

Beatriz Gimeno Gasca

Evaluación de la cocaptura  
CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, con y sin presencia de  
CH<sub>4</sub>, en la tecnología de Captura,  
Transporte y Almacenamiento de  
CO<sub>2</sub> (CAC)

Director/es

Fernández López, Javier  
Blanco Ariño, Sofía Teresa

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

EVALUACIÓN DE LA COCAPTURA CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, CON  
Y SIN PRESENCIA DE CH<sub>4</sub>, EN LA TECNOLOGÍA  
DE CAPTURA, TRANSPORTE Y  
ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub> (CAC)

Autor

Beatriz Gimeno Gasca

Director/es

Fernández López, Javier  
Blanco Ariño, Sofía Teresa

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
Escuela de Doctorado

2020





# Evaluación de la cocaptura $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ , con y sin presencia de $\text{CH}_4$ , en la tecnología de Captura, Transporte y Almacenamiento de $\text{CO}_2$ (CAC)

Doctorado en Química Física | Beatriz Gimeno Gasca



A mi familia.





## **AGRADECIMIENTOS:**

En primer lugar, gracias al Ministerio de Ciencia e Innovación, al Ministerio de Economía y Competitividad, a la Agencia Estatal de Investigación (Fondos FEDER), a la DGA, a la Universidad de Zaragoza y a su servicio general de apoyo a la investigación, SAI, y al Banco Santander Central Hispano S.A., por aportar la financiación necesaria para la realización de esta tesis a través de distintos proyectos.

Quiero agradecer a todos los miembros del Grupo Especializado en Termodinámica Teórica y Aplicada (GETTA) y al Grupo de Termodinámica de Fluidos (GTF) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, por haberme hecho sentir parte del grupo e incluirme en esas celebraciones llenas de dulces y tapas. A Inmaculada Velasco y Manuela Artal por su incansable disponibilidad y ayuda.

Especialmente a mis directores Sofía Teresa Blanco y Javier Fernández. A Sofía por su tiempo invertido explicándome y desarrollando juntas nuevos procedimientos, y a Javier por sus lecciones de bricolaje habiéndome convertido en una auténtica “manitas”.

A Pascual Pérez, gracias a cuya recomendación pude empezar esta aventura.

A Rosa, sin cuyas charlas y conversaciones no habría podido superar todos esos ratos de largas esperas con las mediciones.

A Clara Rivas, que invirtió sus escasos ratos libres para explicarme e iniciarme en el mundo de la alta presión.

A mis compañeros del Colegio Británico de Aragón, por haberme acogido tan bien en mi nueva etapa, y darme tan buenos momentos. Por supuesto a Miguel Cendegui y Mari Carmen Martínez, por no ponerme nunca ningún impedimento para poder compaginar esas dos vidas tan exigentes.

No me puedo olvidar de mi familia, en especial a mis padres y mi hermana, porque siempre han estado ahí para apoyarme.

Y por supuesto gracias a mi pareja y amigos por ayudarme a desconectar y darme esos momentos tan divertidos.



ESTA TESIS DOCTORAL HA SIDO ESCRITA EN LA MODALIDAD DE COMPENDIO DE TRABAJOS PREVIAMENTE PUBLICADOS Y SU ESTRUCTURA, RECOGIDA EN EL ÍNDICE, SE AJUSTA A LA NORMATIVA VIGENTE. LAS PUBLICACIONES PRESENTADAS SON LAS SIGUIENTES:

- **Rivas C., Gimeno B., Artal M., Blanco S. T., Fernández J. High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 54 (2016) 737-751.**
  
- **Gimeno B., Artal M., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Applied Energy*. 206 (2017) 172-180.**
  
- **Gimeno B., Artal M., Velasco I., Fernández J., Blanco S. T. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture. *Energy Fuels*. 32 (2018) 8641-8657.**
  
- **Gimeno B., Martínez-Casasnovas S., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS. *Fuel*. 255 (2019) 115800.**

Se depositó en Junio de 2020.



## INFORME DE LOS DIRECTORES

### AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL EN MODALIDAD DE COMPENDIO DE PUBLICACIONES

D. JAVIER FERNÁNDEZ LÓPEZ, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza y D.ª SOFÍA TERESA BLANCO ARIÑO, Profesora Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza,

#### AUTORIZAN

La presentación en la modalidad de compendio de publicaciones de la memoria de Tesis Doctoral titulada:

**“Evaluación de la cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, con y sin presencia de CH<sub>4</sub>, en la tecnología de Captura, Transporte y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC)”**

presentada por D.ª **BEATRIZ GIMENO GASCA** para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza, y

#### Y HACEN CONSTAR

Que ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química Física (Facultad de Ciencias) de la Universidad de Zaragoza.

En Zaragoza, a 20 de mayo de 2020

Fdo.: Dr. Javier Fernández López

Fdo.: Dra. Sofía T. Blanco Ariño

CSV: da7501b68fb3f5817119d9cc5b4db352

Organismo: Universidad de Zaragoza

Página: 1 / 1

Firmado electrónicamente por

Cargo o Rol

Fecha

JAVIER FERNANDEZ LOPEZ

Profesor Titular del Departamento de Química Física

20/05/2020 12:18:00

SOFIA TERESA BLANCO ARIÑO

Profesora Titular del Departamento de Química Física

20/05/2020 12:29:00



da7501b68fb3f5817119d9cc5b4db352

Copia auténtica de documento firmado digitalmente. Puede verificar su autenticidad en <http://valide.unizar.es/csv/da7501b68fb3f5817119d9cc5b4db352>



The image features a large, faint watermark of a university seal in the background. The seal is circular and contains a central figure holding a staff, surrounded by Latin text. The word "Índice" is superimposed on the seal in a bold, black font.

# Índice





## ÍNDICE:

<b><u>1. INTRODUCCIÓN</u></b> .....	3
<b><u>2. OBJETIVOS</u></b> .....	13
<b><u>3. APORTACIONES DE LA DOCTORANDA</u></b> .....	17
<b><u>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL: INSTALACIONES Y PROCEDIMIENTOS</u></b> .....	25
<b><u>4.1 Preparación de las mezclas</u></b> .....	25
4.1.1 Productos.....	25
4.1.2 Instalación y procedimiento para la preparación de las mezclas.....	25
<b><u>4.2 Determinación de las propiedades volumétricas y del equilibrio líquido-vapor</u></b> .....	27
4.2.1 Descripción de la instalación experimental.....	27
4.2.2 Procedimiento experimental y calibración de los instrumentos de medida.....	30
4.2.3 Cálculo de la incertidumbre de los valores experimentales de densidad.....	33
4.2.4 Determinación de los límites del equilibrio líquido-vapor y de sus incertidumbres.....	34
<b><u>4.3 Determinación de las propiedades acústicas</u></b> .....	38
4.3.1 Descripción de la instalación experimental.....	38
4.3.2 Procedimiento experimental y calibración de los instrumentos de medida.....	40
4.3.3 Cálculo de la incertidumbre de los valores experimentales de velocidad del sonido.....	41
4.3.4 Dopaje del fluido con CH <sub>3</sub> OH para la medida de la velocidad del sonido. Cuantificación del efecto del metanol.....	42
4.3.5 Determinación de valores extrapolados de velocidad del sonido.....	44
<b><u>4.4 Medidas de seguridad</u></b> .....	44

<b><u>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b> .....	49
<b><u>5.1 Comportamiento volumétrico, del ELV y acústico de las mezclas</u></b> <b><u>CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> estudiadas</u></b> .....	49
5.1.1 Densidad y límites del ELV.....	50
5.1.2 Velocidad del sonido.....	56
5.1.3 Coeficientes de Joule-Thomson a partir de las medidas de densidad y velocidad del sonido para CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> .....	59
<b><u>5.2 Modelización</u></b> .....	62
<b><u>5.3 Aplicación a la tecnología CAC para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub></u></b> .....	69
5.3.1 Parámetros de transporte, inyección y almacenamiento.....	69
5.3.1.1 Transporte.....	70
5.3.1.2 Inyección y almacenamiento.....	71
5.3.1.3 Datos utilizados para el cálculo de los parámetros CAC.....	72
5.3.2 Influencia del SO <sub>2</sub> y del SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> en el transporte, inyección y almacenamiento del CO <sub>2</sub> antropogénico. Evaluación de la cocaptura CO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> con y sin presencia de metano.....	73
5.3.2.1 Presión operacional mínima.....	73
5.3.2.2 Caídas de presión y de densidad a lo largo de la tubería.....	76
5.3.2.3 Diámetro interno de la tubería, <i>D</i> .....	80
5.3.2.4 Distancia máxima de recompresión, <i>L</i> , y potencia de los compresores, <i>W</i> .....	84
5.3.2.5 Capacidad de almacenamiento normalizada, <i>M/M<sub>0</sub></i> .....	88
5.3.2.6 Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada, <i>v/v<sub>0</sub></i> .....	92
5.3.2.7 Flujo de permeación normalizado, <i>Ṁ/Ṁ<sub>0</sub></i> .....	95
<b><u>6. CONCLUSIONES</u></b> .....	103
<b><u>7. BIBLIOGRAFÍA</u></b> .....	111
<b><u>8. APÉNDICE</u></b> .....	119
<b><u>8.1 Relevancia de las publicaciones y renuncia de los coautores</u></b> .....	120
<b><u>8.2 Copia de los trabajos publicados</u></b> .....	125

The background of the page features a large, faint watermark of a university seal. The seal is circular and contains a central figure, possibly a saint or a historical figure, surrounded by Latin text. The text is partially legible and includes words like "STVDIUM" and "ANAE".

