



Universidad
Zaragoza

 **Facultad de Ciencias**
Universidad Zaragoza

Captura, transporte y almacenamiento del CO₂ antropogénico (CCS) para la reducción de gases de efecto invernadero: efecto de las impurezas H₂S y CH₄

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

Autora: Cristina Gómez Blanco

Director: Javier Fernández López

Departamento: Química Física

Facultad de ciencias, Universidad de Zaragoza

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 -----	4
4. Discusión: efecto de las impurezas en las etapas de transporte y almacenamiento -----	8
4.1. Etapa de transporte -----	8
4.1.1. Presión operacional mínima -----	9
4.1.2. Caída de presión y densidad a lo largo de la tubería -----	9
4.1.3. Diámetro interno de la tubería -----	12
4.2. Etapa de almacenamiento -----	15
4.2.1. Capacidad del reservorio normalizada -----	15
4.2.2. Velocidad ascensional en acuíferos salinos normalizada -----	17
4.2.3. Flujo de permeación normalizado -----	19
5. Conclusiones -----	22
6. Bibliografía -----	23
7. Anexos -----	25

RESUMEN

El almacenamiento geológico de CO₂ consiste en el depósito subterráneo de este compuesto. Se almacena a altas presiones en rocas porosas, profundas y estables. La captura de carbono junto con su almacenamiento, se conoce como tecnología CCS, que es una herramienta esencial para reducir los niveles atmosféricos de CO₂, y controlar y combatir el cambio climático.

Este CO₂ formado de manera antropogénica contiene determinadas impurezas que dependen del tipo de combustible utilizado y de los procesos de captura y acondicionamiento. La presencia de estas impurezas modifica las propiedades del fluido. Este trabajo se centra en las impurezas CH₄ y H₂S.

Las propiedades que se han estudiado son: densidad, viscosidad, y equilibrio líquido-vapor, en un rango de presiones entre 0 y 30 MPa, y de temperaturas desde 263,15 K hasta 373,15 K. A partir de estas propiedades se han calculado distintos parámetros técnicos de transporte (presión operacional mínima, caída de presión y de densidad, y diámetro interno) y almacenamiento (capacidad del reservorio, velocidad ascensional en acuíferos salinos y flujo de permeación).

Se han estudiado 3 mezclas con las siguientes composiciones molares:

- 97% CO₂ + 3% CH₄
- 97% CO₂ + 3% H₂S
- 94% CO₂ + 3% CH₄ + 3% H₂S

y se ha comparado su comportamiento con el del CO₂ puro.

Se ha concluido que la presencia de ambas impurezas son desfavorables en los parámetros de transporte y almacenamiento empleando la tecnología CCS, teniendo un mayor efecto negativo sobre estos parámetros la impureza CH₄.

ABSTRACT

Geological storage of CO₂ consists on the underground deposit of this substance. It is stored at high pressures in deep and stable porous rocks. Carbon capture and storage, is known as CCS technology, which is an essential tool for reduce atmospheric levels of CO₂, and control and combat climate change.

This CO₂, formed by anthropogenic activities, contains certain impurities that depend on the type of fuel used and the capture and conditioning processes. The presence of these impurities modifies the properties of the fluid. This work is focused on CH₄ and H₂S impurities.

The properties that have been studied are: density, viscosity, and liquid-vapor equilibrium, in a pressure range between 0 and 30 MPa, and temperatures from 263,15 K to 373,15 K. Based on these properties, different technical transport parameters (minimum operating pressure, pressure and density drop, and internal diameter) and storage (reservoir capacity, rising velocity in saline aquifers, and permeation flux) have been calculated.

It has been studied 3 mixtures with the following molar compositions:

- 97% CO₂ + 3% CH₄
- 97% CO₂ + 3% H₂S
- 94% CO₂ + 3% CH₄ + 3% H₂S

and its behavior has been compared with the behavior of pure CO₂.

The conclusion is that the presence of both impurities are unfavorable in transport and storage parameters using CCS technology. The presence of CH₄ has a bigger negative effect on these parameters than the H₂S impurity.

1. INTRODUCCIÓN

La captura y el almacenamiento de carbono (CCS)¹ consiste en la separación y captura del CO₂ de las emisiones a la atmósfera de procesos industriales, y el transporte y depósito permanente de este CO₂ en formaciones rocosas subterráneas a gran profundidad.

El CO₂ destinado al almacenamiento geológico proviene de fuentes industriales que emiten grandes cantidades de CO₂, principalmente aquellas destinadas a la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural). Este CO₂ iría a la atmósfera, en cambio, es capturado y depositado en el subsuelo.

El CO₂ es un gas de efecto invernadero. A medida que los niveles de CO₂ atmosférico aumentan respecto a los niveles naturales, el clima se vuelve más cálido, cambiando el balance natural en muchas partes del mundo, lo que acelera el cambio climático.

El Acuerdo de París establece los criterios globales a cumplir para evitar el cambio climático, manteniendo el calentamiento global por debajo de 2°C.² Para ello, sería necesaria la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂ junto con vapor de agua y otros gases como CH₄, cuya emisión se acentúa por la actividad humana) en al menos un 40% para el año 2030 con respecto a las del año 1990. Se estima que 2/3 de las emisiones de CO₂ provienen de la quema de combustibles fósiles, y que el 80% de la energía mundial también es suministrada por estos combustibles.^{3,4}

La tecnología CCS tiene como objetivo reducir estas emisiones de CO₂, para así combatir el cambio climático. Esta tecnología se compone de tres etapas:

1. Captura: consiste en la separación del CO₂ del resto de los gases de combustión. La etapa de captura es la más costosa de las tres (más del 80% del coste total reside en esta etapa).⁵ Existen tres sistemas de captura de CO₂:⁶
 - Post-combustión: consiste en la separación del CO₂ que se encuentra diluido en el conjunto de gases de combustión obtenidos al quemar con aire un combustible fósil.
 - Pre-combustión: el combustible se gasifica y se convierte en una mezcla gaseosa de H₂ y CO.⁵ El H₂ se separa de esta mezcla y se aprovecha en otros procesos, mientras que el CO se hace reaccionar con agua para producir CO₂.
 - Oxicombustión: se basa en la combustión de un combustible fósil en presencia de oxígeno puro. Esto aumenta la concentración de CO₂ en el gas de combustión, lo que facilita su separación antes de la siguiente etapa.
2. Transporte: se transporta este CO₂ a través de tuberías, camiones o barcos hasta el sitio de almacenamiento. Esta etapa no siempre es necesaria, ya que el sitio de captura y el de almacenamiento pueden estar próximos, pero esto no es lo habitual. Para transportar grandes cantidades, el uso de tuberías (ceoducto) es el método más eficiente.¹
3. Almacenamiento: se almacena el CO₂, en condiciones supercríticas, en un yacimiento geológico profundo. A medida que la profundidad aumenta, se incrementa la cantidad de CO₂ que puede ser almacenada para un mismo volumen de roca.¹ El sitio de almacenamiento debe estar bien estudiado y ser seguro, por lo que se suelen utilizar depósitos de rocas profundas y

porosas donde había yacimientos de gas o petróleo, acuíferos salinos profundos o vetas de carbón inexplotables.

Una vez inyectado, el CO₂ queda atrapado dentro de los poros de las rocas. A medida que transcurra el tiempo, este CO₂ se disolverá en agua y se combinará químicamente con sustancias presentes en la roca, lo que aumentará la seguridad del almacenamiento.

Dependiendo del combustible utilizado y de las técnicas de captura, la corriente de CO₂ puede contener distintos tipos de impurezas, que modificarán las propiedades de la mezcla. Estas propiedades determinan los parámetros de trabajo y operación en la tecnología CCS, por lo que es necesario conocerlas. En este trabajo se ha estudiado una corriente de CO₂ con las impurezas H₂S y CH₄.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es cuantificar la influencia de determinadas impurezas (CH₄ y SH₂) en las propiedades del CO₂ antropogénico, comparándolas con las que se tendrían en caso de que el CO₂ fuera puro, y así optimizar los parámetros de transporte y almacenamiento de la tecnología CCS.

Para este estudio, se han realizado una serie de cálculos que nos han permitido obtener objetivos parciales, como son:

- Cálculo de densidades, ρ , y viscosidades, η , tanto del CO₂ puro como de las mezclas binarias (97% CO₂ + 3% CH₄; 97% CO₂ + 3% H₂S) y de la mezcla ternaria (94% CO₂ + 3% H₂S + 3% CH₄) a distintas presiones (p : 0 – 30 MPa) y temperaturas (T : 263,15 K – 373,15 K). Porcentajes en composición molar
- Cálculo del equilibrio líquido-vapor (ELV) de estas 3 mezclas y del CO₂ puro a las temperaturas subcríticas.
- Cálculo de los parámetros de transporte por tubería (presión operacional mínima, caída de presión y densidad, y diámetro interno de la tubería, D) para las 3 mezclas y el CO₂ puro, y comparación de la mezcla ternaria con las binarias y con el CO₂ puro.
- Cálculo de los parámetros de almacenamiento normalizados respecto al CO₂ puro (capacidad del reservorio, M/M_0 , velocidad ascensional, v/v_0 , y flujo de permeación, \dot{M}/\dot{M}_0) para las 3 mezclas, y comparación de la mezcla ternaria con las binarias.

La captura por pre-combustión es la tecnología más utilizada en la industria química para producir, a partir de combustibles fósiles, sustancias como H₂ o NH₃, y separarlas del CO₂.⁶ Por lo tanto, en este trabajo se han estudiado las composiciones de las mezclas que sean representativas del proceso de captura por pre-combustión. Para ello se ha tenido en cuenta que el valor límite en pre-combustión para el H₂S es de 3,4%.⁶ Como lo que se pretende es comparar los efectos de estas dos impurezas para una misma concentración, se han tomado 3% en concentración molar para H₂S y la misma cantidad para CH₄.

3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS

Las composiciones molares de los sistemas con los que se ha trabajado son:

- CO₂ puro
- 97% CO₂ + 3% CH₄
- 97% CO₂ + 3% H₂S
- 94% CO₂ + 3% CH₄ + 3% H₂S

Las presiones a las que se han estudiado estos sistemas van desde 0 hasta 30 MPa (teniendo en cuenta las presiones de rocío y de burbuja en caso de que las temperaturas sean subcríticas).

Las temperaturas con las que se ha trabajado son:

- Temperaturas de transporte: 263,15 K, 273,15 K, 283,15 K, 293,15 K y 303,15 K.
- Temperaturas de almacenamiento: 313,15 K, 333,15 K, 353,15 K y 373,15 K.

3.1. Metodología

Los datos de densidad, viscosidad y el ELV de nuestros sistemas, se han obtenido con el programa REFPROP 9.1.⁷ Para proporcionarlos, el programa utiliza distintas ecuaciones: para la densidad (ρ) y el ELV, utiliza la ecuación de estado EoS GERG-2008,⁸ mientras que para la viscosidad (η) usa un método mejorado y extendido de los estados correspondientes.⁹

La EoS GERG-2008 fue desarrollada por Kunz y Wagner, y es una ecuación de estado que proporciona las propiedades termodinámicas de determinados gases y sus mezclas en todo el rango de composiciones (contiene datos de 21 componentes provenientes del gas natural).^{8,10} La ecuación GERG-2008 cubre las fases líquida y gaseosa, la región supercrítica y los estados de equilibrio líquido-vapor para las distintas mezclas de componentes.

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas de los componentes puros, el programa utiliza distintas ecuaciones de estado: en el caso del CO₂ puro hace uso de la ecuación desarrollada por Span y Wagner,¹¹ para el CH₄ utiliza la ecuación de Setzmann y Wagner,¹³ y en el caso del H₂S la ecuación de Lemmon y Span.¹²

Los valores de las propiedades obtenidas para la mezcla ternaria se han comparado con los correspondientes a las mezclas binarias y al CO₂ puro.

