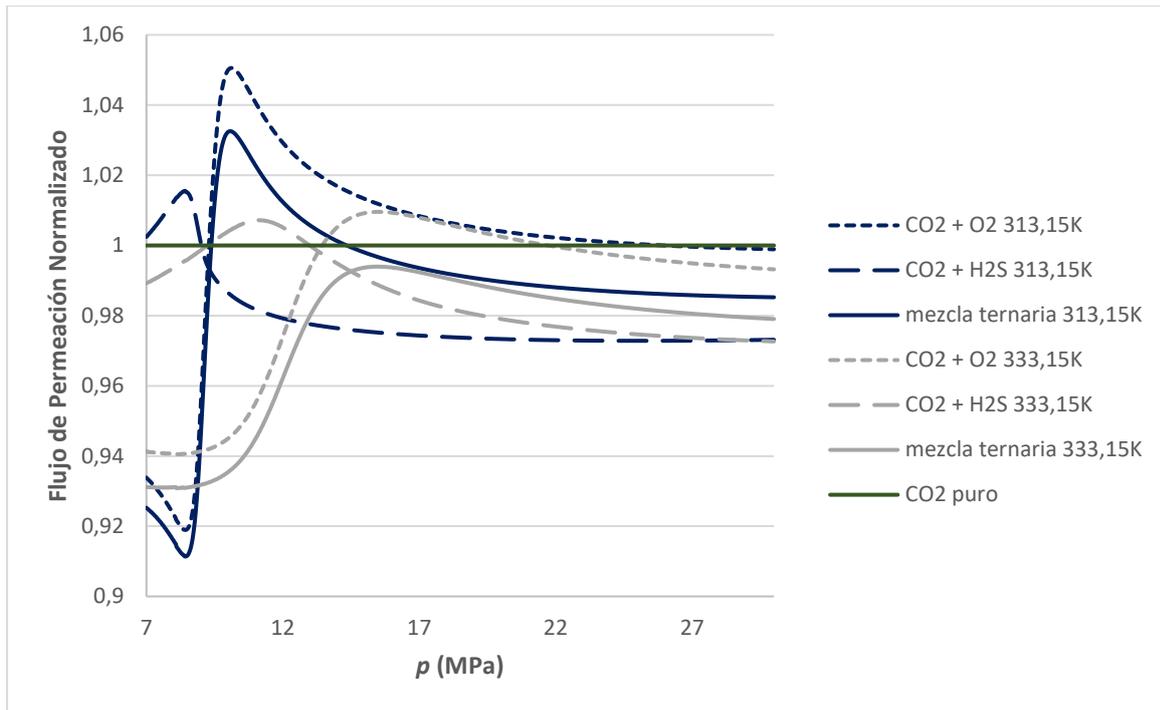


Figura 14. Representación del flujo de permeación normalizado frente a la presión para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) y las binarias $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) a 313,15 y 333,15 K.

Si se trabaja con estas impurezas es importante elegir el reservorio que permita inyectar y almacenar el fluido en las condiciones de p y T que permitan conseguir un efecto beneficioso de las impurezas estudiadas, o, al menos, el menos perjudicial. Dependiendo de las condiciones de trabajo se pueden conseguir flujos de permeación normalizados superiores a 1, lo que permite una mejora en la permeación del fluido en la roca respecto del CO_2 puro y permite mejorar la seguridad y la eficiencia del almacenamiento.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo se enmarca en el estudio de la tecnología CCS, que se presenta como una de las posibles soluciones al calentamiento global. En concreto, se ha evaluado el efecto del O_2 y/o del H_2S como impurezas en el transporte, inyección y almacenamiento del CO_2 antropogénico sin purificar en la tecnología CCS. El objetivo del trabajo es cuantificar el efecto de la presencia de estas impurezas sobre las propiedades del fluido y, por tanto, sobre la tecnología CCS. Para ello, se han calculado propiedades químico-físicas de los sistemas CO_2 puro, $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,955$, $x_{\text{O}_2} = 0,03$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$), $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,97$ y $x_{\text{O}_2} = 0,03$) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($x_{\text{CO}_2} = 0,985$ y $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0,015$) en intervalos de temperatura y presión que incluyen los de interés para la tecnología CCS ($T = 263\text{-}373$ K; $p = 0,02\text{-}30$ MPa).⁴⁻⁶ Las propiedades químico-físicas estudiadas son la densidad, la viscosidad y el equilibrio líquido-vapor. Se han calculado mediante la ecuación de estado GERG 2008¹², basada en la GERG 2004¹³, para las mezclas y la EoS de Span y Wagner¹⁴ para el CO_2 puro. A partir de los valores obtenidos se ha determinado como influye la presencia conjunta e individual de O_2 y H_2S en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología.

Para la etapa de transporte, se han calculado la presión operacional mínima, la variación de presión y densidad con la distancia y el diámetro interno de tubería, parámetros necesarios para el diseño del ceoducto. Como es lógico, la presión en el ceoducto disminuye con la distancia y a la densidad le ocurre lo mismo, ya que depende de la presión. Se ha observado que ambas impurezas producen un aumento de la caída de la presión con la distancia y, por tanto, un aumento de la caída de densidad con respecto al CO₂ puro. La disminución de estas propiedades con la distancia es mayor si en la corriente están presentes ambas impurezas. En cuanto al diámetro interno de tubería, para mantener un flujo másico determinado, la presencia de las impurezas estudiadas por separado y en conjunto supone un aumento del diámetro de tubería necesario para su transporte respecto del CO₂ puro. Es posible contrarrestar el efecto negativo de las impurezas en la etapa de transporte modificando las condiciones de presión. A temperaturas bajas las caídas de presión y densidad son menores, así como el diámetro interno necesario, y a presiones altas el diámetro interno necesario también es menor.