# Introducción



## 1. INTRODUCCIÓN

Existe un alto grado de consenso científico internacional en cuanto a la necesidad de combatir, de manera urgente y eficaz, las alteraciones que se están produciendo en nuestro entorno natural como consecuencia de la actividad humana. Una de estas alteraciones, probablemente la más preocupante, es el calentamiento global, cuyas consecuencias más evidentes son ampliamente conocidas: aumento de las temperaturas medias, disminución de los casquetes polares, retroceso de los glaciares, elevación del nivel de los mares, avance de la desertización, pérdida de los humedales, incremento de la virulencia y de la frecuencia de determinados fenómenos atmosféricos, etc. Como razón fundamental para explicar dicho calentamiento se apunta al incremento gradual que se viene evidenciando en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, que deriva en la intensificación del aumento del efecto invernadero (Figura 1) que tiene como consecuencia que la energía recibida supere a la emitida por nuestro planeta. Los diferentes modelos y escenarios que se barajan para combatir este fenómeno y sus consecuencias contemplan, en todos los casos, la necesidad de reducir lo más posible las emisiones de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 1:** El efecto invernadero. Efecto natural de los gases invernadero frente al efecto antropogénico.<sup>1</sup>

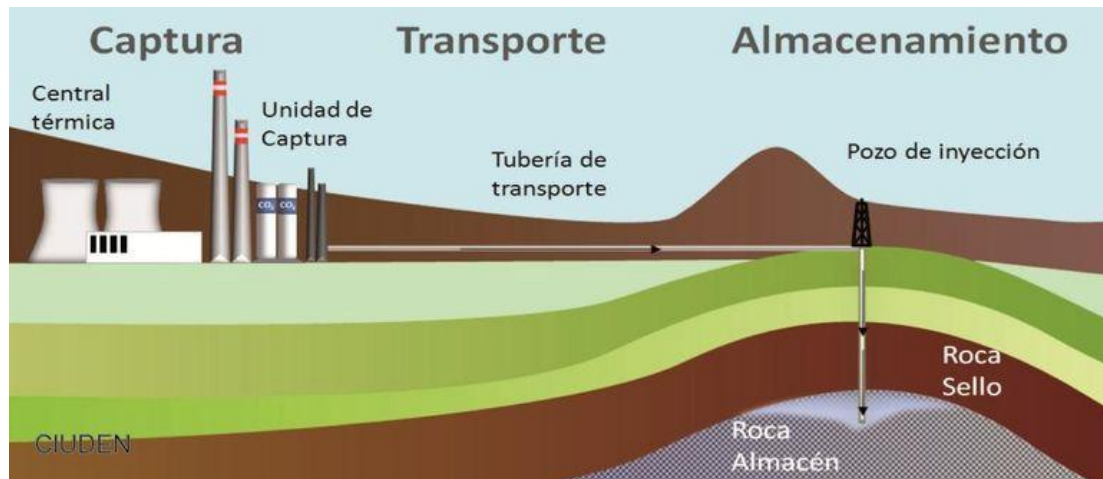


Hay diversas opciones para conseguir dicha reducción (sustitución de combustibles fósiles, utilización de energías renovables, aumento de la eficiencia energética, etc.), la más obvia de las cuales es la renuncia al uso de combustibles fósiles.

Sin embargo, la voluntad política no está tan extendida. Frente a las buenas intenciones de la Unión Europea o Canadá, otros países como USA, China o Rusia, precisamente los más contaminantes, son reacios a tomar medidas, e incluso hay movimientos y dirigentes políticos negacionistas del cambio climático. Como consecuencia de todo ello, los resultados de las cumbres mundiales sobre el clima son más bien tibios.<sup>2</sup> La demanda energética mundial va a seguir aumentando y parece claro que una parte sustancial de la misma, ya sea en generación de electricidad o en su empleo por un abanico amplio de industrias, continuará siendo cubierta

por energía fósil, sobre todo en los países subdesarrollados y en vías de desarrollo. Consecuentemente, el progreso y uso de las tecnologías de Captura, Transporte y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC)<sup>3</sup> es irrenunciable.<sup>4</sup>

**Figura 2:** Esquema del proceso de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en el subsuelo, a partir de la captura de dicho gas y de su transporte hasta la zona donde es inyectado.<sup>5</sup>



En la cumbre del G8 celebrada en Japón en 2008, se adoptó la iniciativa de la International Energy Agency de contar, para 2010, con 20 proyectos a gran escala de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> a nivel mundial. El propósito era hacer uso de forma extensiva de esta tecnología para el año 2020 (Horizonte 2020).<sup>6</sup>

Hoy en día, según la base de datos CO<sub>2</sub>RE del Instituto Global CAC,<sup>7</sup> hay 23 instalaciones de CAC a gran escala en operación o en construcción, con una capacidad de captura de casi 40 megatoneladas por año (Mtpa) de CO<sub>2</sub>. A estas se unen 28 instalaciones piloto y a escala de demostración, que pueden captar más de 3 Mtpa de CO<sub>2</sub>. La capacidad de captura y almacenamiento de estos 51 proyectos es de unas 43 Mtpa, muy lejana de las 7000 Mtpa que se pretenden alcanzar para el año 2050<sup>8,9</sup> (Horizonte 2050). El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) insistió aún más en este hecho en su Informe Especial 2018 sobre el impacto del Calentamiento Global de 1.5 °C,<sup>10</sup> destacando que se debería llegar a las emisiones netas cero para 2050 y que es crucial desplegar todas las tecnologías limpias, incluyendo CAC, para cumplir con este objetivo.

El objetivo de la tecnología CAC es evitar la salida a la atmósfera del CO<sub>2</sub> antropogénico generado por las distintas actividades industriales, dos tercios del cual procede de la quema de combustibles fósiles.<sup>11</sup> El procedimiento habitual consiste en la captura del CO<sub>2</sub> en las propias instalaciones industriales, su posterior acondicionamiento, transporte (normalmente por tubería) e inyección y confinamiento en reservorios geológicos subterráneos (Figura 2). En caso de usos posteriores a la captura del CO<sub>2</sub>, se habla de tecnologías CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage).

Debido a las cantidades de CO<sub>2</sub> que se liberan actualmente en la atmósfera, más de 35000 Mtpa,<sup>12</sup> para que la aplicación de las tecnologías CAC sea efectiva debe realizarse en emplazamientos que permitan el almacenamiento de grandes cantidades. De ahí que el primer paso de la cadena tenga sentido realizarlo principalmente en grandes focos de emisión de CO<sub>2</sub>, donde el objetivo de la captura es obtener una corriente concentrada de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> para su posterior compresión, transporte y almacenamiento permanente en una formación geológica profunda.

Las grandes centrales térmicas, cementeras, refinerías, acerías, cerámicas, etc., son instalaciones diseñadas para obtener uno o varios productos energéticos o químicos a gran escala, como factor clave para reducir sus costes reales de producción. Estos sistemas son grandes fuentes estacionarias de CO<sub>2</sub> porque hacen un uso masivo de combustibles fósiles como fuente de la energía y de las materias primas necesarias para el proceso. El desafío para cualquier tecnología de captura es transformar los procesos existentes en sistemas que generen el mismo producto pero con una corriente de CO<sub>2</sub> separada y comprimida para su confinamiento.

La captura del CO<sub>2</sub> se puede realizar mediante diferentes técnicas: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. El acondicionamiento se lleva a cabo por deshidratación, separación de gases no condensables y/o licuefacción, y compresión/bombeo.<sup>13-17</sup> La procedencia del CO<sub>2</sub> (tipo de industria que lo produce) y los sistemas de captura y acondicionamiento utilizados determinan la composición del gas que posteriormente se transporta, inyecta y almacena. Además, en distintos países las industrias se atienen a diferentes regulaciones ambientales. Generalmente, el CO<sub>2</sub> antropogénico está compuesto muy mayoritariamente por CO<sub>2</sub>, pero contiene impurezas de diversos tipos y en diferentes proporciones. La purificación del CO<sub>2</sub> antropogénico después de su captura hasta obtener una corriente de CO<sub>2</sub> prácticamente puro, cuyas propiedades se conocen de forma fidedigna, es tecnológicamente posible pero no es una opción viable debido a su elevado coste.<sup>18</sup> En muchas tecnologías de separación, el gasto de purificación se incrementa enormemente a medida que se quiere obtener un grado de pureza mayor en la mezcla gaseosa.<sup>15</sup> El tipo de impurezas y sus cantidades afectan a las propiedades químico-físicas del fluido y a su comportamiento, y como consecuencia al diseño y operación de los equipos necesarios en la tecnología CAC.<sup>19-24</sup>

El transporte tiene lugar habitualmente por tuberías (ceoducto) y debe realizarse de manera que el fluido se encuentre en una sola fase, densa o supercrítica. La aparición de fase gas da lugar a flujo bifásico<sup>19</sup> que disminuye la eficiencia del proceso y a burbujas y turbulencias que pueden dañar las instalaciones.