3.2. Resultados

En la figura 1 se representan gráficamente las densidades de los 4 sistemas a todas las temperaturas estudiadas, en el rango de presiones de trabajo mencionado (0 – 30 MPa):

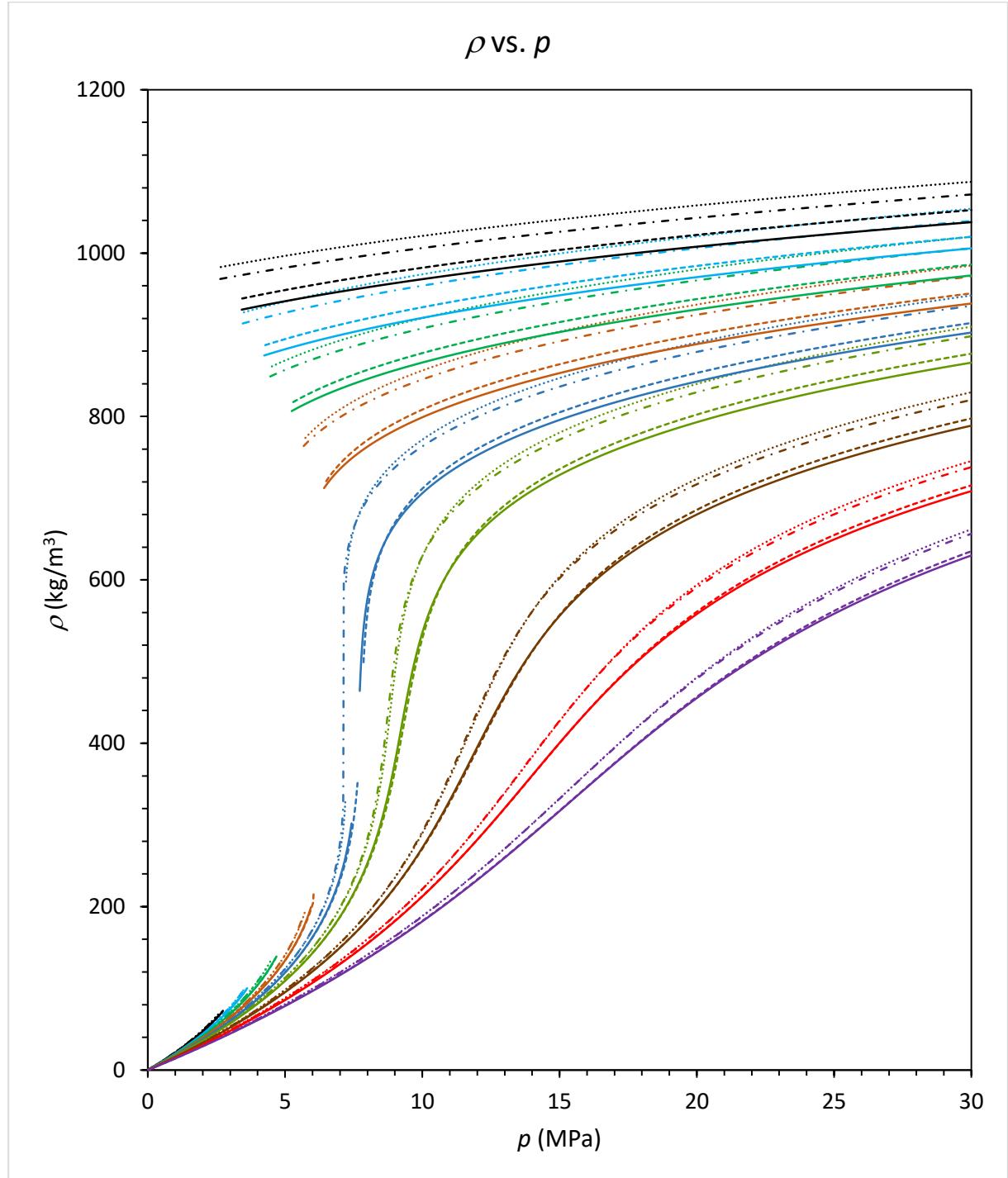


Figura 1. Densidades, ρ , en función de la presión de trabajo, p , a las temperaturas: 263,15 K (representada en color negro), 273,15 K (azul claro), 283,15 K (verde), 293,15 K (granate), 303,15 K (azul oscuro), 313,15 K (verde oliva), 333,15 K (marrón), 353,15 K (rojo) y 373,15 K (morado). Se representan las densidades de los sistemas: CO₂ puro (línea de puntos), CO₂ + H₂S (línea de trazo-punto-trazo), CO₂ + CH₄ (línea de trazos) y la mezcla ternaria CO₂ + CH₄ + H₂S (línea continua).

En esta figura se observa cómo a medida que aumenta la presión y la temperatura de trabajo es menor, la densidad tanto de la sustancia pura como de las mezclas aumenta.

Si se comparan los 4 sistemas entre sí, se observa que el sistema que posee una mayor densidad es el CO₂ puro. La mezcla ternaria tiene una menor densidad que la correspondiente a los otros 3 sistemas. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la presencia de las dos impurezas, en las mezclas binarias, disminuye la densidad del sistema respecto a la del CO₂ puro. La mezcla CO₂ + H₂S tiene una densidad ligeramente inferior a la de CO₂, al igual que la mezcla CO₂ + CH₄ tiene una densidad visiblemente menor a la del CO₂. Se observa que la densidad de la mezcla ternaria disminuye respecto al CO₂ puro lo correspondiente a estas dos impurezas actuando de manera conjunta: la contribución de ambas impurezas es prácticamente aditiva.

A las temperaturas subcríticas se han obtenido gráficas discontinuas, debidas al equilibrio líquido-vapor. La gráfica se divide así en dos regiones: región de baja densidad (estado de vapor, la presión más alta de esta región se denomina *presión de rocío*; indica la presión a la que se forma la primera gota de líquido a una determinada temperatura) y región de alta densidad (estado líquido, la presión más baja de esta región se denomina *presión de burbuja*; indica la presión a la que se forma la primera burbuja de gas a cada temperatura).

A las temperaturas supercríticas, las gráficas son continuas; no hay equilibrio líquido-vapor.

En la figura 2 se representan las viscosidades de los 4 sistemas a las temperaturas y presiones de trabajo.

Al observar esta figura en la región de altas presiones (fase líquida), se llega a la misma conclusión que en el caso de la densidad: conforme la presión de trabajo y la temperatura aumentan, la viscosidad se hace cada vez mayor. Se observa que a temperaturas bajas las gráficas son discontinuas (temperaturas subcríticas, hay equilibrio líquido-vapor), mientras que a temperaturas altas, las gráficas son continuas (temperaturas supercríticas, no hay equilibrio líquido-vapor).

En la región de bajas presiones, el valor de viscosidad tiene una pendiente positiva muy pequeña, lo que indica que la viscosidad apenas varía con la presión en fase vapor.

Al comparar los 4 sistemas entre sí, también se obtienen resultados similares: el sistema que posee un valor de viscosidad más alto es el CO₂ puro, seguido de la mezcla binaria CO₂ + H₂S, cuyo valor de viscosidad es muy parecido al de la sustancia pura. A continuación, se encuentra la mezcla binaria CO₂ + CH₄ seguida muy de cerca por la mezcla ternaria. Como la presencia tanto de H₂S como de CH₄ disminuyen el valor de la viscosidad, tiene sentido observar que la mezcla ternaria es la que posee un valor de viscosidad menor; de nuevo se comprueba que los efectos de estas dos sustancias se comportan como prácticamente aditivos.

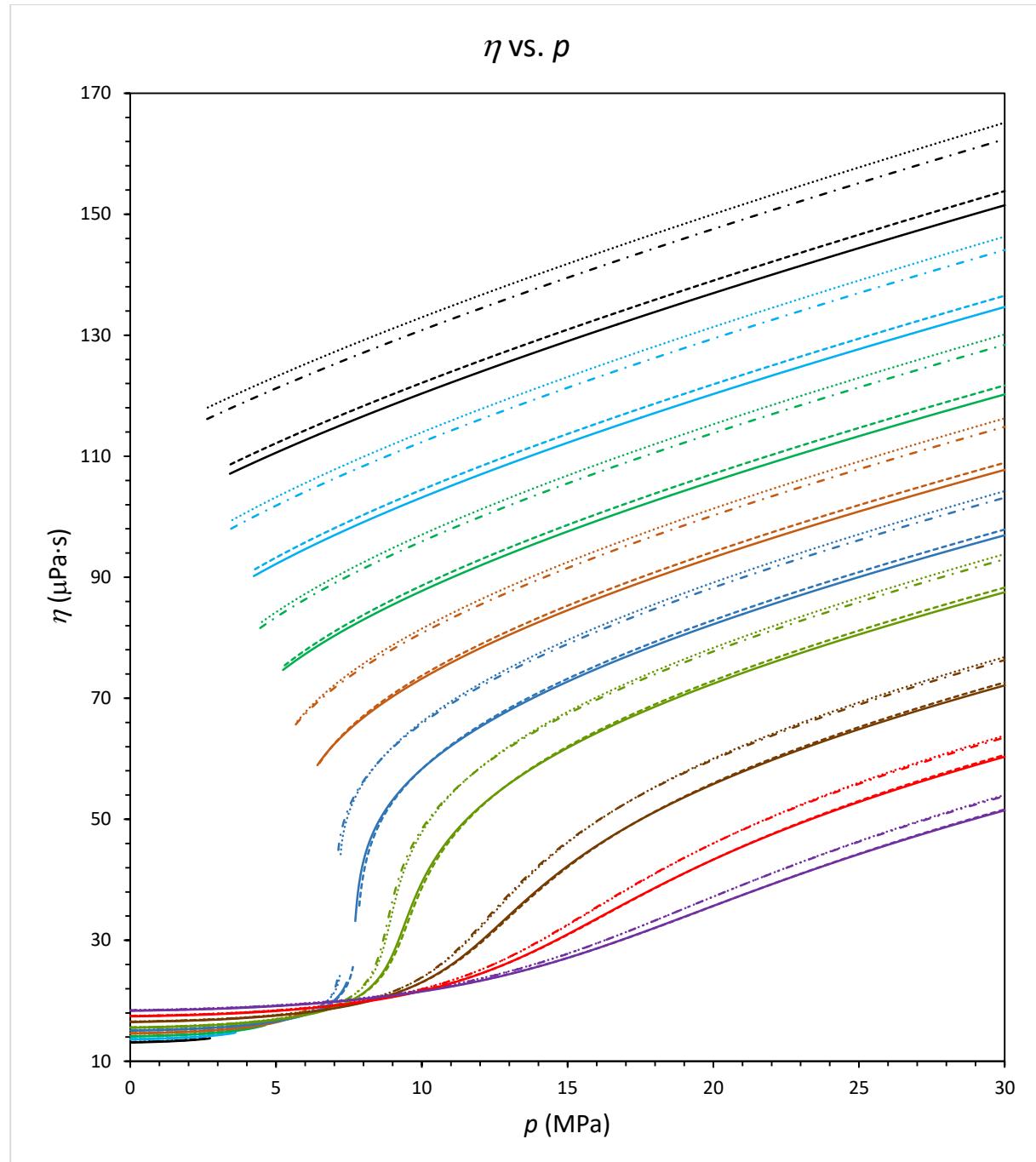


Figura 2. Viscosidades, η , en función de la presión de trabajo, p , a las temperaturas: 263,15 K (representada en color negro), 273,15 K (azul claro), 283,15 K (verde), 293,15 K (granate), 303,15 K (azul oscuro), 313,15 K (verde oliva), 333,15 K (marrón), 353,15 K (rojo) y 373,15 K (morado). Se representan las densidades de los sistemas: CO₂ puro (línea de puntos), CO₂ + H₂S (línea de trazo-punto-trazo), CO₂ + CH₄ (línea de trazos) y la mezcla ternaria CO₂ + CH₄ + H₂S (línea continua).

En la figura 3 se ha representado el equilibrio líquido-vapor (ELV) de los 4 sistemas a las temperaturas de trabajo subcríticas. Estos datos están recogidos en las tablas 1 – 4 del ANEXO I, junto con los datos de las propiedades críticas (tablas 5 – 8).

Equilibrio líquido - vapor 4 sistemas

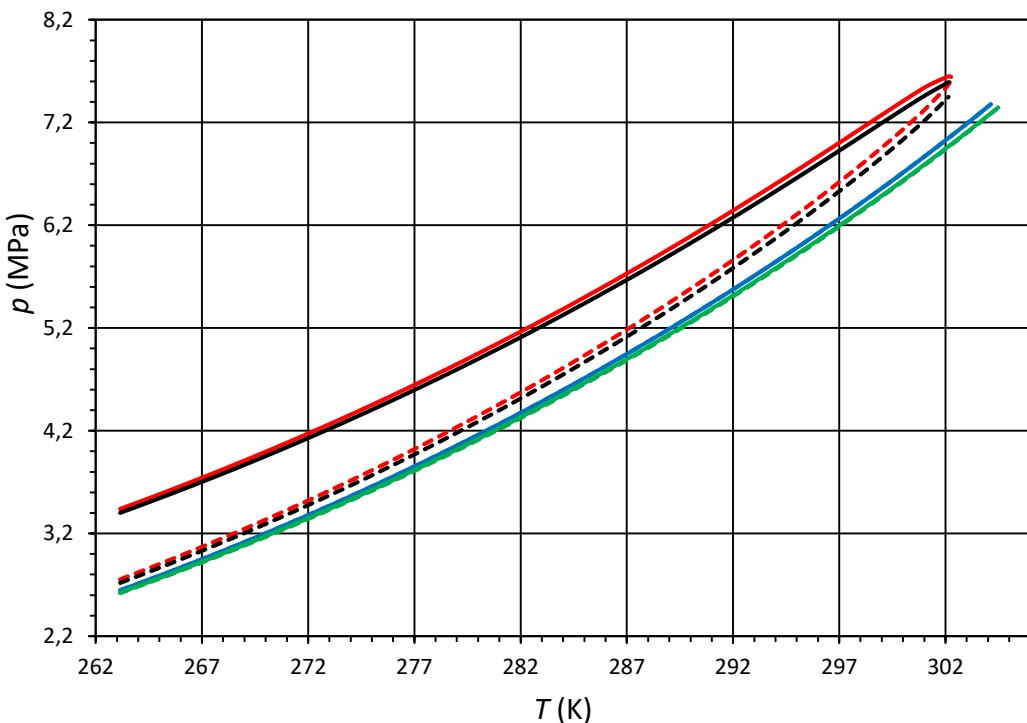


Figura 3. ELV de los cuatro sistemas: CO₂ puro (color azul), CO₂ + CH₄ (rojo), CO₂ + H₂S (verde) y mezcla ternaria CO₂ + CH₄ + H₂S (negro).

Conforme la temperatura aumenta, tanto la presión de rocío como la presión de burbuja aumentan.