Para las etapas de inyección y almacenamiento, se han calculado la capacidad de almacenamiento, la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos profundos y el flujo de permeación durante la inyección. Se han calculado los parámetros normalizados respecto de una corriente de CO₂ puro. El O₂ es una impureza no condensable y, por tanto, la mezcla CO₂ + O₂ presenta mínimos en la capacidad normalizada de almacenamiento y máximos en la velocidad ascensional de la pluma normalizada, lo que no es deseable. En cuanto al H₂S, impureza condensable, la mezcla CO₂ + H₂S presenta un comportamiento opuesto, con máximos en la capacidad de almacenamiento normalizada y mínimos es la velocidad ascensional de la pluma normalizada. La presencia conjunta de las impurezas produce un descenso en la capacidad de almacenamiento y un aumento en la velocidad ascensional de la pluma, ambos comportamientos son indeseables ya que disminuye la cantidad de CO₂ que se puede almacenar y aumenta la posibilidad de fuga. La elección de almacenamientos profundos (elevados valores de T y p) permitirá minimizar estos efectos negativos. En cuanto al flujo de permeación, se puede conseguir un efecto beneficioso dependiendo del sistema y de las condiciones de T y p .

En conclusión, la presencia conjunta de O₂ y H₂S en una corriente de CO₂ es mayoritariamente negativa en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS. Estas impurezas van a suponer un encarecimiento del proyecto: habrá una mayor caída de presión y densidad con la distancia, por lo que se necesitarán más estaciones recompresoras; se necesita un mayor diámetro de tubería interna para mantener un flujo másico determinado, lo que supone un mayor coste en materiales para la construcción de las tuberías; se reduce la capacidad de almacenamiento y aumenta la velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos profundos, esto implica un menor entrapamiento geológico, una menor disolución del CO₂ en las salmueras y un mayor peligro de fugas. A pesar de ello, en el trabajo se ha comentado que el control de las condiciones de T y p permite compensar en cierta manera estos efectos. Por ello, será necesario evaluar qué resulta más económico; introducir una etapa de purificación de las emisiones, generalmente cara, o el transporte, inyección y almacenamiento del CO₂ antropogénico sin purificación previa en las condiciones más ventajosas identificadas en este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2014. Mitigation of Climate Change. Summary for Policymakers and Technical Summary. **2014.**
2. *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Captura de CO₂: tecnologías para una captación a gran escala*, 1ª edición.; **2014.**
3. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. **2005.**
4. *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Transporte de CO₂: estado del arte, alternativas y retos*, 1ª edición.; **2013.**
5. *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. El almacenamiento de CO₂: mitigación del cambio climático*, 2ª edición.; **2018.**
6. *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas*, 1ª edición.; **2012.**
7. Enhanced oil recovery. Office of Fossil Energy and Carbon Management <https://www.energy.gov/fecm/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery> (accessed March 26, **2022**).
8. *Plataforma Tecnológica Española Del CO₂. Plan de Gestión de la Captura, Transporte, Almacenamiento y Usos del CO₂*, 2ª edición.; **2020.**
9. Global CCS Institute, 2021. Global Status of CCS 2021.
10. Xu, T.; Apps J.A; Pruess, K.; Yamamoto, H.; Numerical modelling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Chemical Geology* 242 (2007) 319-346. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.03.022>.
11. Lemmon, E.W.; Bell, I.H.; Huber, M.L.; McLinden, M.O.; NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2018. doi: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>.
12. 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, 3032-3091. <https://doi.org/10.021/je300655b>.
13. 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.**
14. Span, R; y Wagner, W; A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys Chem Ref. Data*, 25(6): 1509-1596, 1996.
15. NIST. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP) <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluid-thermodynamic-and-transport-properties-database-refprop> (accessed April 10, 2022).

16. Lozano-Martín, D.; Akubue, G.U.; Moreau, A.; Tuma, D.; Chamorro, C.R.; Accurate experimental (p, ρ , T) data of the (CO₂ + O₂) binary system for the development of models for CCS processes, *J. Chem. Thermodyn.* 150 (2020), 106210, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2020.106210>.
17. Mantovani, M.; Chiesa, P.; Valenti, G.; Gatti, M.; Consonni, S.; Supercritical pressure–density–temperature measurements on CO₂–N₂, CO₂–O₂ and CO₂–Ar binary mixtures, *J. Supercrit. Fluids* 61 (2011) 34–43, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.09.001>.
18. Mazzocchi, M.; Bosio, B.; Arato, E.; Pressure–density–temperature measurements of binary mixtures rich in CO₂ for pipeline transportation in the CCS process, *J. Chem. Eng. Data* 57 (10) (2012) 2774–2783, <http://dx.doi.org/10.1021/je300590v>.
19. Al-Siyabi, I.; Effect of Impurities on CO₂ Streams, PhD Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, **2013**.
20. Nazeri, M.; et al. 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/j.fluid.2016.04.024>.
21. Rivas, C.; Artal, M.; Velasco, I.; Blanco, S. T.; Fernández, J. Influence of Methane in Transport and Storage for CCS Technology. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46 (23): 13016-23. <http://dx.doi.org/10.1021/es3037737>
22. 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>.
23. CO₂ Pipeline Infrastructure. International Energy Agency 2014. IEAGHG Report 2013/18, January 2014. http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2013-18.pdf (accessed May 10, 2018).
24. Vandeginste, V.; Piessens, K. Pipeline design for a least - cost router application for CO₂ transport in the CO₂ sequestration cycle. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2008, 2 (4), 571 –581.
25. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>