Dado que la tecnología de transporte del gas natural (GN) está bien desarrollada y que hay amplias redes de tuberías dedicadas a este uso, cabría pensar en la posibilidad de utilizarlas para el transporte de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, las grandes diferencias entre el comportamiento del CH<sub>4</sub> gas (componente principal de GN) y el del CO<sub>2</sub> en fase densa o supercrítica (principal compuesto en CAC) no lo permiten,<sup>20</sup> por lo que es necesario diseñar una nueva red de ceoductos para el transporte de CO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la red de tuberías puede utilizarse asimismo para transportar el CO<sub>2</sub> antropogénico hasta yacimientos exhaustos de combustibles y ser inyectado en ellos para

recuperarlos mediante las tecnologías EOR (enhanced oil recovery, recuperación mejorada del petróleo) y EGR (enhanced gas recovery, recuperación mejorada de gas natural) aplicadas durante los últimos 40 años.<sup>25-27</sup>

El almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> es la etapa final del proceso CAC y consiste en la inyección segura del dióxido de carbono en una formación geológica profunda.<sup>28</sup> Los emplazamientos geológicos más relevantes, por abundancia y capacidad para almacenar CO<sub>2</sub>, son: acuíferos salinos profundos, pozos de petróleo y gas agotados, y yacimientos de carbón profundos inexplotables.

Para optimizar el almacenamiento de CO<sub>2</sub> este debe encontrarse en fase densa o supercrítica, con el fin de que ocupe menor volumen que en condiciones ambientales. El CO<sub>2</sub> alcanza su punto crítico a 7.383 MPa y 304.21 K<sup>29</sup> y pasa a estar en estado supercrítico a  $T$  y  $p$  superiores, pudiendo ocupar un volumen hasta 350 veces menor que en fase gaseosa. A partir de los 800 m de profundidad el CO<sub>2</sub> podría mantenerse en las condiciones supercríticas idóneas para su almacenamiento.<sup>30</sup>

Hay que tener en cuenta, además, que en el acondicionamiento, transporte, inyección y almacenamiento se cubren rangos de presión y temperatura muy amplios, ya que se transporta y se almacena en fase densa y/o supercrítica. En consecuencia, las propiedades químico físicas de la corriente de CO<sub>2</sub> antropogénico pueden diferir de forma importante de las del CO<sub>2</sub> puro según su procedencia (impurezas) y se pueden modificar de forma más importante aún durante el proceso.

Por todo ello, es esencial conocer el comportamiento termofísico de las mezclas de CO<sub>2</sub> con diferentes impurezas en los rangos de composición, presión y temperatura de interés para la tecnología CAC.<sup>21</sup> A partir de datos presión-densidad-temperatura-composición,  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$ , límites del equilibrio líquido-vapor, ELV: presión de rocío,  $p_r$ , y presión de burbuja,  $p_b$ , densidades de las fases vapor y líquida en el ELV,  $\rho_v$  y  $\rho_L$ , respectivamente, y datos presión-velocidad del sonido-temperatura-composición,  $p$ - $c$ - $T$ - $x$ , del CO<sub>2</sub> antropogénico se obtiene información necesaria para el diseño y operación de procesos CAC eficientes, seguros y económicos:<sup>19</sup>

- Las condiciones óptimas de temperatura y presión en el ceoducto para evitar el flujo bifásico y asegurar el transporte en fase densa.
- Las caídas de presión y de densidad a lo largo de las tuberías.
- El diámetro interno de las tuberías.
- El número y potencia de las unidades de recompresión a instalar en el ceoducto.
- El enfriamiento del fluido por efecto de Joule-Thomson en las caídas de presión.
- La máxima masa de fluido que se puede confinar en un reservorio geológico dado.
- La inyectabilidad del fluido en el proceso de inyección.
- El comportamiento de la pluma en el reservorio tras la inyección del fluido.

Los valores experimentales de las propiedades químico-físicas son también necesarios para desarrollar modelos teóricos fiables que predigan el comportamiento de las mezclas que modelizan el CO<sub>2</sub> antropogénico, cubriendo el amplio rango de condiciones de operación. Ninguna de las ecuaciones de estado, EoS, comúnmente utilizadas en los procesos industriales



(cúbicas, basadas en teorías estadísticas y paramétricas) se caracteriza simultáneamente por su facilidad de implementación y por la obtención de buenos resultados de todas las propiedades termodinámicas en los rangos de aplicación de la tecnología CAC.

Por tanto, el desarrollo de una EoS de referencia para esta tecnología debería ser un logro del futuro.<sup>19,31</sup> En este trabajo se evalúan tres EoS como modelos predictivos: un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> una versión extendida de la EOS-CG<sup>33</sup> original, y la EoS PC-SAFT.<sup>34</sup> La EOS-CG<sup>33</sup> original se ha desarrollado recientemente de forma específica para gases húmedos, gases de combustión y mezclas ricas en CO<sub>2</sub> para la tecnología CAC.

La información existente sobre el comportamiento del CO<sub>2</sub> puro en estado denso y supercrítico es amplia, pero la existente sobre propiedades termodinámicas de sus mezclas en las condiciones de interés de la tecnología CAC es muy limitada y en algunos casos poco fiable. Diferentes autores<sup>19,35-37</sup> recogen la escasez y dispersión de datos experimentales para densidades y equilibrio líquido-vapor y la apenas existencia de datos de velocidades del sonido.

En este trabajo, se han obtenido datos experimentales fiables  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$ ,  $p_r$ ,  $p_b$ ,  $\rho_v$ ,  $\rho_L$  y  $p$ - $c$ - $T$ - $x$  de distintas mezclas ricas de CO<sub>2</sub> con SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, como impurezas de interés para la tecnología CAC, así como con metanol. A partir de estos datos, se validaron las ecuaciones de estado para ser utilizadas en esta tecnología. El interés de esta parte del trabajo es tanto práctico como teórico. Práctico en cuanto se avanzará en la obtención de predicciones fidedignas del comportamiento de sistemas no estudiados en la tecnología CAC, y teórico por el interés científico que tiene el estudio de las interacciones moleculares en mezclas. Los resultados obtenidos también podrán ser utilizados para la construcción de una base de datos que permita establecer otros modelos (nuevas EoS, correlaciones, etc.), que podrán ser utilizados en futuros trabajos u operaciones industriales reduciendo tiempo y costes. Además, utilizando los resultados experimentales de esta tesis, junto con otros procedentes de la literatura o calculados, se ha llevado a cabo un estudio cuantitativo del efecto de las impurezas estudiadas en las etapas de transporte y almacenamiento de la tecnología CAC. Para ello se han determinado varios parámetros técnicos y operacionales de esta tecnología y se han comparado con sus correspondientes valores para el CO<sub>2</sub> puro.

Al intentar medir las velocidades del sonido en CO<sub>2</sub> puro, se observó que no se obtenía ninguna señal en la instalación, debido a que esta sustancia es opaca al sonido a la frecuencia de trabajo de 5 MHz. Para solventar este problema, se ideó un procedimiento de dopaje con metanol, que proporcionó señales adecuadas en rangos suficientes de presión y temperatura. La elección de metanol como dopante tiene además las ventajas de que es químicamente compatible con la instalación y tiene propiedades bien conocidas en procesos importantes en los que se encuentra con CO<sub>2</sub> como, por ejemplo, en la extracción supercrítica, en procesos industriales como Rectisol, o como desecante y / o inhibidor de hidratos.<sup>38-47</sup>

La principal sustancia que se ha estudiado en este trabajo como impureza del CO<sub>2</sub> antropogénico es el SO<sub>2</sub>. Se ha evaluado el efecto de su presencia en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CAC, con vistas a su posible almacenamiento junto al CO<sub>2</sub> (cocaptura), que se perfila, según recientes investigaciones,<sup>48-64</sup> de gran interés si

el comportamiento del fluido resulta ser el adecuado. Se reduciría de esta manera la emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera, así como el alto coste que pagan muchas industrias por derechos de emisión. El  $\text{SO}_2$  es altamente tóxico; lanzado a la atmósfera interacciona con la humedad ambiental formando lluvia ácida, que aumenta el grado de mortalidad y empobrece el terreno. Por ello, la emisión de  $\text{SO}_2$  al medio ambiente está fuertemente regulada; la industria energética estadounidense gasta unos 4000 millones  $\$/$ año en derechos de emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera,<sup>53</sup> a los que hay que añadir el coste de los procesos de desulfurización. Si no se emitiera  $\text{SO}_2$  se obtendría un doble beneficio: el medioambiental y el ahorro de los costes descritos. Vattenfall<sup>18</sup> estima una reducción de costes de un 10% si el azufre presente en las emisiones se cocapturara junto al  $\text{CO}_2$ .