La presencia de impurezas en las mezclas binarias y ternaria también provoca un aumento de las presiones de rocío y de burbuja de las mezclas respecto a la presión de saturación del CO₂ puro. En el caso de la mezcla binaria CO₂ + H₂S, las presiones de burbuja y de rocío tienen valores muy próximos, por lo que al observar la gráfica se ve un solapamiento entre ellas.

En cuanto a las propiedades críticas, la presencia de CH₄ provoca una disminución de la temperatura y un aumento de la presión críticas, mientras que la presencia de H₂S produce un aumento de la temperatura y una disminución de la presión. Al comparar los valores obtenidos para la mezcla ternaria con los del CO₂ puro, se observa una disminución de la temperatura y un aumento de la presión críticas, que corresponden a las dos impurezas actuando conjuntamente. Se concluye que la presencia de CH₄ tiene una mayor contribución en las propiedades críticas que la impureza H₂S, siendo ambas prácticamente aditivas.

Debido a la toxicidad del sistema binario CO₂ + H₂S, hay muy pocos datos experimentales disponibles.¹⁴ Nazeri et al. 2016,¹⁴ realizó un estudio para evaluar la precisión de predicción de las ecuaciones de estado propuestas para este sistema, comparándolas con las densidades que se han medido experimentalmente, y se ha concluido que existe una buena concordancia entre los valores predichos de las propiedades y los valores obtenidos de manera experimental.

En cuanto al sistema binario $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, sí existen datos experimentales de densidad y del ELV.¹⁵ El CO_2 y el CH_4 son dos gases de efecto invernadero, y se consideran dos de los gases causantes del calentamiento global, por lo que se han estudiado para ver el efecto que tienen en el medioambiente actuando de manera conjunta. Se ha comprobado que la EoS utilizada reproduce correctamente el comportamiento de este sistema en las condiciones de trabajo.

Del sistema ternario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$, no hay datos experimentales (densidad y ELV). La ecuación GERG-2008 reproduce correctamente los resultados experimentales de las mezclas binarias $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ y $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, por lo que se ha utilizado esta ecuación para obtener los datos de la mezcla ternaria.^{14,15}

4. DISCUSIÓN: EFECTO DE LAS IMPUREZAS EN LAS ETAPAS DE TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO

A partir de los resultados obtenidos al calcular las propiedades de los sistemas, se ha estudiado el efecto de las impurezas en la etapa de transporte y en la de almacenamiento de la tecnología CCS, mediante la obtención de varios parámetros técnicos de transporte y almacenamiento y su comparación con los correspondientes al CO_2 puro.

4.1. ETAPA DE TRANSPORTE

En la etapa de transporte se han considerado los siguientes parámetros: presión operacional mínima, caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería, y diámetro interno de la tubería. Las ecuaciones necesarias para el cálculo de estos parámetros son:¹⁶

Parámetro	Ecuación	Símbolos
Número de Reynolds, Re	$Re = \frac{4m}{\pi D \eta}$	m = Flujo de masa (kg/s) D = Diámetro interno (m) η = Viscosidad del fluido (Pa·s)
Factor de fricción, f	$f = \frac{1,325}{[\ln[\frac{e}{3,7D} + \frac{5,74}{Re^{0,9}}]]^2}$	e = Factor de rugosidad (m) D = Diámetro interno (m) Re = Número de Reynolds
Caída de presión por metro, $\Delta P/L$	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2 D^5}$	f = Factor de fricción m = Flujo de masa (kg/s) ρ = Densidad del fluido (kg/m ³) D = Diámetro interno (m)
Diámetro interno de la tubería, D	$D = \left[\frac{8fm^2}{\rho\pi^2 \frac{\Delta P}{L}} \right]^{1/5}$	f = Factor de fricción m = Flujo de masa (kg/s) ρ = Densidad del fluido (kg/m ³) $\Delta P/L$ = Caída de presión por metro (Pa/m)

Tabla 1. Ecuaciones utilizadas en el cálculo de los parámetros asociados a la etapa de transporte.¹⁶

El fluido debe estar en fase densa, líquida o supercrítica para ser transportado. Como las temperaturas por donde pasa la tubería son temperaturas ambiente, hay que ajustar la presión para que el fluido sea denso o supercrítico a esas temperaturas.

4.1.1. PRESIÓN OPERACIONAL MÍNIMA

La presión de burbuja a una determinada temperatura es la presión a la que se forma la primera burbuja de gas cuando la presión disminuye a una temperatura constante. A presiones mayores que esta, la mezcla está en fase líquida.

En la etapa de transporte, el fluido debe estar en fase densa, líquida o supercrítica para un transporte eficaz, ya que en fase gaseosa ocupará un volumen mayor. Además, la presencia de dos fases (líquida y gas) genera burbujas y turbulencias que pueden dañar las instalaciones. Por tanto, para tener una mayor seguridad en la etapa de transporte, se debe trabajar a presiones superiores a la presión de burbuja.

	Presión operacional mínima (MPa)			
	CO ₂	CO ₂ + CH ₄	CO ₂ + H ₂ S	CO ₂ + H ₂ S + CH ₄
263,15 K	2,66	3,44	2,64	3,42
273,15 K	3,50	4,28	3,46	4,24
283,15 K	4,52	5,30	4,46	5,24
293,15 K	5,74	6,50	5,68	6,42
303,15 K	7,22	7,14

Tabla 2. Presiones operacionales mínimas (presiones de burbuja) obtenidas para las 3 mezclas y para el CO₂ puro.

Con los datos obtenidos se observa que, para una misma composición, a medida que aumenta la temperatura, la presión mínima a la que hay que operar también aumenta, lo que complicará el transporte, pues trabajar a presiones altas es un proceso más costoso de realizar.

También se observa que la presencia de la impureza H₂S en la mezcla binaria reduce ligeramente la presión operacional mínima respecto a la que tiene el CO₂ puro, mientras que la impureza CH₄ la aumenta de forma considerable. Por tanto, la impureza CH₄ tiene un mayor efecto en el valor de la presión operacional mínima.

Estos dos efectos son prácticamente aditivos, y se contrarrestan en parte en el caso de la mezcla ternaria, cuya presión operacional mínima es el resultado de aplicar al CO₂ las dos contribuciones, y es mayor que la del CO₂ puro a todas las temperaturas estudiadas.

4.1.2. CAÍDA DE PRESIÓN Y DE DENSIDAD A LO LARGO DE LA TUBERÍA

Para realizar el cálculo de estos parámetros, la densidad y la viscosidad de la fase densa a cada temperatura, se han ajustado mediante polinomios que corresponden a la forma:

$$X(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6 \quad (1)$$

siendo X la densidad, ρ , o la viscosidad, η (los coeficientes de los polinomios, así como las desviaciones medias relativas (MRD), están recogidos en las tablas 9 – 16 del anexo II).

Se han fijado determinadas condiciones de la tubería para su cálculo, que reproducen posibles condiciones reales:

- Diámetro interno de tubería D : 0,508 m (20 pulgadas)
- Flujo de masa, m : 317,100 kg/s (10 Mt/año)
- Rugosidad de la tubería, e : 0,000046 m
- Presión de entrada a la tubería: 20 MPa

Cuanto mayor es la caída de presión, menor es la distancia que recorre el fluido antes de alcanzar el valor de la presión operacional mínima, momento en el que hay que represurizar.

En la figura 4 se representa la caída de presión de los 4 sistemas a las temperaturas de transporte en función de la distancia recorrida, L . Se observa que la presencia de las impurezas hace que la caída de presión a lo largo de la tubería sea más rápida, teniendo un mayor efecto negativo la impureza CH₄.

H₂S acelera ligeramente la caída de presión, mientras que CH₄ la acelera más fuertemente. Los efectos de estas dos impurezas son prácticamente aditivos, por tanto, la caída de presión en la mezcla ternaria es más rápida (tanto como la suma de las dos mezclas binarias).

La figura 5 representa la caída de densidad para los 4 sistemas a las temperaturas de transporte en función de la distancia recorrida, L . En ella se puede apreciar que la presencia de impurezas tiene un efecto negativo sobre la caída de densidad, por lo que la mezcla es capaz de recorrer una distancia menor antes de que sea necesario aplicar el proceso de recompresión.

La presencia de ambas impurezas hace que la caída de densidad sea más rápida respecto a la del CO₂ puro, teniendo un mayor efecto negativo la impureza CH₄. La mezcla ternaria es la que presenta una caída de densidad más rápida, que se debe a que los efectos de las dos impurezas son prácticamente aditivos.

A medida que aumenta la temperatura, aumenta la caída de presión, y por tanto, la distancia recorrida en la tubería antes de necesitar una represurización es menor.

Caída de p

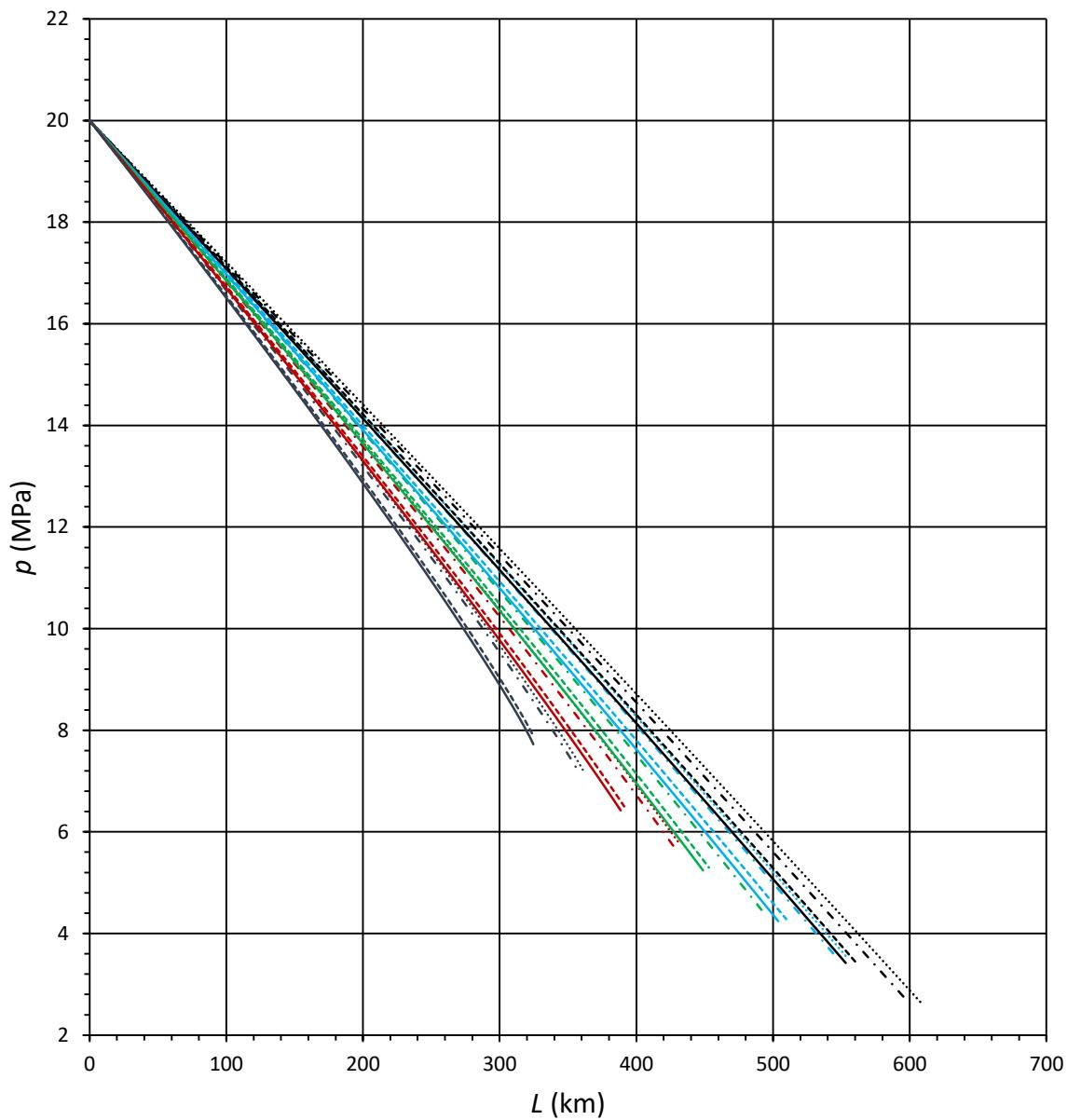


Figura 4. Caída de presión, p , a lo largo de la tubería, L , para los 4 sistemas: CO₂ puro (línea de puntos), CO₂ + H₂S (línea de trazo-punto-trazo), CO₂ + CH₄ (línea de trazos) y la mezcla ternaria CO₂ + CH₄ + H₂S (línea continua), a las temperaturas: 263,15 K (color negro), 273,15 K (azul claro), 283,15 K (verde), 293,15 K (granate) y 303,15 K (azul oscuro).

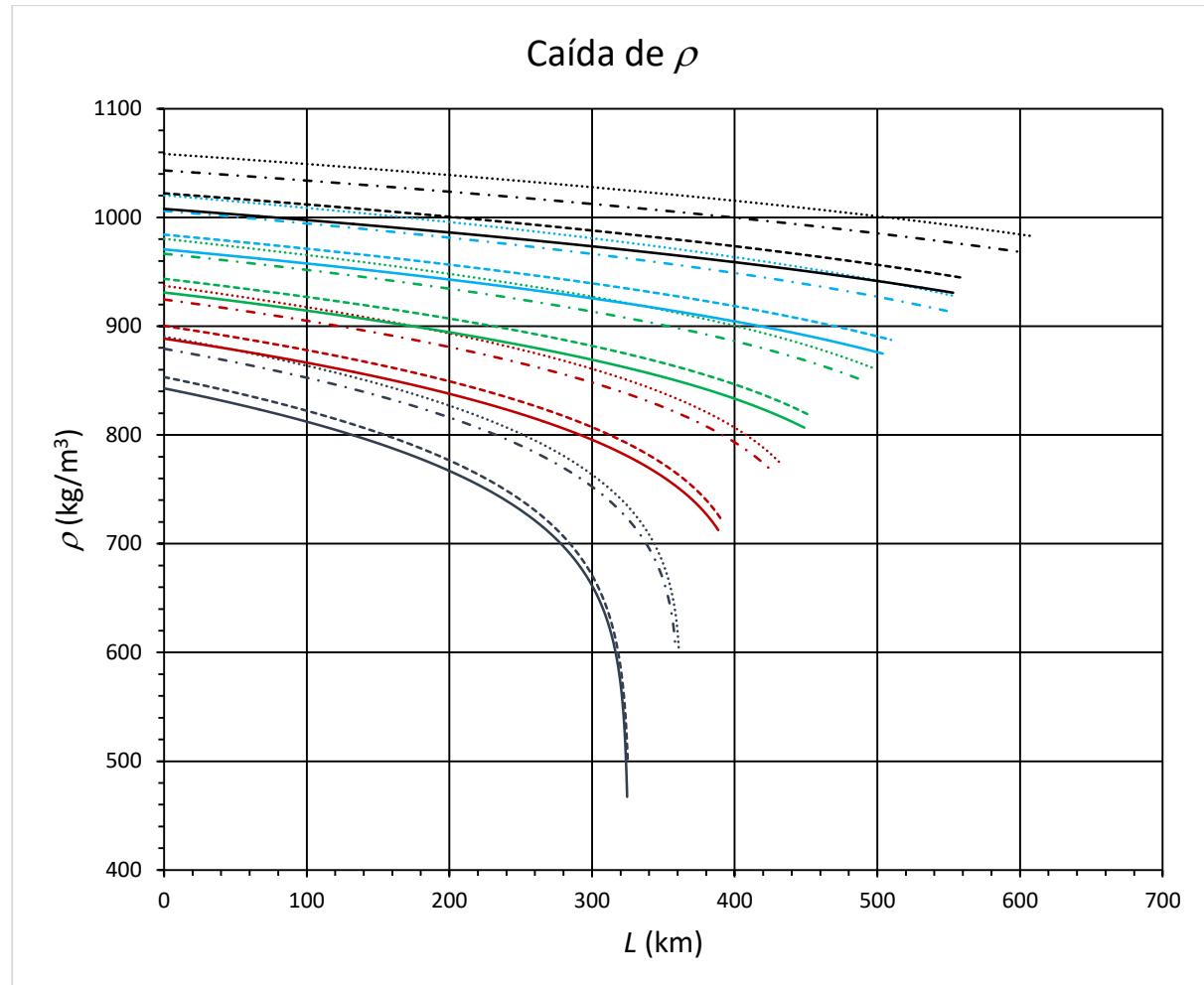


Figura 5. Caída de densidad, ρ , a lo largo de la tubería, L , para los 4 sistemas: CO_2 puro (línea de puntos), $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (línea de trazo-punto-trazo), $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (línea de trazos) y la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ (línea continua), a las temperaturas: 263,15 K (color negro), 273,15 K (azul claro), 283,15 K (verde), 293,15 K (granate) y 303,15 K (azul oscuro).

4.1.3. DIÁMETRO INTERNO DE LA TUBERÍA

El diámetro interno es importante a la hora de transportar un determinado fluido, pues de él dependerá el flujo que será capaz de transportar la propia tubería (es decir, la cantidad de masa que recorrerá la tubería por unidad de tiempo).

El diámetro interno se ha calculado a través de un proceso iterativo. Los parámetros a tener en cuenta han sido:

- Promedio de caída de presión a lo largo de la tubería obtenida para los 4 sistemas a todas las temperaturas comprendidas entre 263,15 K y 303,15 K, $\Delta p/L: 31,88$
- Se han estudiado a las presiones: 8 MPa, 14 MPa y 20 MPa
- Rugosidad de la tubería, $e: 0,000046$ m
- Flujo de masa, $m: 310 - 324$ kg/s a intervalos de 0,5 kg/s

En la figura 6 se ha representado el diámetro interno de la tubería, D , en función del flujo de masa, m , a 14 MPa y 283,15 K (condiciones de presión y temperatura intermedias).

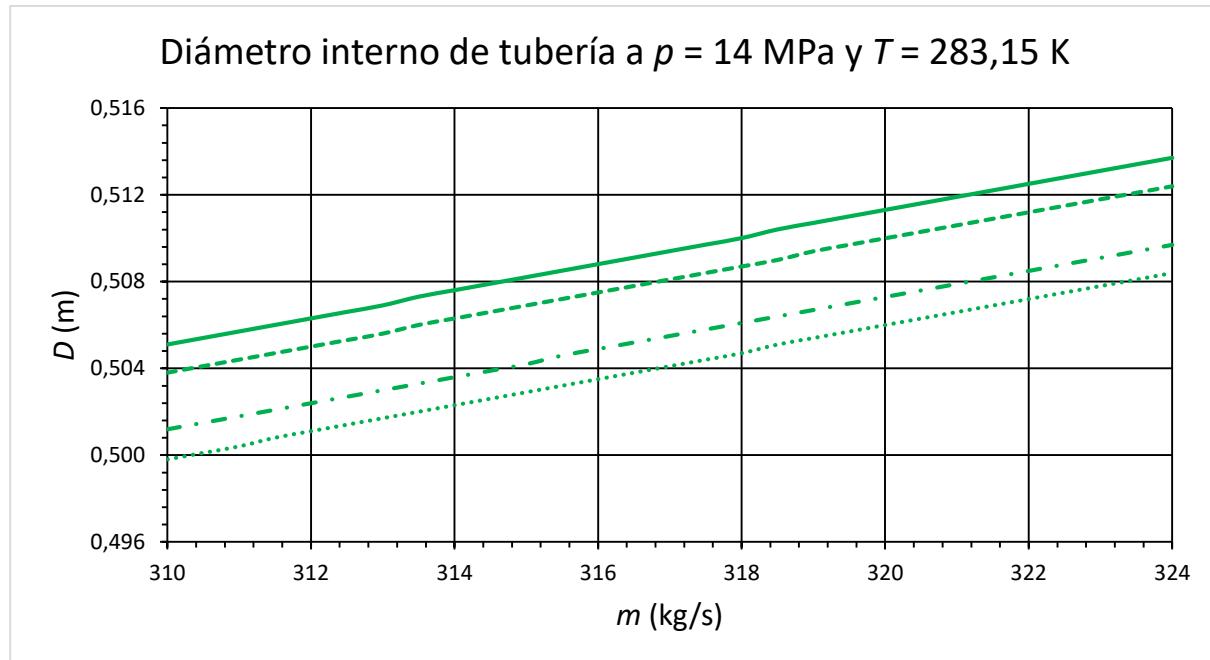


Figura 6. Diámetro interno de tubería, D , frente al flujo de masa, m , para los 4 sistemas: mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ (línea continua), $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (línea de trazos), $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (línea de trazo – punto – trazo) y CO_2 puro (línea de puntos), a la presión de 14 MPa y a la temperatura 283,15 K (verde).

En la figura 7 se ha representado el diámetro interno de la tubería, D , en función del flujo de masa, m , a 283,15 K para el CO_2 puro y la mezcla ternaria.

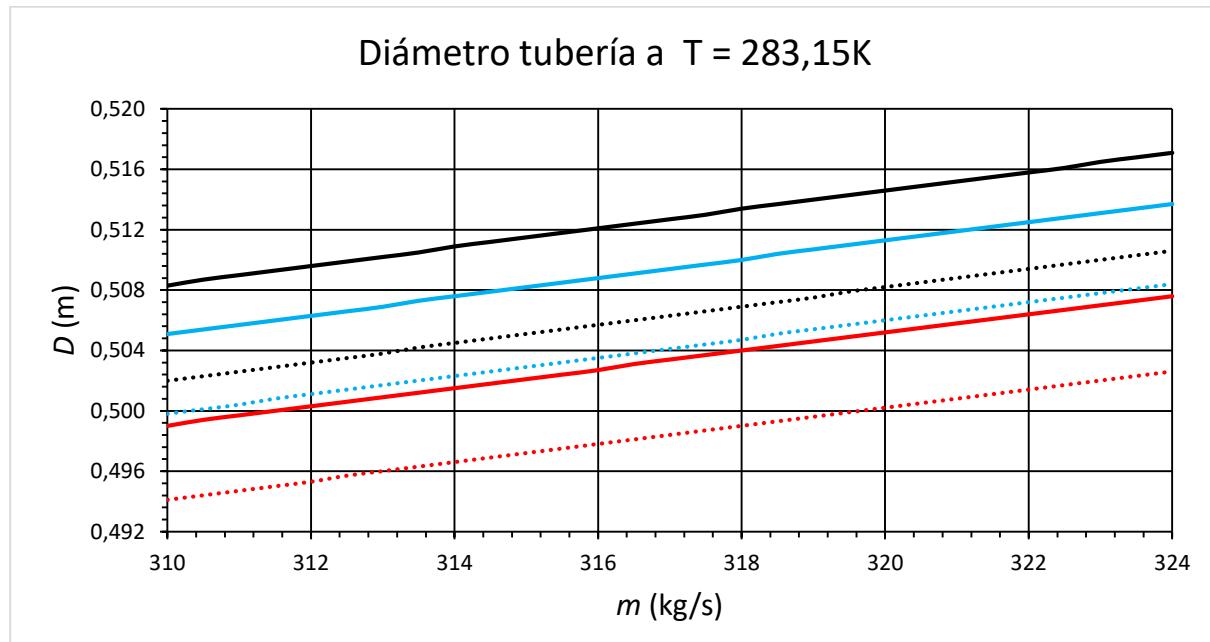


Figura 7. Diámetro interno de tubería, D , frente al flujo de masa, m , para los sistemas CO_2 puro (línea de puntos) y mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ (línea continua), a las presiones 8 MPa (negro), 14 MPa (azul claro) y 20 MPa (rojo), y a la temperatura 283,15 K.

El comportamiento de los sistemas es similar para el resto de temperaturas y presiones: a medida que la temperatura aumenta, el diámetro necesario para transportar un determinado flujo también aumenta, debido a la disminución de la densidad del fluido.

En la figura 8 se representa el diámetro interno de tubería, D , en función del flujo de masa, m , para los 4 sistemas, a las temperaturas de transporte y a la presión de 14 MPa.

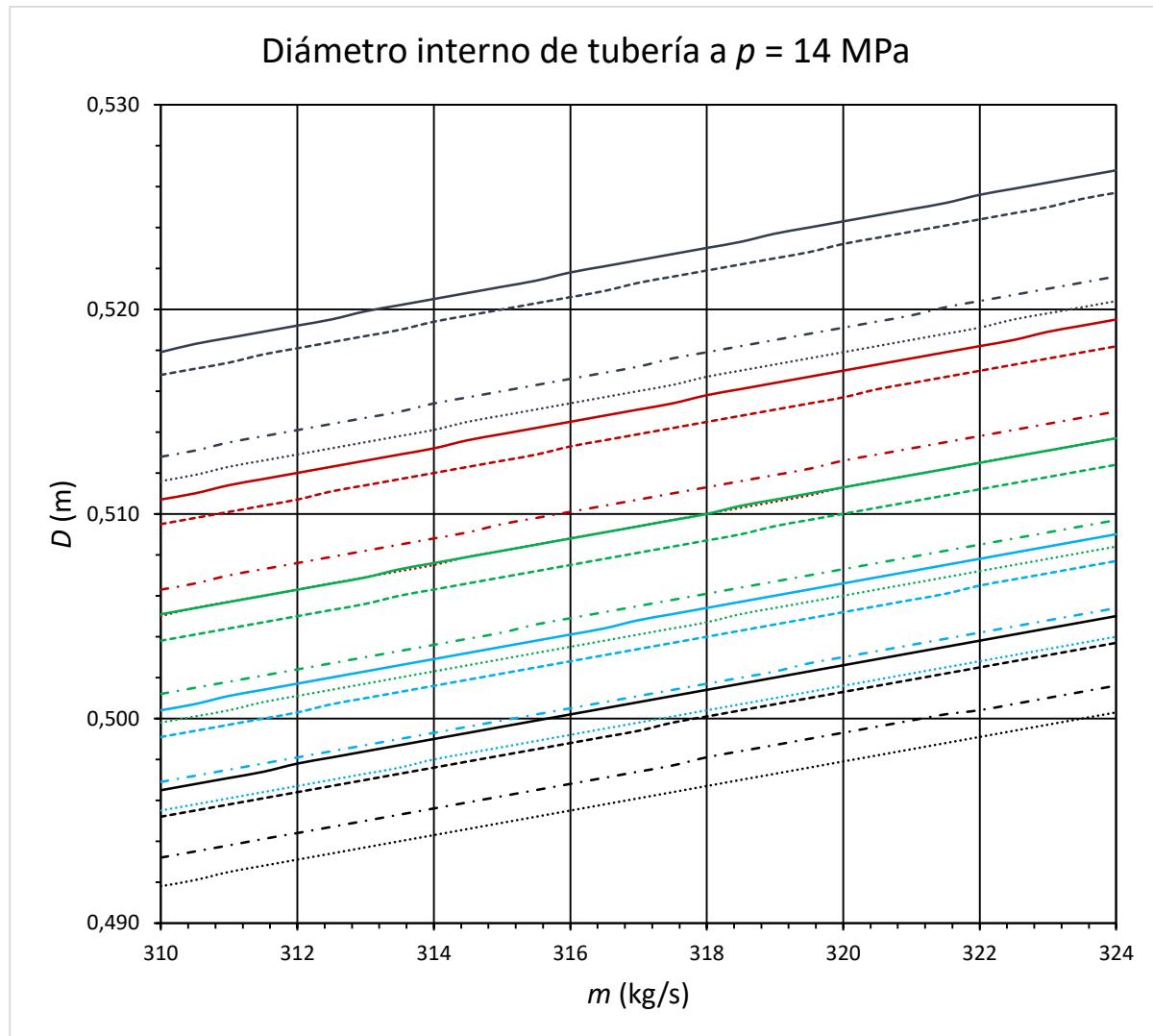


Figura 8. Diámetro interno de tubería, D , en función del flujo de masa, m , para los 4 sistemas: la mezcla ternaria CO₂ + CH₄ + H₂S (línea continua), CO₂ + CH₄ (línea de trazos), CO₂ + H₂S (línea de trazo-punto-trazo) y CO₂ puro (línea de puntos) y a las temperaturas: 263,15 K (color negro), 273,15 K (azul claro), 283,15 K (verde), 293,15 K (granate) y 303,15 K (azul oscuro), y a la presión de 14 MPa.