La otra impureza evaluada es el metano, que puede proceder de procesos de gasificación de carbón, y es uno de los gases de efecto invernadero más importantes. Su impacto es 25 veces mayor que la misma cantidad de  $\text{CO}_2$  en un periodo de 100 años.<sup>65</sup> El estudio experimental y teórico del sistema  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  y la evaluación de la influencia del  $\text{CH}_4$  como impureza en las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CAC fueron investigadas por el grupo anteriormente.<sup>22</sup> En esta tesis se consideró la posibilidad de que el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{CH}_4$ , aunque procedan de fuentes diferentes, puedan llegar a mezclarse en las instalaciones CAC con vistas a un proceso de co-transporte y co-almacenamiento, por lo que se estudia el efecto de la presencia simultánea de ambas impurezas.

Así pues en esta tesis se estudian los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ . Los dos últimos dopados con metanol cuando es necesario para poder determinar las velocidades del sonido. Las concentraciones seleccionadas para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  corresponden a diferentes emisiones de algunos procesos energéticos sin purificación adicional,<sup>66</sup> o son las características de las emisiones<sup>66</sup> totales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$  de la Unión Europea (UE), calculadas utilizando los datos de los inventarios de emisiones.<sup>67</sup> Las temperaturas de trabajo cubrieron el intervalo de 263 a 373 K, y la presión desde la atmosférica hasta 30 MPa para las medidas de densidad y hasta 190 MPa para la velocidad del sonido. Estos rangos incluyen las condiciones de interés para los procesos de transporte, inyección y almacenamiento de CAC y los amplían para mejorar el conocimiento del comportamiento del sistema y poder validar de una forma más fidedigna las ecuaciones de estado. Los parámetros de almacenamiento se evaluaron asimismo en las condiciones reales de varios acuíferos salinos operativos en la actualidad o en el pasado reciente (Tabla 1).

En este trabajo se han tenido en cuenta los aspectos termodinámicos e hidráulicos. Los efectos químicos debidos a la presencia de  $\text{SO}_2$  o de  $\text{CH}_4$  no se han considerado. La evaluación de la viabilidad de la cocaptura de  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{SO}_2/\text{CH}_4$  debe realizarse teniendo en cuenta los efectos termodinámicos, hidráulicos, químicos y otros. Las conclusiones deben derivarse del balance de todos ellos, incluyendo los factores técnicos, económicos y de seguridad, así como las consideraciones ambientales.

Los resultados de esta tesis podrán ser de interés para el conjunto de la sociedad, ya que se encuadra en una tecnología cuyo objetivo es limitar la emisión de  $\text{CO}_2$  y otros contaminantes. Lo serán especialmente para las industrias implicadas en los procesos CAC, tanto las que emiten  $\text{CO}_2$  como las que diseñan y construyen las instalaciones de esta tecnología. Asimismo,

servirán como base técnica para afrontar las lagunas legislativas existentes en las normativas reguladoras sobre la calidad del CO<sub>2</sub> antropogénico que se ha de manipular.

**Tabla 1:** Condiciones de los reservorios estudiados. Salinidad: contenido en sal de la salmuera;  $\rho_{sal}$ : densidad de la salmuera.

Reservorio	$p$ (MPa)	$T$ (K)	Profundidad (m)	Salinidad (mg·l <sup>-1</sup> )	$\rho_{sal}$ (kg·m <sup>-3</sup> )	Referencias
Sleipner	10.3	317	1000	3500	1017	68, 69
Nagaoka	11.9	319	1100	7113	999	68, 69
Frio	15.2	329	1546	92633	1048	68, 69
Nisku Fm.#1	17.4	329	2050	136800	1076	69, 70
Deadwood Fm.#2	23.6	338	2560	31050	1009	30, 69
Basal Cambrian Fm.	27.0	348	2734	248000	1137	69, 70
Snøhvit	29.2	373	2600		1090	71-73

El primer artículo publicado para la realización de esta tesis doctoral evalúa el metanol como agente dopante del CO<sub>2</sub>, necesario para la medida de velocidades del sonido a 5 MHz en CO<sub>2</sub> puro y mezclas ricas en CO<sub>2</sub> como son las de esta tesis. Los dos siguientes estudian la influencia del SO<sub>2</sub> como impureza del CO<sub>2</sub> antropogénico en la tecnología CAC, y el cuarto la influencia conjunta de las impurezas SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Para ello se han obtenido datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x_{CO_2}$  para mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> a composiciones, temperaturas y presiones de interés para la tecnología CAC, determinando a partir de ellos los límites del ELV y las densidades de las fases en el equilibrio. También se han obtenido datos experimentales  $p$ - $c$ - $T$ - $x_{CO_2}$  para mezclas CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, así como CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> dopadas con metanol y sin dopar. Estos datos experimentales se han comparado con las predicciones de tres ecuaciones de Estado, una que utiliza un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EOS GERG-2008,<sup>32</sup> una versión extendida de la EOS-CG original<sup>33</sup> y PC-SAFT,<sup>34</sup> lo que ha servido para evaluar la capacidad predictiva de las mismas. Además, se han utilizado estos datos para calcular parámetros técnicos de las etapas de transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> antropogénico, y evaluar así el efecto del SO<sub>2</sub> y del CH<sub>4</sub> como impurezas del mismo en la tecnología CAC, así como la viabilidad de la cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> con o sin la presencia de metano.



The background of the page features a large, faint watermark of a university seal. The seal is circular and contains a central figure holding a staff and a book, surrounded by Latin text. The text includes "STVDIVM" at the top and "CIVITATIS" at the bottom.

# Objetivos



## **2. OBJETIVOS**

Los trabajos realizados en esta tesis doctoral, así como el mantenimiento de las instalaciones experimentales utilizadas, fueron financiados con los siguientes proyectos de investigación:

-CTQ 2011\_24875: Avances en la investigación para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero: CO<sub>2</sub> y refrigerantes con alto potencial de calentamiento global. (2012) Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación.

-UZ 2012\_CIE\_13: Avances en la investigación para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero: Dióxido de carbono y refrigerantes con alto potencial de calentamiento global. (2013-2014) Entidad financiadora: Universidad de Zaragoza-Banco Santander Central Hispano S.A.

-ENE 2013-44336-R: Impacto de la calidad del CO<sub>2</sub> antropogénico en la tecnología CCS: Viabilidad de la co-captura CO<sub>2</sub> / SO<sub>2</sub>. (2014-2017) Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.

-Diputación General de Aragón: Grupo consolidado E32 Grupo Especializado en Termodinámica Teórica y Aplicada (GETTA). (2008-2013) Entidad financiadora: Gobierno de Aragón.

-Diputación General de Aragón: Grupo emergente E32 Grupo de Termodinámica de Fluidos (GTF). (2015-2016) Entidad financiadora: Gobierno de Aragón.

-Diputación General de Aragón: Grupo de referencia T46\_17R Grupo de Referencia Energía y CO<sub>2</sub> (ECO). (2015-2016) Entidad financiadora: Gobierno de Aragón.

-RTI2018-094488-B-C22: Transición hacia la oxcombustión de biomasa con captura y almacenamiento de emisiones. (2019-2021). Entidad financiadora: Fondos FEDER. Agencia Estatal de Investigación.

El objetivo final de esta tesis es la evaluación de la cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> en la tecnología CAC, así como de la influencia en la misma de la presencia de CH<sub>4</sub>. Este objetivo se alcanza mediante la consecución progresiva de los siguientes objetivos parciales:

1. Puesta a punto de las instalaciones y calibrado de los instrumentos de medida:
  - de una instalación de tubo vibrante para la determinación de densidades y del equilibrio líquido-vapor en amplios rangos de temperatura y presión.
  - de una instalación para la medida de velocidades del sonido a 5 MHz en amplios rangos de temperatura y presión.
2. Elaboración del procedimiento experimental para la medida de velocidades del sonido a 5 MHz en mezclas ricas en CO<sub>2</sub> mediante el dopaje con CH<sub>3</sub>OH. Extrapolación de la velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> puro y cuantificación del efecto del CH<sub>3</sub>OH en los valores de velocidad del sonido medidos.

3. Determinación experimental de densidades, del equilibrio líquido-vapor y de velocidades del sonido de los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ . Cálculo de incertidumbres. Determinación de propiedades derivadas. Obtención de valores extrapolados de velocidad del sonido en condiciones de interés para la tecnología CAC.
4. Modelización de los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  mediante un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> una versión extendida de la EOS-CG original<sup>33</sup> y la EoS PC-SAFT.<sup>34</sup>
5. Estudio de la influencia del  $\text{SO}_2$  en el transporte, inyección y almacenamiento del  $\text{CO}_2$  antropogénico en la tecnología CAC mediante el cálculo del coeficiente de Joule-Thomson y de parámetros característicos de dichos procesos a partir de las propiedades determinadas experimentalmente y otras calculadas.
6. Estudio de la influencia de la presencia simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en el transporte, inyección y almacenamiento del  $\text{CO}_2$  antropogénico en la tecnología CAC mediante el cálculo de parámetros característicos de dichos procesos a partir de las propiedades determinadas experimentalmente y otras calculadas.

El objetivo 2 no se contemplaba inicialmente en la realización de esta tesis doctoral. Sin embargo, al intentar medir las velocidades del sonido a 5 MHz en  $\text{CO}_2$  puro se observó que no se obtenía señal alguna; el fluido era opaco al sonido a esa frecuencia. Lo mismo ocurría para muchas de las mezclas ricas en  $\text{CO}_2$  objeto de estudio. La solución encontrada fue el dopaje de las mezclas con pequeñas cantidades de metanol (aproximadamente un 0.8% en mol), lo que permitió la detección de señales en rangos suficientes de presión y temperatura. El efecto en la velocidad del sonido resultó ser muy pequeño en cuanto a valores (inferior al 0.17%) y despreciable para la modelización.



The background features a faint, circular watermark of a university seal. The seal contains a central figure, possibly a scholar or saint, surrounded by Latin text. The text is partially obscured by the main title.

# **Aportaciones de la doctoranda**



### **3. APORTACIONES DE LA DOCTORANDA**

En este apartado se indican las aportaciones realizadas por la doctoranda para la realización de este trabajo de investigación y, por lo tanto, para conseguir los objetivos anteriormente indicados.

Objetivo 1: Puesta a punto de las instalaciones y calibrado de los instrumentos de medida:

- de una instalación de tubo vibrante para la determinación de densidades y del equilibrio líquido-vapor en amplios rangos de temperatura y presión.
- de una instalación para la medida de velocidades del sonido a 5 MHz en amplios rangos de temperatura y presión.

Se comenzó con el calibrado de la instalación para la determinación de densidades. Para ello se calibraron en primer lugar los medidores de presión (en el laboratorio) y el sensor de temperatura (en el Centro Español de Metrología). A continuación se calibró el tubo vibrante, obteniendo así los parámetros necesarios para calcular densidades a partir de los datos experimentales de periodos de vibración. Para la calibración se utilizó CO<sub>2</sub> puro como fluido de referencia y la ecuación de Estado de GERG-2004<sup>74</sup> implementada en el programa REFPROP 9.1.<sup>75</sup>

Para el calibrado de la instalación de medida de velocidades del sonido a 5 MHz, se utilizó agua MiliQ desgasificada a  $T = 298.15$  K y  $p = 1.00$  MPa. Dado que las calibraciones de los medidores de presión y temperatura estaban vigentes, no fue necesario recalibrarlos.

La instalación estaba diseñada originalmente para la medida de velocidades del sonido en líquidos, por lo que hubo que modificarla y ponerla a punto para la medida de velocidades del sonido en mezclas que contuvieran gases comprimidos suficientemente densos. Se estableció el procedimiento experimental para la preparación y medida de estas mezclas. Las composiciones de las mezclas y las condiciones de trabajo se eligieron para que incluyeran las habituales de la tecnología CAC.

Este objetivo es previo a la publicación de los artículos ya que supone la puesta a punto de los equipos experimentales.

Objetivo 2: Elaboración del procedimiento experimental para la medida de velocidades del sonido a 5 MHz en mezclas ricas en CO<sub>2</sub> mediante el dopaje con CH<sub>3</sub>OH. Extrapolación de la velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> puro y cuantificación del efecto del CH<sub>3</sub>OH en los valores de velocidad del sonido medidos.

Al intentar medir las velocidades del sonido en CO<sub>2</sub> puro, se observó que no se obtenía ninguna señal en la instalación. Lo mismo ocurrió al medir mezclas ricas en CO<sub>2</sub>. Pero se descubrió que cuando se añadían pequeñas cantidades de metanol ( $\approx 0.8\%$  en moles) como agente dopante tanto al CO<sub>2</sub> puro, como a las mezclas, se obtenían señales acústicas

adecuadas. Por este motivo, se elaboró un procedimiento experimental para el dopaje con metanol en nuestra instalación.

Para determinar el valor de  $c$  en  $\text{CO}_2$  puro,  $c_0$ , se midieron velocidades del sonido de 7 mezclas  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  ricas en  $\text{CO}_2$  a 263.15, 298.15 y 323.15 K, a partir de las cuales se obtuvo  $c_0$  por extrapolación. Se elaboró el procedimiento para cuantificar el efecto del metanol en  $c$  para mezclas ricas en  $\text{CO}_2$ . Para ello se prepararon mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  con la misma fracción molar de  $\text{SO}_2$  y se midieron isotermas para los dos tipos de mezclas a las mismas temperaturas (unas 40 isotermas en total). Se compararon los valores de velocidad del sonido obtenidos para las dos mezclas en las mismas condiciones de  $T$  y  $p$  para cuantificar el efecto del metanol en  $c$ .

La consecución del Objetivo 2 se recoge en el artículo:

Rivas C., Gimeno B., Artal M., Blanco S. T., Fernández J. High-pressure speed of sound in pure  $\text{CO}_2$  and in  $\text{CO}_2$  with  $\text{SO}_2$  as an impurity using methanol as a doping agent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 54 (2016) 737-751.

Objetivo 3: Determinación experimental de densidades, del equilibrio líquido-vapor y velocidades del sonido de los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ . Cálculo de incertidumbres. Determinación de propiedades derivadas. Obtención de valores extrapolados de velocidad del sonido, en condiciones de interés para la tecnología CAC.

Se llevó a cabo el estudio volumétrico de los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  mediante la determinación experimental de medidas de densidades a 8 temperaturas entre 263.15K y 373.15 K y presiones hasta 30 MPa, para distintas mezclas (40 isotermas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ , y 16 isotermas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ ). A partir de estas medidas de densidad, se obtuvieron las presiones de rocío y de burbuja y las densidades de las fases en el equilibrio líquido-vapor. Se calcularon las incertidumbres de los valores de densidad y de las propiedades del ELV.

También se determinaron experimentalmente las velocidades del sonido a 8 temperaturas entre 263.15 y 373.15 K y presiones entre 0.1 y 200 MPa para las mezclas dopadas,  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , y sin dopar,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , (48 isotermas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y 20 isotermas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ ). Se desarrolló un procedimiento para obtener las incertidumbres de las medidas de  $c$ . Se calcularon los valores de incertidumbre de las velocidades del sonido y se cuantificó el efecto del metanol en esta propiedad.

Para poder disponer de valores de  $c$  en el rango de bajas presiones, inaccesibles en la instalación experimental pero de interés para la tecnología CAC, se elaboró un procedimiento de cálculo de valores extrapolados de velocidades del sonido en el rango de baja  $p$  a partir de los valores experimentales. Se calcularon valores de  $c$  extrapolados para los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ . A partir de los resultados experimentales de densidad y velocidad del sonido y de valores extrapolados de  $c$ , se calcularon valores para el coeficiente de Joule-Thomson del sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ .

La consecución del Objetivo 3 se recoge en los artículos:

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Applied Energy*. 206 (2017) 172-180.

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Fernández J., Blanco S. T. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture. *Energy Fuels*. 32 (2018) 8641-8657.

Gimeno B., Martínez-Casasnovas S., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS. *Fuel*. 255 (2019) 115800.

Objetivo 4: Modelización de los sistemas CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> mediante un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> una versión extendida de la EOS-CG original<sup>33</sup> y la EoS PC-SAFT.<sup>34</sup>

La doctoranda colaboró en la modelización de todos los sistemas estudiados utilizando un modelo de mezcla basado en el de la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> una versión extendida de la ecuación de estado EOS-CG original<sup>33</sup> (desarrollada principalmente para su aplicación a gases húmedos, gases de combustión y mezclas ricas en CO<sub>2</sub> de interés para la tecnología CAC) y la EoS PC-SAFT<sup>34</sup> (que utiliza métodos de la mecánica estadística, en particular la teoría de perturbaciones).

Para la modelización de los valores experimentales de  $c$  no se tuvo en cuenta la presencia de CH<sub>3</sub>OH, y se utilizó como concentración de CO<sub>2</sub> la suma de los valores de las fracciones molares experimentales de CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>OH, una vez comprobado que este procedimiento no afectaba a los resultados.

Se evaluó la capacidad predictiva de estas EoS comparando los valores calculados con ellas con los datos experimentales de este trabajo, y se expresaron las diferencias entre ambos utilizando la desviación media relativa.

La consecución del Objetivo 4 se recoge en los artículos:

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Applied Energy*. 206 (2017) 172-180.

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Fernández J., Blanco S. T. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture. *Energy Fuels*. 32 (2018) 8641-8657.

Gimeno B., Martínez-Casasnovas S., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS. *Fuel*. 255 (2019) 115800.