A medida que la temperatura aumenta y la presión es menor, el diámetro interno de la tubería debe ser mayor (suponiendo que se transporta un flujo de masa constante). Esto se debe fundamentalmente a la disminución de la densidad del fluido.

El fluido formado por CO₂ puro requiere diámetros internos de tubería menores que los fluidos con impurezas. La impureza CH₄ tiene un mayor efecto que H₂S, siendo ambas impurezas prácticamente aditivas, por lo que la mezcla ternaria es la que requiere diámetros internos mayores para transportar un mismo flujo de fluido.

4.2. ETAPA DE ALMACENAMIENTO

Los parámetros estudiados en la etapa de almacenamiento están normalizados respecto al CO₂ puro, X/X_0 , donde X es el parámetro correspondiente a las mezclas y X_0 el correspondiente al CO₂ puro. Estos parámetros normalizados son: capacidad del reservorio, velocidad ascensional y flujo de permeación. Las ecuaciones utilizadas en el cálculo de estos parámetros se recogen en la siguiente tabla:¹⁵

Parámetro	Ecuación	Símbolos
Capacidad del reservorio normalizada, M/M_0	$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 [1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right)]}$	ρ = Densidad ajustada del fluido (kg/m ³) ρ_0 = Densidad del CO ₂ puro (kg/m ³) m_i = Masa de las impurezas en la mezcla m_0 = Masa del CO ₂ puro en la mezcla
Velocidad ascensional en acuíferos salinos normalizada, v/v_0	$\frac{v}{v_0} = \frac{(\rho_{acuífero} - \rho)(\rho_0 \eta_0)}{(\rho_{acuífero} - \rho_0)(\rho \eta)}$	$\rho_{acuífero}$ = Densidad del acuífero ^(*) (kg/m ³) ρ = Densidad de la mezcla (kg/m ³) ρ_0 = Densidad del CO ₂ puro (kg/m ³) η = Viscosidad de la mezcla (μPa·s) η_0 = Viscosidad del CO ₂ puro (μPa·s)
Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 [1 + \sum_i \frac{m_i}{m_0}]}$	ρ = Densidad de la mezcla (kg/m ³) ρ_0 = Densidad del CO ₂ puro (kg/m ³) η = Viscosidad de la mezcla (μPa·s) η_0 = Viscosidad del CO ₂ puro (μPa·s) m_i = Masa de las impurezas en la mezcla m_0 = Masa del CO ₂ puro en la mezcla

Tabla 3. Ecuaciones utilizadas en el cálculo de los parámetros asociados a la etapa de almacenamiento.¹⁵

(*) La velocidad ascensional en acuíferos salinos se ha estudiado para dos densidades de acuíferos: 1025 kg/m³ (acuífero diluido) y 1250 kg/m³ (acuífero concentrado)

Esta etapa se ha estudiado en el rango de temperaturas correspondientes a los lugares de almacenamiento: 313,15 K, 333,15 K, 353,15 K y 373,15 K, y que tanto para el CO₂ como para las mezclas estudiadas, son temperaturas supercríticas.

4.2.1. CAPACIDAD DEL RESERVORIO NORMALIZADA

La capacidad del reservorio indica la cantidad de fluido que puede depositarse en un reservorio. A mayor capacidad del reservorio, mayor cantidad de fluido podrá ser depositada.

En la figura 9 se representa la capacidad del reservorio normalizada frente a la presión para los 3 sistemas, a las temperaturas 313,15 K y 333,15 K, y se observa que el comportamiento de las mezclas a estas temperaturas es ligeramente diferente.

La capacidad del reservorio normalizada tiene un valor inferior a la unidad (excepto en el caso de la mezcla binaria CO₂ + H₂S para presiones cercanas a 8,40 MPa, que supera la unidad), lo que se traduce en que un mismo reservorio almacenará, en las mismas condiciones, menos masa de fluido que la que

almacenaría en el caso de CO₂ puro. El valor de esta capacidad es próxima a la unidad en el caso de que la impureza sea H₂S. La diferencia es mucho más acusada en presencia de CH₄.

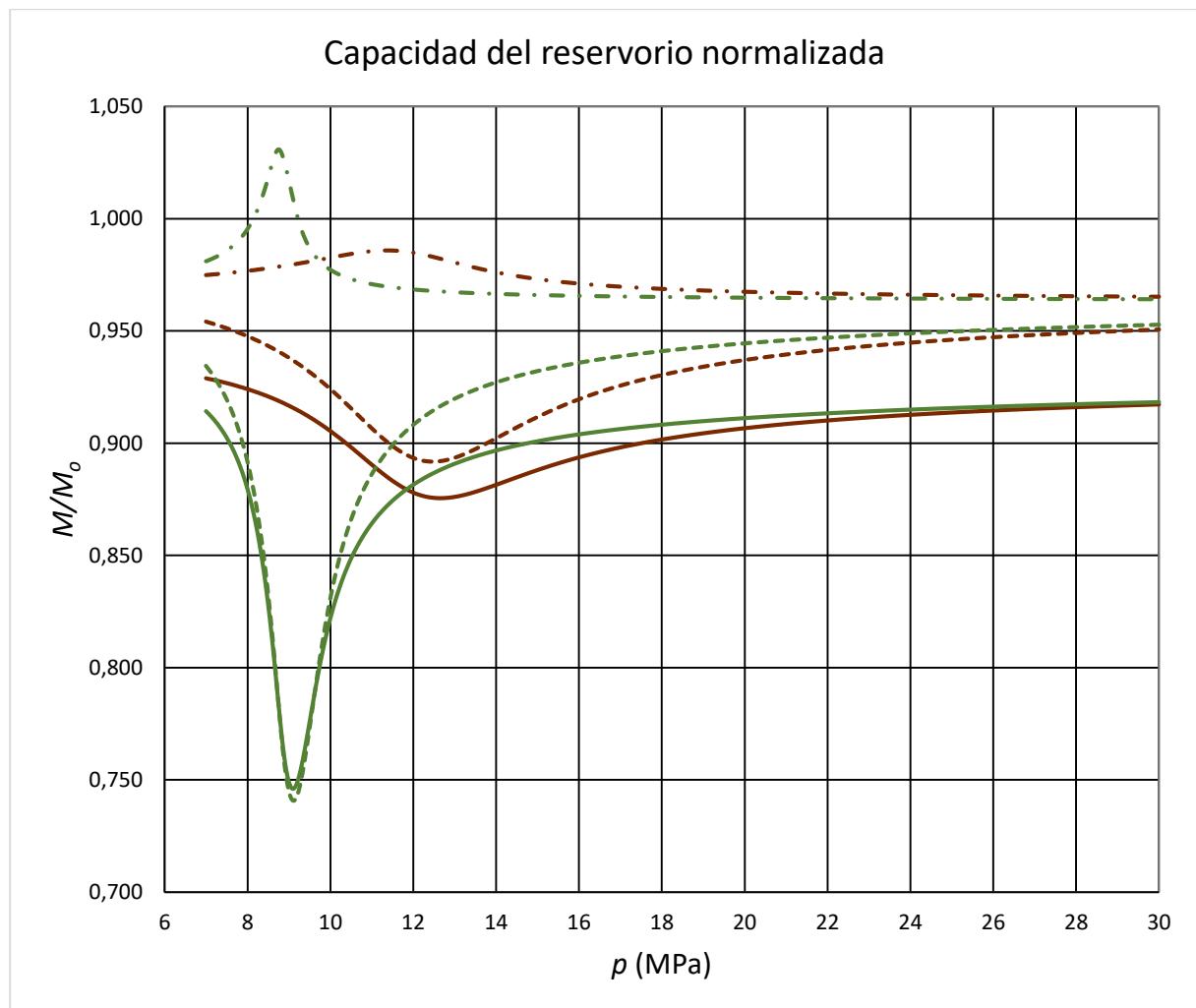


Figura 9. Capacidad del reservorio normalizada, M/M_0 , frente a la presión, p , para los 3 sistemas: CO₂ + H₂S (línea de trazo – punto – trazo), CO₂ + CH₄ (línea de trazos) y mezcla ternaria CO₂ + H₂S + CH₄ (línea continua), a las temperaturas 313,15 K (verde oliva) y 333,15 K (marrón).

Al representar la capacidad del reservorio a las distintas temperaturas estudiadas, se obtiene que este parámetro presenta un mínimo en el caso de que se trabaje con las mezclas CO₂ + CH₄ y CO₂ + H₂S + CH₄. En el caso de la mezcla CO₂ + H₂S, se obtiene un máximo. A medida que aumenta la temperatura de trabajo, estos mínimos y máximos aparecen a mayores presiones. A temperaturas y presiones altas, nos encontramos a profundidades mayores de reservorio, mientras que una temperatura y presión bajas indicarían un reservorio poco profundo.

En la figura 10 se ha representado la capacidad del reservorio normalizada, M/M_0 , frente a la presión, p , para la mezcla ternaria.

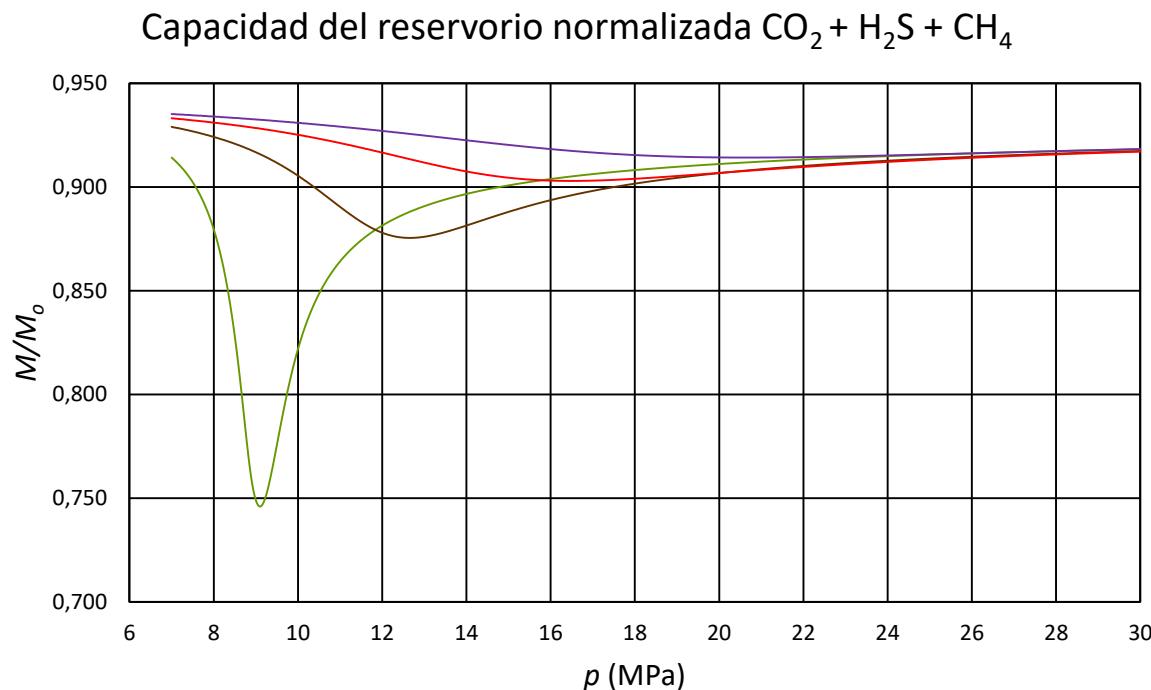


Figura 10. Capacidad del reservorio normalizada, M/M_0 , frente a la presión, p , para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$, a las temperaturas 313,15 K (verde oliva), 333,15 K (marrón), 353,15 K (rojo) y 373,15 K (morado).

La capacidad del reservorio normalizada para la mezcla ternaria presenta valores inferiores a la unidad. Se observa un mínimo a todas las temperaturas de transporte. Este mínimo es más acusado cuanto menor es la temperatura. A medida que ésta aumenta, el mínimo se desplaza a mayores presiones y se hace menos acusado.

La mezcla ternaria es la que presenta menores valores de capacidad del reservorio normalizada, ya que las dos impurezas estudiadas son prácticamente aditivas. Esto se traduce en que un mismo reservorio, en unas mismas condiciones de presión y temperatura, almacenará menor masa de fluido en caso de que sea una mezcla del que almacenaría si fuera CO_2 puro. A mayor presencia de las impurezas que se estudian, menor capacidad del reservorio.

4.2.2. VELOCIDAD ASCENSIONAL EN ACUÍFEROS SALINOS NORMALIZADA

La velocidad ascensional indica la velocidad de ascenso normalizada del fluido en acuíferos salinos. Interesa un valor de este parámetro bajo, ya que cuanto mayor sea la velocidad de ascenso normalizada, menor será la retención (mayor probabilidad de que el fluido ascienda hacia la superficie y no permanezca inmóvil en el sitio de almacenamiento). Este parámetro se ha estudiado a dos densidades de la salmuera en el acuífero diferentes: 1025 kg/m³ (correspondiente a acuíferos salinos diluidos) y 1250 kg/m³ (correspondiente a acuíferos salinos más concentrados).

En la figura 11 se representan las velocidades ascensionales normalizadas de los distintos fluidos, y se observa que la mezcla binaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ presenta un mínimo a bajas presiones (en torno a 9 MPa), mientras que las mezclas $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ presentan un máximo. Estos mínimos y máximos se van desplazando a presiones mayores y aplanando a medida que aumenta la temperatura. La presencia de la impureza H_2S en la mezcla ternaria disminuye el efecto provocado por CH_4 (el máximo correspondiente a la mezcla ternaria es menos acusado que el que corresponde a la mezcla $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$); los efectos de estas dos impurezas son prácticamente aditivos.

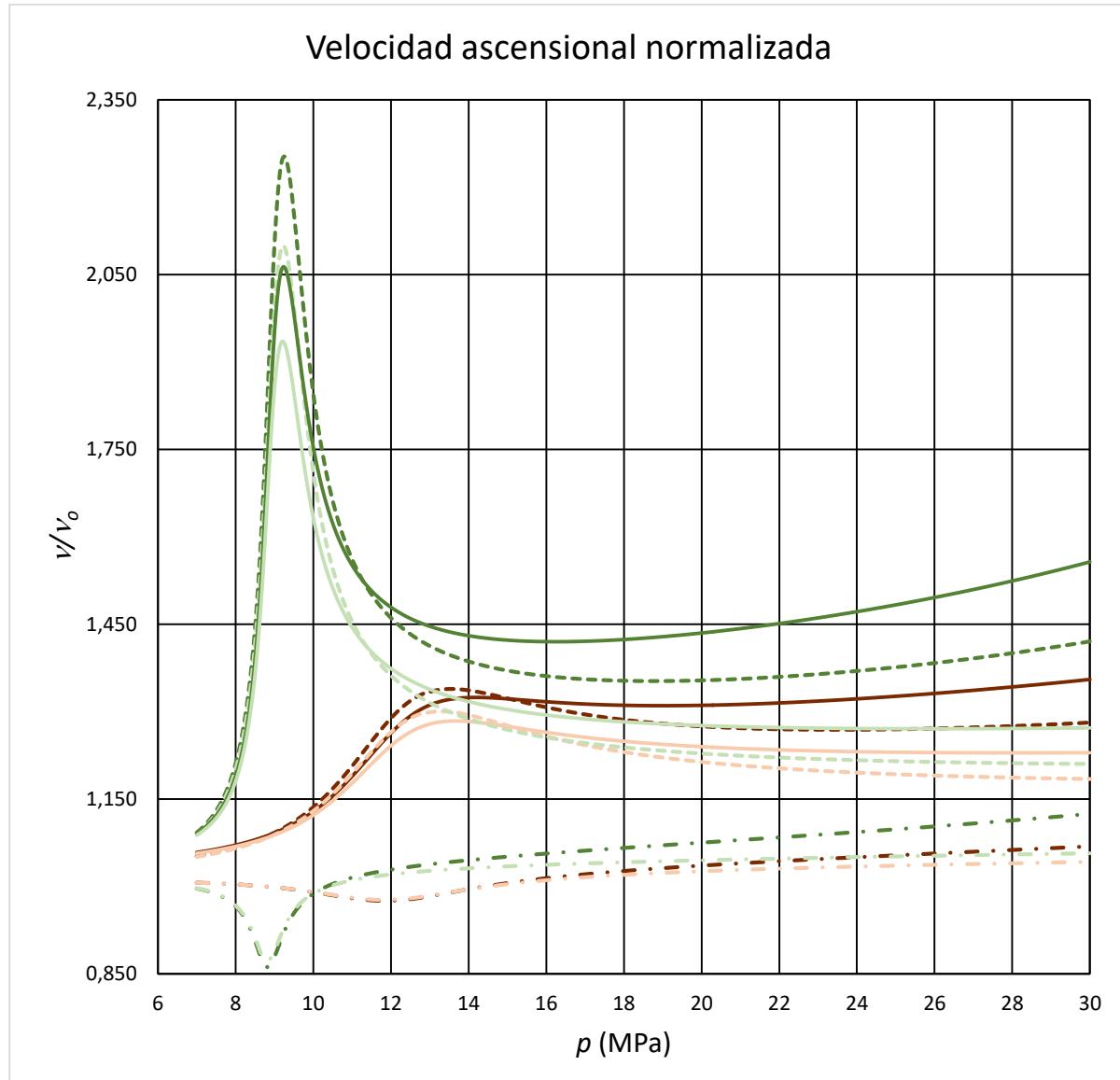


Figura 11. Velocidad ascensional normalizada, v/v_o , frente a la presión, p , para los 3 sistemas: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (línea de trazos), mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ (línea continua) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (línea de trazo – punto – trazo) a las temperaturas 313,15 K y 333,15 K, y a las densidades 1025 kg/m³ (verde oliva para 313,15 K y marrón para 333,15 K) y 1250 kg/m³ (verde claro para 313,15 K y rosa para 333,15 K).

En esta figura también se observa cómo la velocidad ascensional es mayor a menores valores de densidad del acuífero; es decir, la velocidad ascensional será mayor cuanto más diluido esté el acuífero en el que se quiere almacenar el fluido.

A medida que aumenta la temperatura, las curvas de la velocidad ascensional normalizada se van aplanando. Para las temperaturas 353,15 K y 373,15 K, ya no hay máximos apreciables en las curvas que representan las mezclas $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ (como puede verse en la figura 12).

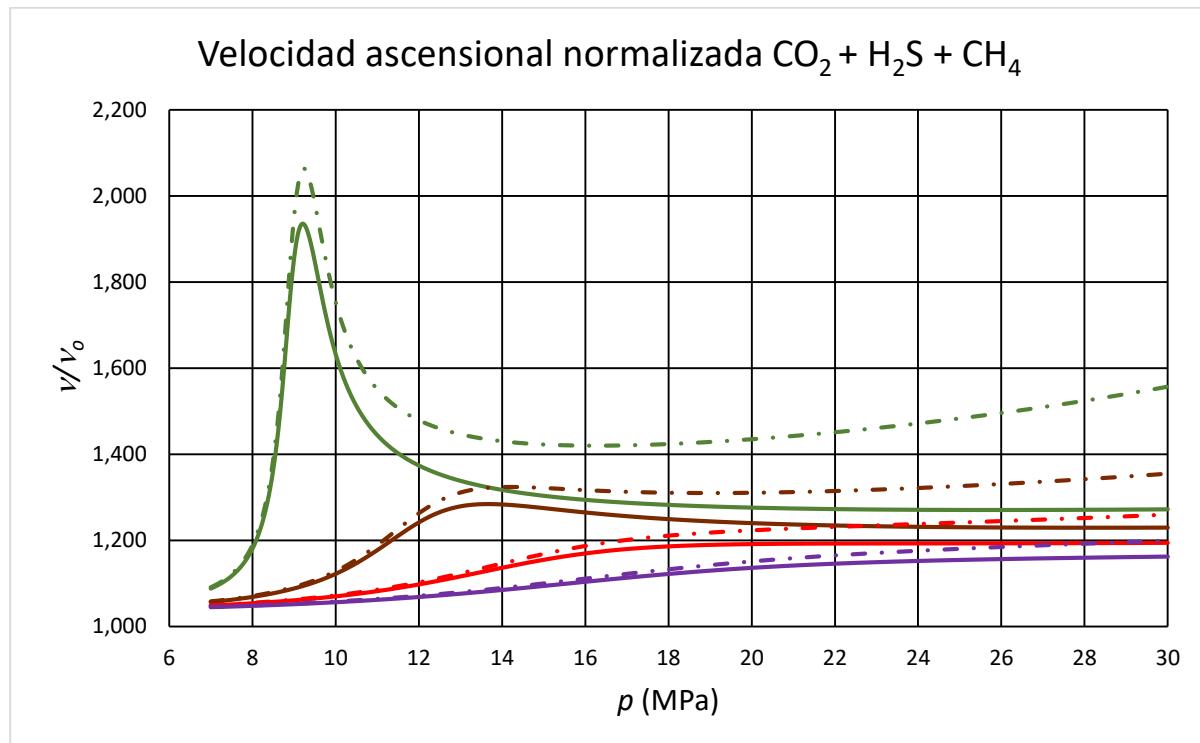


Figura 12. Velocidad ascensional normalizada, v/v_0 , frente a la presión, p , para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ a las temperaturas 313,15 K (verde oliva), 333,15 K (marrón), 353,15 K (rojo) y 373,15 K (morado), y a las densidades 1025 kg/m^3 (línea de trazo – punto – trazo) y 1250 kg/m^3 (línea continua).

Cuanto mayor es la presión, mayor es la diferencia de la velocidad ascensional entre el acuífero diluido y el concentrado. A presiones bajas, este parámetro tiene valores similares para ambos valores de densidad.

Se observa que a menores temperaturas, la velocidad ascensional es mayor. Una velocidad ascensional mayor implica un peor almacenamiento. Por tanto, interesarán velocidades ascensionales menores, que se alcanzan a presiones bajas y temperaturas altas.

4.2.3. FLUJO DE PERMEACIÓN NORMALIZADO

El flujo de permeación hace referencia a la capacidad del fluido de penetrar en el lugar en el que se va a almacenar. Interesan valores de flujo altos, ya que a mayor permeación, el fluido penetrará en la roca más fácilmente.

En la figura 13 se representa el flujo de permeación normalizado para las tres mezclas estudiadas. Se ve cómo el flujo de permeación en el intervalo de bajas presiones presenta un mínimo para los sistemas compuestos por la mezcla binaria $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ y por la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$, mientras que la mezcla binaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ presenta un máximo. De esto se deduce que la impureza CH_4 es la que tiene una mayor influencia en este parámetro.

Flujo de permeación normalizado

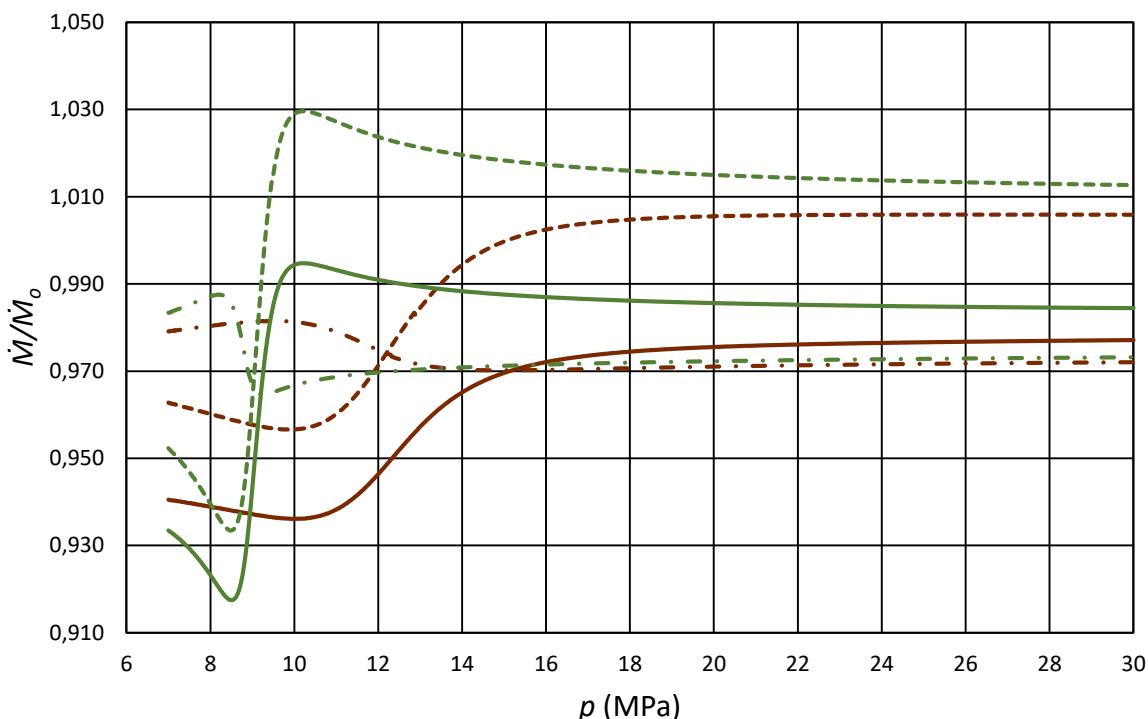


Figura 13. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, p , para las tres mezclas: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (línea de trazos), mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ (línea continua) y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (línea de trazo – punto – trazo) a las temperaturas 313,15 K (verde oliva) y 333,15 K (marrón).