Objetivo 5: Estudio de la influencia del SO<sub>2</sub> en el transporte, inyección y almacenamiento del CO<sub>2</sub> antropogénico en la tecnología CAC mediante el cálculo del coeficiente de Joule-Thomson y de parámetros característicos de dichos procesos a partir de las propiedades determinadas experimentalmente y otras calculadas.

La doctoranda participó en el cálculo de diversos parámetros técnicos relacionados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento a partir de los datos experimentales de densidad y de las propiedades del ELV de cada una de las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> así como de las viscosidades calculadas para cada una de ellas:

Parámetros de transporte:

- presión operacional mínima
- caída de presión y de densidad frente a la distancia recorrida a lo largo de la tubería
- distancia máxima de represurización (distancia máxima de separación entre estaciones de recompresión),  $L$
- potencia de las estaciones de bombeo,  $W$
- diámetro interno de la tubería,  $D$ .

Parámetros de inyección y almacenamiento:

- capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$
- velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada,  $v/v_0$
- flujo de permeación normalizado  $\dot{M}/\dot{M}_0$ .

La consecución del Objetivo 5 se recoge en los artículos:

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Applied Energy*. 206 (2017) 172-180.

Gimeno B., Artal M., Velasco I., Fernández J., Blanco S. T. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture. *Energy Fuels*. 32 (2018) 8641-8657.

Objetivo 6: Estudio de la influencia de la presencia simultánea de SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el transporte, inyección y almacenamiento del CO<sub>2</sub> antropogénico en la tecnología CAC mediante el cálculo de parámetros característicos de dichos procesos a partir de las propiedades determinadas experimentalmente y otras calculadas.

A partir de los datos experimentales de densidad y de las propiedades del ELV de cada una de las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, mezcla de cocaptura y mezcla de emisiones, así como de sus viscosidades calculadas, se determinaron los parámetros técnicos relacionados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento citados en el apartado anterior.

La doctoranda colaboró en las tareas realizadas para alcanzar este objetivo.

La consecución del Objetivo 6 se recoge en el artículo:

Gimeno B., Martínez-Casasnovas S., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS. *Fuel*. 255 (2019) 115800.





The background of the slide features a faint, circular seal of the University of Saragossa. The seal contains the text "SARAGOSSE ANNAE STUDII" and "GENE" and depicts a central figure, likely a saint or scholar, seated and holding a book. The seal is rendered in a light gray color.

# Metodología



## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL: INSTALACIONES Y PROCEDIMIENTOS**

### **4.1. Preparación de las mezclas**

#### **4.1.1 Productos**

Los gases utilizados en esta tesis doctoral han sido: dióxido de carbono (fracción molar  $> 0.99998$ ) como componente principal de las mezclas y, como componentes minoritarios, dióxido de azufre (fracción molar  $> 0.9990$ ) y metano (fracción molar  $> 0.99995$ ). Todos ellos fueron suministrados por Air Liquide. El metanol utilizado para dopar algunas de las mezclas en las medidas de velocidades del sonido (fracción molar  $> 0.9993$ ) se obtuvo de la casa Sigma Aldrich y se desgasificó siempre inmediatamente antes de utilizarlo.

#### **4.1.2 Instalación y procedimiento para la preparación de las mezclas**

Para la preparación de las mezclas se utilizó una instalación experimental compuesta por una célula de volumen variable de titanio fabricada por Top Industrie (Figura 3), que tiene un volumen máximo de 0.51 L y soporta presiones de hasta 30 MPa, y una bomba de jeringa ISCO modelo 260D con termostatación (Figura 4), capaz de alcanzar presiones de 50 MPa.

**Figura 3.** Célula de mezcla de volumen variable.



**Figura 4.** Bomba ISCO.



Previamente a la introducción de los componentes se hace vacío en la célula de mezcla y en la bomba de jeringa ISCO durante 8 horas como método de limpieza. En el caso de que la mezcla

contenga metanol (utilizado como dopante en las medidas de velocidad del sonido), este componente se inyecta con una jeringa en el interior de la célula y a continuación se hace vacío de forma intermitente durante unas 3 horas, para asegurarnos de que el líquido no contiene aire. Antes de introducir en la célula un componente que sea gaseoso en condiciones ambientales, se conecta la botella en la que se comercializa el fluido a la bomba de jeringa ISCO (termostatizada a 0 °C cuando es necesario) y se llena la bomba. Impulsando con la bomba, se introduce cada componente en la célula.

El orden de introducción es el siguiente: en primer lugar la impureza menos volátil, luego, si la hay, la más volátil, y por último el componente mayoritario, CO<sub>2</sub>. La presión de trabajo fue siempre suficientemente alta para que todos los componentes y la propia mezcla estuvieran en fase líquida. Cada componente sucesivo debe introducirse a una presión superior a la existente anteriormente en la célula, para evitar el flujo inverso. La composición de la mezcla se determina por diferencia de pesada. Se utilizó un comparador de masas de la marca Sartorius modelo CCE 2004 con capacidad máxima de pesada de 2500 g y con repetibilidad mejor que 0.0002 g.

La fracción molar de cada componente introducido sucesivo  $i$ ,  $x_i$ , se calcula según la Ecuación 1.

$$x_i = \frac{\frac{m_i - m_{i-1}}{M_i}}{\sum_{i=1}^4 \frac{m_i - m_{i-1}}{M_i}} \quad (1)$$

donde  $i = 1, 2, 3, 4$  representa a los cuatro posibles componentes en su orden de introducción e  $i-1 = 0$  a la célula vacía.  $m_i$  es la masa después de la introducción del componente  $i$  y  $M_i$  su masa molar.

La Ecuación 2 permite el cálculo de la incertidumbre estándar combinada<sup>76</sup> asociada a la fracción molar,  $u_c(x)$ :

$$u_c^2(x) = \left[ \left( \frac{dx}{dm_0} \right) u(m_0) \right]^2 + \left[ \left( \frac{dx}{dm_1} \right) u(m_1) \right]^2 + \left[ \left( \frac{dx}{dm_2} \right) u(m_2) \right]^2 + \left[ \left( \frac{dx}{dm_3} \right) u(m_3) \right]^2 + \left[ \left( \frac{dx}{dm_4} \right) u(m_4) \right]^2 \quad (2)$$

donde  $u(m_0)$ ,  $u(m_1)$ ,  $u(m_2)$ ,  $u(m_3)$  y  $u(m_4)$  son las incertidumbres de  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ , respectivamente, calculadas como la desviación estándar de las operaciones repetidas de pesada de  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ .

En el último artículo que compone esta tesis doctoral se mejoró la forma de calcular la incertidumbre estándar combinada asociada a la fracción molar, y se estimó la misma para cada componente de la mezcla,  $u_c(x_i)$ , mediante la siguiente ecuación:

$$u_c(x_i) = \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^N n_j} \right] \sqrt{(1 - 2x_i)[u(n_i)]^2 + x_i^2 \sum_{j=1}^N [u(n_j)]^2} \quad (3)$$

donde  $N$  es el número de componentes y  $n_i$  es el número de moles de cada componente añadido en función del cambio en la masa del sistema.

Las expresiones (2) y (3) son matemáticamente equivalentes, si bien en la Ecuación 2 las cantidades de cada componente se expresan en masa y en la Ecuación 3 en número de moles. Esto permite introducir en el cálculo la incertidumbre debida a la presencia de impurezas en los gases comerciales utilizados.

Utilizando la Ecuación (2) se obtuvo  $u_c(x) = 2 \cdot 10^{-4}$  para las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ , así como para esta última dopada con metanol. Para la mezcla ternaria  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , en su caso dopada con metanol, la Ecuación (3) proporcionó valores de  $u_c(x_i)$  menores o iguales que  $5 \cdot 10^{-4}$  para  $\text{CO}_2$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$  para  $\text{SO}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  para  $\text{CH}_4$  y  $4 \cdot 10^{-4}$  para  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Una vez preparada la mezcla se transfiere de la célula de mezcla a una bomba de jeringa ISCO 260D (Figura 4), empujando el émbolo de la célula con  $\text{N}_2$  o con Helio. Con la bomba ISCO se introduce el fluido, siempre en fase densa, en el circuito de medida de la instalación que interese.