En el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ a altas temperaturas, el flujo de permeación disminuye a medida que aumenta la presión, mientras que a bajas temperaturas este flujo aumenta; la curva que representa esta mezcla presenta un máximo (a las temperaturas 313,15 K y 333,15 K, este máximo va seguido de un mínimo, a partir del cual se produce el aumento progresivo del valor de \dot{M}/\dot{M}_0). A presiones altas (a partir de 22 MPa), el valor del flujo de permeación es muy próximo a las diferentes temperaturas.

En el caso de que la impureza sea CH_4 en lugar de H_2S , a las temperaturas 313,15 K y 333,15 K, primero se observa un mínimo seguido de un máximo a partir del cual el valor del flujo de permeación disminuye. A medida que aumenta la temperatura, estos mínimos y máximos se van aplanando y desplazando hacia presiones mayores.

En el caso de la mezcla binaria $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, el valor es próximo a la unidad, mientras que para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, dicho valor es inferior a la unidad. La mezcla ternaria presenta valores de flujo de permeación intermedios entre las dos mezclas binarias, por lo que los efectos de éstas son prácticamente aditivos.

En la figura 14 se ha representado el flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, p , para la mezcla ternaria. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, las curvas que nos representan el flujo de permeación se van aplanando, y los mínimos y máximos se van desplazando hacia presiones mayores y se hacen menos acusados.

Flujo de permeación normalizado $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$

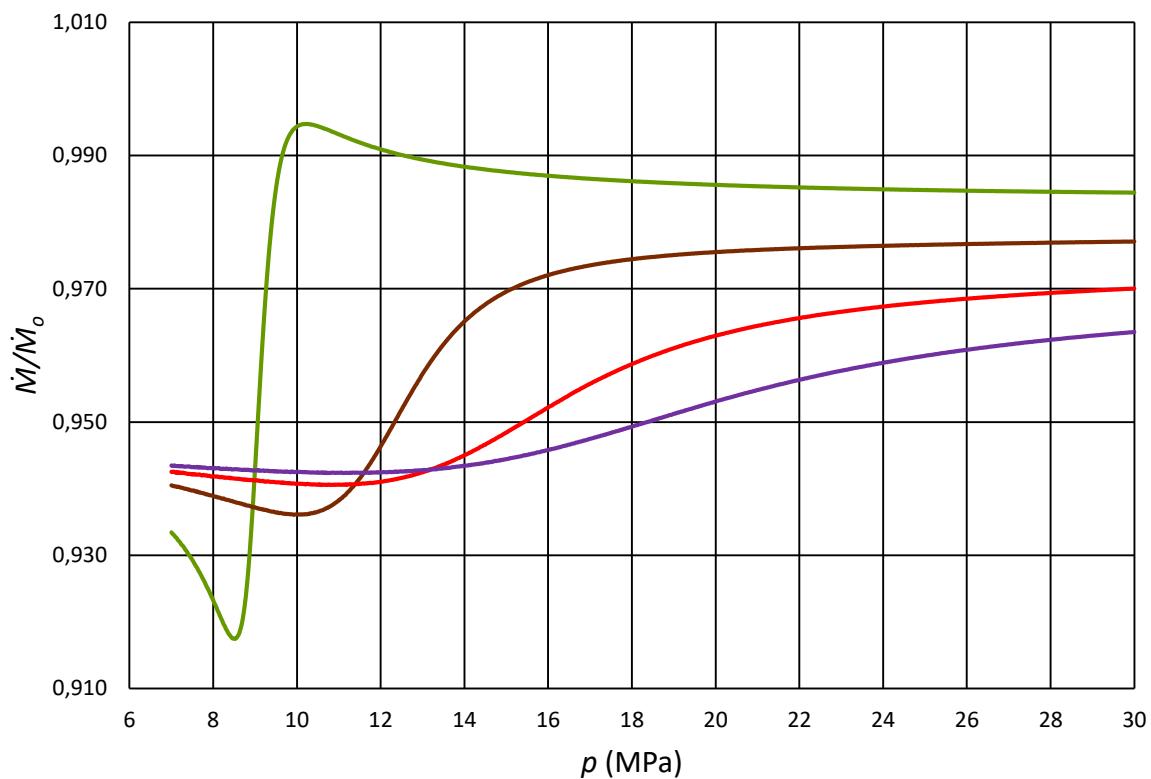


Figura 14. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a la presión, p , para la mezcla ternaria $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$, a las temperaturas 313,15 K (verde oliva), 333,15 K (marrón), 353,15 K (rojo) y 373,15 K (morado).

La mezcla ternaria presenta valores de flujo de permeación normalizado inferiores a la unidad. Cuanto mayor es el flujo de permeación, mayor facilidad de penetración dentro del sistema de almacenaje tendrá el fluido, por lo que interesa conseguir valores de permeación superiores a la unidad.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de la presencia de las impurezas gaseosas CH₄ y H₂S en las emisiones de CO₂ antropogénico para la tecnología CCS.

La densidad y la viscosidad se ven afectadas por la presencia de las dos impurezas estudiadas: ambas reducen sus valores, teniendo mayor efecto CH₄ que H₂S. Ambas contribuciones son prácticamente aditivas, por lo que la mezcla ternaria (3% CH₄ + 3% H₂S + 94% CO₂) es la que presenta menores valores de densidad y viscosidad.

En la etapa de transporte se han estudiado la presión operacional mínima, la caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería, y el diámetro interno de ésta. Se concluye que la presencia de ambas impurezas tiene efectos negativos en la etapa de transporte, ya que provocan un aumento en la presión operacional mínima, aceleran la caída de presión y densidad, y requieren diámetros internos de tubería mayores (en relación a los que requiere el CO₂ puro). Operar a temperaturas altas en la etapa de transporte también tiene efectos negativos, pues la caída de presión y densidad es más rápida, y se requieren diámetros de tubería mayores.

En la etapa de almacenamiento se han estudiado la capacidad del reservorio normalizada, la velocidad ascensional en acuíferos salinos normalizada y el flujo de permeación normalizado. La presencia de H₂S y CH₄ provocan un efecto negativo sobre la capacidad del reservorio y la velocidad ascensional. La impureza CH₄ tiene efectos positivos en el flujo de permeación, que se contrarrestan con los efectos negativos provocados por H₂S en la mezcla ternaria. Cuanto menor es la temperatura, mayores son los efectos negativos de las impurezas. En la etapa de almacenamiento conviene trabajar a temperaturas altas y presiones intermedias.

Como conclusión global: la presencia de impurezas tiene efectos negativos tanto en la etapa de transporte como en la de almacenamiento, siendo CH₄ la impureza con mayores efectos negativos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Price, J.; Smith, B. Geological Storage of Carbon Dioxide: staying safely underground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, January 2008.
- [2] Acuerdo de París. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es (visitado el 30 de Octubre de 2020).
- [3] Emisiones de CO₂. <https://twenergy.com/ecologia-y-reciclaje/huella-ecologica/emisiones-de-co2-458/> (visitado el 1 de Noviembre de 2020).
- [4] ¿Podemos rentabilizar la captura de CO₂? <https://www.globalccsinstitute.com/news-media/insights/can-we-make-co2-capture-profitable/> (visitado el 2 de Noviembre de 2020).
- [5] Captura y almacenamiento del carbono <https://www.ecologistasenaccion.org/22923/captura-y-almacenamiento-del-carbono/> (visitado el 5 de Noviembre de 2020).
- [6] García Peña, F.; Rubiera, F. *Captura de CO₂: tecnologías para una captación a gran escala*; 1^a ed.; Plataforma Tecnológica Española del CO₂; 2014; Volumen 4, pp 13-16, 17-18, 39, 51-52.
- [7] Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. Reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP. NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1, DLL version number 9.1. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America; **2013**.
- [8] 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.
- [9] Klein, S. A.; McLinden, M. O.; Laesecke, A. An improved extended corresponding states method for estimation of viscosity of pure refrigerants and mixtures. *Int. J. Refrig*, **1997**, 20:208-17.
- [10] The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je300655b> (visitado el 3 de Noviembre de 2020).
- [11] Span, R.; 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*, **1996**, 25(6):1509-1596.
- [12] Lemmon, E. W.; Span, R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, 51:785-850.
- [13] Setzmann, U.; Wagner, W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**, 20(6):1061-1151.
- [14] 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.
- [15] Blanco, S. T.; Rivas, C.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Influence of Methane in CO₂ Transport and Storage for CCS Technology. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46:13016-23.

- [16] 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. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2013**, 18:264–276.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO I: ELV y propiedades críticas de los sistemas estudiados

T (K)	p_{sat} (MPa)	ρ_{liq} (kg/m ³)	ρ_{vap} (kg/m ³)
263,15	2,649	982,930	71,185
273,15	3,485	927,430	97,647
283,15	4,502	861,120	135,160
293,15	5,729	773,390	194,200
303,15	7,214	5,93,310	345,100

Tabla 1. Presión de saturación para el sistema CO₂ puro a las temperaturas subcríticas 263,15 K, 273,15 K, 283,15 K, 293,15 K y 303,15 K.

T (K)	p_{liq} (MPa)	p_{vap} (MPa)	ρ_{liq} (kg/m ³)	ρ_{vap} (kg/m ³)
263,15	3,438	2,753	944,430	72,902
273,15	4,277	3,632	887,230	100,510
283,15	5,289	4,708	817,480	140,320
293,15	6,490	6,027	720,370	205,640

Tabla 2. Datos ELV para la mezcla binaria CO₂(0.97) + CH₄(0.03) a las temperaturas subcríticas 263,15 K, 273,15 K, 283,15 K y 293,15 K.

T (K)	p_{liq} (MPa)	p_{vap} (MPa)	ρ_{liq} (kg/m ³)	ρ_{vap} (kg/m ³)
263,15	2,626	6,219	968,290	69,797
273,15	3,453	3,444	913,870	95,620
283,15	4,458	4,447	848,970	132,130
293,15	5,669	5,657	763,490	189,280
303,15	7,130	7,123	595,270	328,130

Tabla 3. Datos ELV para la mezcla binaria CO₂(0.97) + H₂S(0.03) a las temperaturas subcríticas 263,15 K, 273,15 K, 283,15 K, 293,15 K y 303,15 K.

T (K)	p_{liq} (MPa)	p_{vap} (MPa)	ρ_{liq} (kg/m ³)	ρ_{vap} (kg/m ³)
263,15	3,402	2,721	930,650	71,414
273,15	4,233	3,586	874,630	98,314
283,15	5,234	4,647	806,500	136,970
293,15	6,420	5,947	712,340	199,900

Tabla 4. Datos ELV para la mezcla ternaria CO₂(0.94) + H₂S(0.03) + CH₄(0.03) a las temperaturas subcríticas 263,15 K, 273,15 K, 283,15 K y 293,15 K.

	$T_{crítica}$ (K)	$p_{crítica}$ (MPa)	$\rho_{crítica}$ (kg/m ³)
CO_2 puro	304,13	7,3773	467,60

Tabla 5. Propiedades críticas (temperatura, presión y densidad) del sistema CO_2 puro

	T (K)	p (MPa)	ρ (kg/m ³)
<i>Punto crítico</i>	302,27	7,6424	448,04
<i>Punto con máxima T</i>	302,30	7,6297	427,84
<i>Punto con máxima P</i>	302,12	7,6494	4811,63

Tabla 6. Propiedades críticas (temperatura, presión y densidad) de la mezcla binaria CO_2 (0.97) + CH_4 (0.03)

	T (K)	p (MPa)	ρ (kg/m ³)
<i>Punto crítico</i>	304,48	7,3472	460,67
<i>Punto con máxima T</i>	304,49	7,3474	445,36
<i>Punto con máxima P</i>	304,48	7,3472	458,42

Tabla 7. Propiedades críticas (temperatura, presión y densidad) de la mezcla binaria CO_2 (0.97) + H_2S (0.03)

	T (K)	p (MPa)	ρ (kg/m ³)
<i>Punto crítico</i>	301,60	7,4362	455,88
<i>Punto con máxima T</i>	302,65	7,5905	419,98
<i>Punto con máxima P</i>	294,67	6,2834	452,24

Tabla 8. Propiedades críticas (temperatura, presión y densidad) de la mezcla ternaria CO_2 (0.94) + H_2S (0.03) + CH_4 (0.03)