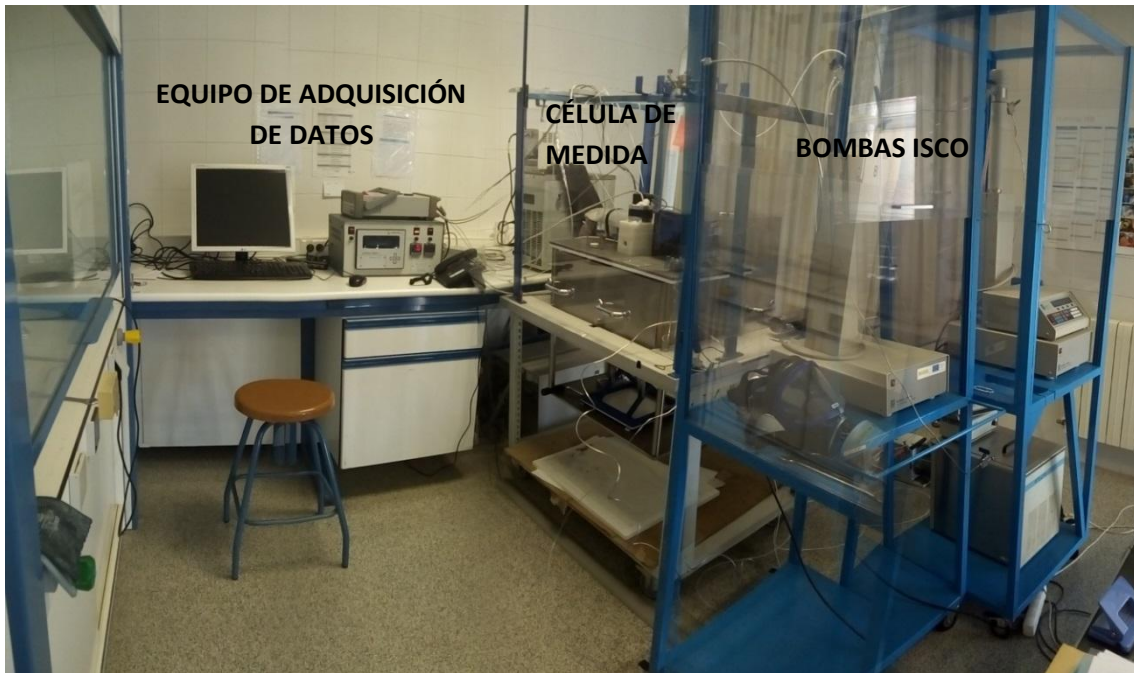
## **4.2 Determinación de las propiedades volumétricas y del equilibrio líquido-vapor**

### **4.2.1. Descripción de la instalación experimental**

La instalación utilizada para medir las densidades y los límites del ELV (Figura 5) fue diseñada y construida por ARMINES y el Laboratoire de Thermodynamique et des Equilibres entre Phases de l'École Nationale Supérieure des Mines de París. Fue diseñada para la generación precisa de datos  $p$ - $\rho$ - $T$  para compuestos puros y mezclas de composiciones definidas, en fase líquida y vapor, en el equilibrio líquido-vapor y en estado supercrítico, en el rango de temperaturas de 253 a 423 K y presiones de hasta 70 MPa.<sup>77</sup> Está compuesta básicamente por una célula de Densimetría de Tubo Vibrante, DTV, modelo DMA HPM de la marca Anton Paar KG, conectada a una unidad de evaluación mPDS 2000V3 a donde se transmiten y se pueden leer los valores del periodo de vibración del tubo vibrante,  $\tau$ , y la temperatura de medida,  $T$ . Esta unidad de evaluación está diseñada para medidas de densidad en continuo y permite la adquisición de los datos mediante un ordenador externo.

Así pues, en la instalación (Figuras 5 y 6) se pueden diferenciar dos partes. La primera de ellas es el circuito de medida, el cual contiene la célula de DTV y las conducciones de entrada y salida del fluido a la misma, así como las válvulas de regulación. La célula de DTV está dentro de una carcasa por la que circula un fluido proveniente de un baño termostático (Fischer Bioblock Scientific Cryo-polystat 71 modelo C85408), que asegura una temperatura constante dentro de la célula de DTV (temperatura de medida). El resto del circuito, excluyendo la célula de DTV, está inmerso en un baño termostático (Fischer Bioblock Scientific Cryothermostat Variostat modelo C8775) a la temperatura de medida o, en el caso de temperaturas subcríticas, próxima a ella.

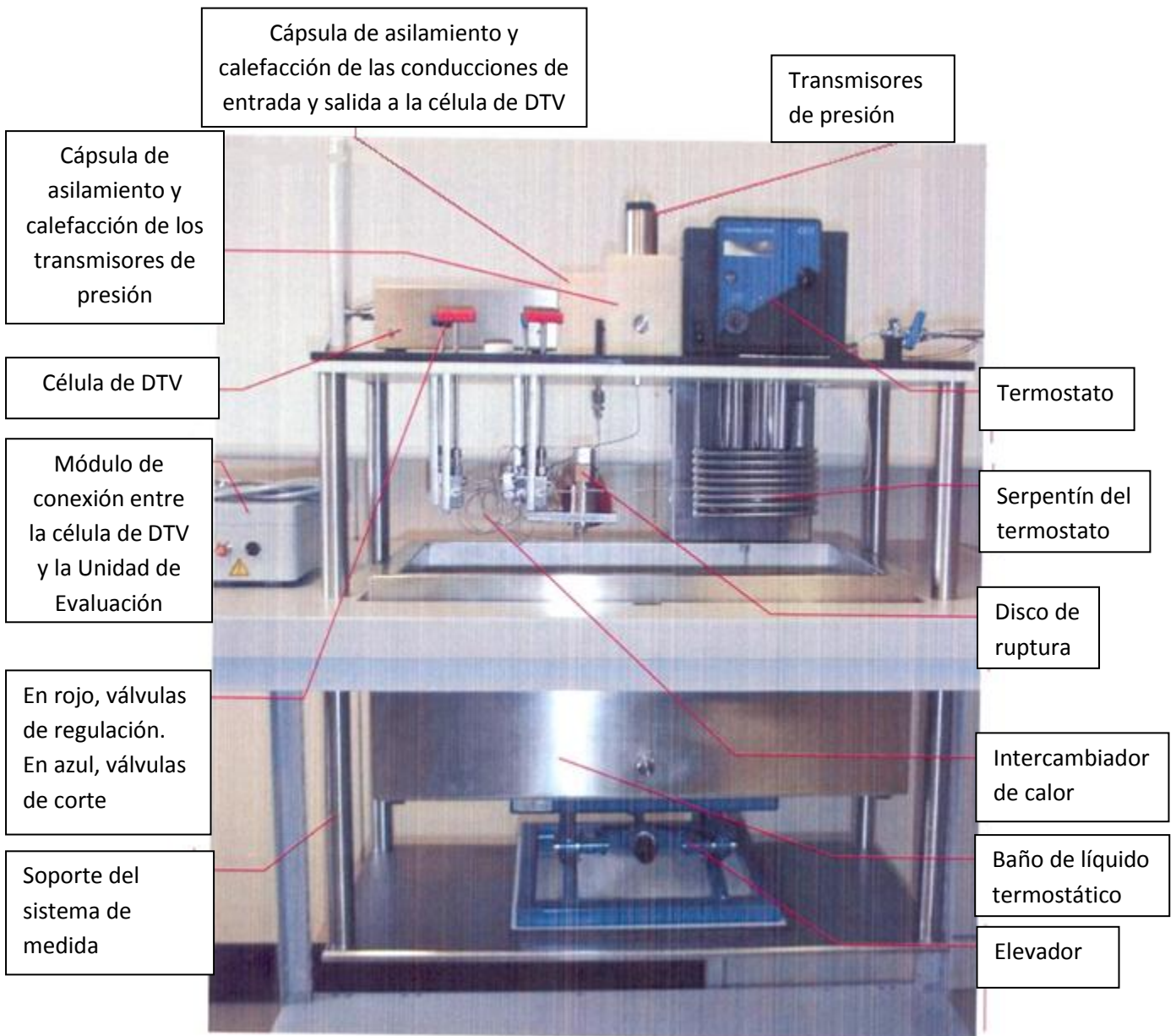
**Figura 5.** Instalación utilizada para la medida de las densidades y los límites del ELV.



Para la medida de isotermas subcríticas, la temperatura del baño modelo C8775 cuando el fluido está en fase líquida es 0.2 K menor que la de medida, para asegurarnos de que la primera burbuja aparece dentro del tubo vibrante, mientras que si está en fase gas la temperatura es 0.2 K mayor que la de medida para asegurarnos de que la primera gota de líquido aparece dentro del tubo.

La segunda parte de la instalación está compuesta por un conjunto de material e instrumentos entre los que se encuentran los de regulación y medida de la temperatura y los de medida de las presiones. Las temperaturas se miden con dos sondas Pt100, una en el interior de la carcasa de la célula de DTV (temperatura de medida) y otra en el baño modelo C8775. La presión se mide con dos transmisores GE Infrastructure model PTX 611 conectados a la salida del densímetro, uno que mide únicamente a presiones menores que 6 MPa y otro que se puede utilizar hasta 70 MPa. Para alcanzar presiones de hasta 70 MPa en el interior de la instalación se utilizan una bomba ISCO (Figura 4) y una bomba manual (Figura 7).