ANEXO II: Coeficientes de los polinomios (1) y MRD

T (K)	p (MPa)	a ₀ (kg/m ³)	a ₁ (kg/(m ³ ·MPa))	a ₂ (kg/(m ³ ·MPa ²))	a ₃ (kg/(m ³ ·MPa ³))	a ₄ (kg/(m ³ ·MPa ⁴))	a ₅ (kg/(m ³ ·MPa ⁵))	a ₆ (kg/(m ³ ·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	2,66 – 20,00	9,651E+02	7,319E+00	-2,288E-01	6,695E-03	-9,384E-05	0,002
273,15	3,50 – 20,00	8,885E+02	1,357E+01	-8,186E-01	4,357E-02	-1,364E-03	1,806E-05	0,001
283,15	4,52 – 20,00	7,567E+02	3,412E+01	-3,179E+00	1,973E-01	-6,566E-03	8,914E-05	0,003
293,15	5,74 – 6,98	-1,395E+03	1,150E+03	-2,359E+02	2,226E+01	-8,002E-01	0,000
	7,00 – 20,00	3,293E+02	1,631E+02	2,353E+01	2,003E+00	-9,855E-02	2,609E-03	-2,879E-05	0,001
303,15	7,22 – 7,30	-5,865E+08	3,221E+08	-6,632E+07	6,070E+06	-2,083E+05	0,002
	7,32 – 8,68	-1,487E+07	1,098E+07	-3,377E+06	5,539E+05	-5,109E+4	2,513E+03	-5,149E+01	0,006
	8,70 – 20,00	-1,777E+03	9,140E+02	-1,417E+02	1,205E+01	-5,807E-01	1,494E-02	-1,598E-04	0,004

Tabla 9. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de densidad para el CO₂ puro. Estos coeficientes se ajustan a polinomios del tipo: $\rho(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (kg/m ³)	a ₁ (kg/(m ³ ·MPa))	a ₂ (kg/(m ³ ·MPa ²))	a ₃ (kg/(m ³ ·MPa ³))	a ₄ (kg/(m ³ ·MPa ⁴))	a ₅ (kg/(m ³ ·MPa ⁵))	a ₆ (kg/(m ³ ·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	2,64 – 20,00	9,507E+02	7,266E+00	-2,277E-01	6,745E-03	-9,530E-05	0,002
273,15	3,46 – 20,00	8,744E+02	1,428E+01	-1,046E+00	7,486E-02	-3,593E-03	9,787E-05	-1,134E-06	0,001
283,15	4,46 – 20,00	7,346E+02	4,138E+01	-5,070E+00	4,366E-01	-2,263E-02	6,380E-04	-7,508E-06	0,001
293,15	5,68 – 10,80	-1,373E+03	1,325E+03	-3,542E+02	5,207E+01	-4,352E+00	1,949E-01	-3,642E-03	0,001
	10,82 – 20,00	6,238E+02	3,778E+01	-2,166E+00	6,943E-02	-9,012E-04	0,001
303,15	7,14 – 7,88	-6,135E+08	4,863E+08	-1,606E+08	2,829E+07	-2,802E+06	1,480E+05	-3,258E+03	0,014
	7,90 – 11,00	-5,918E+04	3,581E+04	-8,980E+03	1,206E+03	-9,131E+01	3,692E+00	0,001
	11,02 – 20,00	-5,808E+00	1,858E+02	-1,832E+01	9,878E-01	-2,753E-02	3,121E-04	0,001

Tabla 10. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de densidad para la mezcla binaria CO₂(0,97) + H₂S(0,03). Polinomio al que se ajustan: $\rho(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (kg/m ³)	a ₁ (kg/(m ³ ·MPa))	a ₂ (kg/(m ³ ·MPa ²))	a ₃ (kg/(m ³ ·MPa ³))	a ₄ (kg/(m ³ ·MPa ⁴))	a ₅ (kg/(m ³ ·MPa ⁵))	a ₆ (kg/(m ³ ·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	3,44 – 20,00	9,176E+02	8,814E+00	-3,227E-01	1,007E-02	-1,442E-04	0,002
273,15	4,28 – 20,00	8,271E+02	1,859E+01	-1,341E+00	7,547E-02	-2,396E-03	3,169E-05	0,001
283,15	5,30 – 20,00	6,056E+02	7,617E+01	-1,060E+01	9,341E-01	-4,827E-02	1,344E-03	-1,558E-05	0,002
293,15	6,50 – 10,50	-1,268E+04	8,717E+03	-2,392E+03	3,529E+02	-2,939E+01	1,307E+00	-2,421E-02	0,001
	10,52 – 20,00	3,829E+02	9,509E+01	-8,718E+00	4,590E-01	-1,268E-02	1,434E-04	0,000
303,15	7,86 – 8,60	-8,111E+08	5,847E+08	-1,756E+08	2,813E+07	-2,535E+06	1,218E+05	-2,439E+03	0,006
	8,62 – 20,00	-1,815E+05	1,031E+05	-2,438E+04	3,083E+03	-2,195E+02	8,344E+00	-1,322E-01	0,001
	11,62 – 20,00	-4,950E+02	3,022E+02	-3,063E+01	1,658E+00	-4,607E-02	5,191E-04	0,001

Tabla 11. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de densidad para la mezcla binaria CO₂(0.97) + CH₄(0.03). Polinomio al que se ajustan: $\rho(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (kg/m ³)	a ₁ (kg/(m ³ ·MPa))	a ₂ (kg/(m ³ ·MPa ²))	a ₃ (kg/(m ³ ·MPa ³))	a ₄ (kg/(m ³ ·MPa ⁴))	a ₅ (kg/(m ³ ·MPa ⁵))	a ₆ (kg/(m ³ ·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	3,42 – 20,00	9,036E+02	9,153E+00	-4,123E-01	1,900E-02	-5,518E-04	6,986E-06	0,001
273,15	4,24 – 20,00	8,162E+02	1,818E+01	-1,303E+00	7,307E-02	-2,316E-03	3,060E-05	0,001
283,15	5,24 – 20,00	6,045E+02	7,264E+01	-1,005E+01	8,848E-01	-4,574E-02	1,275E-03	-1,479E-05	0,002
293,15	6,42 – 10,00	-1,417E+04	1,003E+04	-2,852E+03	4,360E+02	-3,761E+01	1,733E+00	-3,330E-02	0,001
	10,02 – 20,00	3,725E+02	9,702E+01	-9,124E+00	4,913E-01	-1,385E-02	1,597E-04	0,001
303,15	7,72 – 8,20	1,556E+09	-1,197E+09	3,835E+08	-6,544E+07	6,275E+06	-3,206E+05	6,820E+03	0,012
	8,22 – 10,20	-1,219E+06	7,701E+05	-2,028E+05	2,851E+04	-2,256E+03	9,521E+01	-1,675E+00	0,001
	10,22 – 20,00	-2,067E+03	9,299E+02	-1,342E+02	1,067E+01	-4,835E-01	1,175E-02	-1,191E-04	0,001

Tabla 12. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de densidad para la mezcla ternaria CO₂(0.94) + H₂S(0.03) + CH₄(0.03). Polinomio: $\rho(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (μPa/s)	a ₁ (μPa/(s·MPa))	a ₂ (μPa/(s·MPa ²))	a ₃ (μPa/(s·MPa ³))	a ₄ (μPa/(s·MPa ⁴))	a ₅ (μPa/(s·MPa ⁵))	a ₆ (μPa/(s·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	2,66 – 20,00	1,117E+02	2,506E+00	-5,119E-02	1,500E-03	-2,113E-05	0,002
273,15	3,50 – 20,00	8,930E+01	3,249E+00	-1,116E-01	3,896E-03	-5,922E-05	0,005
283,15	4,52 – 20,00	6,145E+01	6,493E+00	-5,252E-01	3,252E-02	-1,082E-03	1,469E-05	0,005
293,15	5,74 – 6,98	-2,177E+02	1,474E+02	-2,985E+01	2,804E+00	-1,004E-01	0,000
	7,00 – 20,00	1,458E-01	2,309E+01	-3,171E+00	2,681E-01	-1,314E-02	3,470E-04	-3,821E-06	0,002
303,15	7,22 – 7,30	-5,933E+07	3,259E+07	-6,712E+06	6,144E+05	-2,109E+04	0,003
	7,32 – 9,08	-5,294E+05	3,800E+05	-1,136E+05	1,811E+04	-1,624E+03	7,762E+01	-1,545E+00	0,010
	9,10 – 20,00	-1,847E+02	8,341E+01	1,1226E+01	1,011E+00	-4,750E-02	1,196E-03	-1,255E-05	0,003

Tabla 13. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de viscosidad para el CO₂ puro. Polinomio al que se ajustan: $\eta(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (μPa/s)	a ₁ (μPa/(s·MPa))	a ₂ (μPa/(s·MPa ²))	a ₃ (μPa/(s·MPa ³))	a ₄ (μPa/(s·MPa ⁴))	a ₅ (μPa/(s·MPa ⁵))	a ₆ (μPa/(s·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	2,64 – 20,00	1,099E+02	2,510E+00	-6,158E-02	2,625E-03	-7,485E-05	9,514E-07	0,002
273,15	3,46 – 20,00	8,778E+01	3,413E+00	-1,570E-01	8,421E-03	-2,657E-04	3,539E-06	0,002
283,15	4,46 – 20,00	5,909E+01	7,614E+00	-8,275E-01	7,106E-02	-3,680E-03	1,037E-04	-1,220E-06	0,002
293,15	5,68 – 10,00	-2,943E+02	2,330E+02	-6,550E+01	1,014E+01	-8,920E-01	4,208E-02	-8,291E-04	0,001
	10,02 – 20,00	3,200E+01	9,191E+00	-7,035E-01	3,588E-02	-9,776E-04	1,100E-05	0,000
303,15	7,14 – 8,10	-1,947E+07	1,519E+07	-4,936E+06	8,555E+05	-8,338E+04	-9,382E+01	0,024
	8,12 – 11,00	-4,349E+03	2,562E+03	-6,276E+02	8,255E+01	-6,130E+00	2,433E-01	-4,032E-03	0,000
	11,02 – 20,00	-3,470E+01	2,287E01	-2,151E+00	1,153E-01	-3,205E-03	3,629E-05	0,001

Tabla 14. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de viscosidad para la mezcla binaria CO₂(0,97) + H₂S(0,03). Polinomio al que se ajustan: $\eta(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (μPa/s)	a ₁ (μPa/(s·MPa))	a ₂ (μPa/(s·MPa ²))	a ₃ (μPa/(s·MPa ³))	a ₄ (μPa/(s·MPa ⁴))	a ₅ (μPa/(s·MPa ⁵))	a ₆ (μPa/(s·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	3,44 – 20,00	1,001E+02	2,699E+00	-6,785E-02	2,120E-03	-3,050E-05	0,003
273,15	4,28 – 20,00	7,689E+01	4,191E+00	-2,417E-01	1,355E-02	-4,295E-04	5,672E-06	0,003
283,15	5,30 – 20,00	3,872E+01	1,235E+01	-1,586E+00	1,391E-01	-7,169E-03	1,994E-04	-2,310E-06	0,003
293,15	6,50 – 10,50	-1,551E+03	1,043E+03	-2,859E+02	4,219E+01	-3,515E+00	-3,515E+00	-2,899E-03	0,002
	10,52 – 20,00	9,199E+00	1,328E+01	-1,129E+00	5,903E-02	-1,624E-03	1,832E-05	0,000
303,15	7,86 – 8,78	-2,579E+07	1,836E+07	-5,445E+06	8,614E+05	-7,665E+04	3,637E+03	-7,191E+01	0,009
	8,80 – 11,60	-1,253E+04	7,000E+03	-1,632E+03	2,037E+02	-1,433E+01	5,384E-01	-8,439E-03	0,001
	11,62 – 20,00	-8,030E+01	3,290E+01	-3,192E+00	1,709E-01	-4,714E-03	5,284E-05	0,001

Tabla 15. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de viscosidad para la mezcla binaria CO₂(0.97) + CH₄(0.03). Polinomio al que se ajustan: $\eta(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

T (K)	p (MPa)	a ₀ (μPa/s)	a ₁ (μPa/(s·MPa))	a ₂ (μPa/(s·MPa ²))	a ₃ (μPa/(s·MPa ³))	a ₄ (μPa/(s·MPa ⁴))	a ₅ (μPa/(s·MPa ⁵))	a ₆ (μPa/(s·MPa ⁶))	MRD (%)
263,15	3,42 – 20,00	9,851E+01	2,805E+00	-1,035E-01	6,294E-03	-2,786E-04	7,241E-06	-8,142E-08	0,002
273,15	4,24 – 20,00	7,621E+01	4,086E+00	-2,342E-01	1,313E-02	-4,167E-04	5,511E-06	0,002
283,15	5,24 – 20,00	3,971E+01	1,176E+01	-1,498E+00	1,312E-01	-6,764E-03	1,882E-04	-2,180E-06	0,003
293,15	6,42 – 9,42	-2,411E+03	1,725E+03	-5,086E+02	8,059E+01	-7,206E+00	3,443E-01	-6,860E-03	0,001
	9,44 – 20,00	5,834E+00	1,453E+01	-1,319E+00	7,240E-02	-2,079E-03	2,438E-05	0,001
303,15	7,72 – 8,30	2,635E+07	-2,075E+07	6,784E+06	-1,179E+06	1,14E+05	-5,946E+03	1,280E+02	0,016
	8,32 – 10,20	-7,988E+04	4,995E+04	-1,303E+06	1,815E+03	-1,424E+02	5,961E+00	-1,040E-01	0,001
	10,22 – 20,00	-2,374E+02	9,575E+01	-1,354E+01	1,070E+00	-4,821E-02	1,167E-03	-1,179E-05	0,001

Tabla 16. Coeficientes de los polinomios de los ajustes de viscosidad para la mezcla ternaria CO₂(0.94) + H₂S(0.03) + CH₄(0.03). Polinomio: $\eta(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6$

En las tablas 9-16 se indica el valor de la desviación media relativa, MRD, que se ha calculado de acuerdo a la ecuación: $MRD_x = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum \frac{|X_{polinomio} - X_{REFROP}|}{X_{REFROP}}$; siendo X la densidad, ρ , o la viscosidad, η .