**Figura 6.** Circuito de medida de la instalación experimental para densidades y límites del ELV.



**Figura 7.** Bomba manual.



#### **4.2.2 Procedimiento experimental y calibración de los instrumentos de medida**

Una vez asegurado el vacío en la instalación, se conecta la célula de mezcla de volumen variable (Figura 3) a la bomba ISCO (Figura 4) y esta al circuito de medida (Figura 6). Para transferir el fluido de la célula a la bomba se empuja el émbolo de la célula con nitrógeno o con helio. Es importante asegurar la homogeneidad de la mezcla en el proceso de transferencia de la misma desde la célula hasta el circuito de medida. Para ello, se lleva a cabo la agitación manual de la célula de mezcla durante al menos 5 minutos. Una vez transferida la mezcla a la bomba ISCO, se agita dentro de esta mediante disminuciones y aumentos rápidos y repetidos del volumen de la ISCO. Entonces, el fluido se transfiere tramo a tramo al circuito de medida, agitando cada vez con la bomba ISCO para mantener la homogeneidad.

La fase líquida de las isotermas subcríticas y las isotermas supercríticas se miden dejando bajar la presión lentamente hasta alcanzar la presión de burbuja o 0.1 MPa respectivamente. La fase gas de las isotermas subcríticas se mide de manera ascendente, empezando con la instalación a vacío, para posteriormente ir permitiendo la entrada del fluido hasta la presión de rocío de la mezcla.

La instalación experimental permite la adquisición de medidas  $p$ - $\rho$ - $T$  cada tres segundos. Los experimentos se realizan en condiciones cuasi-estáticas, de modo que el sistema se mantenga en cuasi-equilibrio termodinámico. Para ello, el flujo de fluido durante la medida es del orden de  $0.05 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ , de manera que en una isoterma realizada hasta  $700 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  se pueden medir hasta 4700 puntos. En este trabajo se alcanzaron 20 MPa en el caso de las isotermas con  $T \leq 313.15 \text{ K}$ , y 30 MPa para las isotermas con  $T > 313.15 \text{ K}$ . Como el número de puntos obtenido es demasiado elevado, se reduce para simplificar su posterior tratamiento a 1000 en el caso de isotermas medidas hasta 20 MPa y a 1500 en el caso de isotermas medidas hasta 30 MPa. La reducción de puntos se llevó a cabo con el programa específico de la instalación "Traitment" y con Origin 8.0. Una vez finalizada la medida de una isoterma, si no es necesario introducir fluido de la célula de mezcla (es decir, si no hay que cambiar de mezcla y queda suficiente fluido en la bomba ISCO para la siguiente isoterma), la limpieza se realiza por vacío durante 3 horas en el circuito de medida de la instalación. Si es necesario introducir nuevo fluido, se procede al vaciado de la instalación y la limpieza de la misma mediante la purga con  $\text{N}_2$



alternando con vacío en periodos de 30 minutos hasta un total de 3 horas, seguidos de varios ciclos de vacío-no vacío consecutivos durante 5 horas, lo que deja la instalación preparada para el siguiente experimento.

El principio del sistema de medida del densímetro de tubo vibrante es la dependencia del periodo de oscilación de un tubo en forma de U, situado en el interior del aparato, con la masa conjunta del propio tubo y del fluido que circula por él. El comportamiento del tubo vibrante puede ser modelizado como un sistema amortiguador masa-resorte.<sup>78</sup>

El periodo de oscilación o vibración,  $\tau(s)$ , viene dado por la Ecuación 4:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + V\rho}{D}} \quad (4)$$

donde  $M_0$  es la masa del tubo vibrante vacío (kg),  $V$  es el volumen del tubo vibrante ( $m^3$ ),  $\rho$  es la densidad del fluido que circula por el interior del tubo vibrante ( $kg \cdot m^{-3}$ ) y  $D$  es la constante del muelle ( $N \cdot m^{-1}$ ).

Despejando en la ecuación anterior, se obtiene la ecuación clásica para densímetros de tubo vibrante:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (5)$$

Los parámetros  $A$  y  $B$  se pueden calcular calibrando el densímetro con un fluido cuya densidad se conozca previamente. Sin embargo, en este trabajo, se ha utilizado el modelo Forced Path Mechanical Calibration Model, FPMC, desarrollado por Bouchot y Richon.<sup>79</sup> El modelo busca relaciones para las dependencias de la presión y la temperatura que tengan consideraciones mecánicas realistas, de forma que representen el comportamiento del material del tubo vibrante ante la deformación y la tensión.

Mediante la Ecuación 6, se puede calcular la densidad a partir de las medidas del periodo de vibración,  $\tau$ , a cualquier presión,  $p$ , y temperatura,  $T$ .

$$\rho(T, p) = \frac{M_0}{L_{00}} \left[ \frac{1}{\pi r_i^2} \exp \left( \int \alpha(T) dT + \gamma_T p \right) \right] \left\{ \left( \frac{\Delta r^4(T, p)}{\Delta r_0^4(T)} \right) \exp(-3\gamma_T p) \left( \frac{\tau^2(T, p)}{\tau_0^2(T)} \right) - 1 \right\} \quad (6)$$

Siendo:

$M_0$  = Masa a vacío del tubo vibrante.

$L_{00}$  = Longitud a vacío a 273.15 K del tubo vibrante.

$r_i$  = Radio interno del tubo vibrante a la temperatura  $T$  y la presión  $p$ .

$\alpha(T)$  = Coeficiente de dilatación lineal del tubo vibrante.

$\gamma_T$  = Coeficiente de expansión del tubo vibrante.

$\Delta r$  = Diferencia entre el radio externo e interno del tubo vibrante a la temperatura  $T$  y la presión  $p$ .

$\Delta r_0$  = Diferencia entre el radio externo e interno del tubo vibrante a vacío y a la temperatura  $T$ .

$\tau$  = Periodo de vibración del tubo vibrante a la temperatura  $T$  y la presión  $p$ .

$\tau_0$  = Periodo de vibración del tubo vibrante a vacío y a la temperatura  $T$ .

En este trabajo se ha utilizado  $\text{CO}_2$  como fluido de referencia, ya que es el componente mayoritario de las mezclas estudiadas, y por lo tanto los valores de densidad del  $\text{CO}_2$  son similares a los de las mezclas. Además, se dispone de una ecuación de estado precisa en el rango de medida del estudio para calcular los valores de la densidad del  $\text{CO}_2$  (ecuación de estado GERG-2004<sup>74</sup>). El objetivo de la calibración fue determinar los valores de  $M_0/L_{00}$  y  $\gamma_T$  a las 8 temperaturas de trabajo y desde la presión atmosférica hasta 70 MPa.

Los valores de los parámetros  $M_0/L_{00}$  y  $\gamma_T$  a cada temperatura (Tabla 2), son los que minimizan la desviación media relativa, MRD (%), utilizada como función objetivo, que viene dada por:

$$\text{MRD} (\%) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \left| \frac{\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}}}{\rho_{\text{EoS}}} \right| \quad (7)$$

siendo  $\rho_{\text{exp}}$  la densidad calculada con la Ecuación 6;  $\rho_{\text{EoS}}$  la calculada con la EoS GERG-2004<sup>74</sup> y  $N$  el número de puntos de la isoterma.

La desviación media relativa obtenida entre los valores de  $\rho_{\text{exp}}$  y  $\rho_{\text{EoS}}$  en el intervalo de trabajo, MRD' (%), se recoge en la Tabla 2 y viene dada por:

$$\text{MRD}' (\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \frac{|\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}}|}{\rho_{\text{EoS}}} \quad (8)$$

siendo  $N'$  el número de puntos fuera de la región crítica expandida.<sup>77</sup> Los valores obtenidos para MRD' (%) son iguales o mejores que la precisión de la ecuación de estado GERG-2004<sup>74</sup> y son similares a los obtenidos en la puesta en marcha de la instalación.<sup>77</sup>

**Tabla 2.** Valores de  $M_0/L_{00}$  y de  $\gamma_T$  (Ecuación 6) obtenidos en la calibración de la célula de DTV a las temperaturas de trabajo.

$T$ (K)	$\tau_0$ (ms)	$M_0/L_{00}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_T$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	MRD' (%)
263.15	2.46337	0.300163	$7.60\cdot 10^{-7}$	0.04
273.15	2.46661	0.300798	$8.40\cdot 10^{-7}$	0.03
293.15	2.47292	0.300667	$8.20\cdot 10^{-7}$	0.05
304.21	2.47646	0.300772	$8.40\cdot 10^{-7}$	0.09
313.15	2.47933	0.300561	$7.90\cdot 10^{-7}$	0.03
333.15	2.48585	0.300875	$8.50\cdot 10^{-7}$	0.05
353.15	2.49249	0.301294	$8.90\cdot 10^{-7}$	0.11
373.15	2.49919	0.301045	$8.30\cdot 10^{-7}$	0.08

Los transmisores de presión se calibraron en nuestro laboratorio utilizando un calibrador Wika CPH 6000 con una precisión del 0.025% del fondo de escala. La incertidumbre estándar

obtenida,  $u(p)$ , fue 0.0020 MPa para  $p < 6$  MPa y 0.024 MPa para  $6 \text{ MPa} \leq p \leq 70$  MPa.<sup>80</sup> La sonda que mide la temperatura de medida se envió a calibrar al Centro Español de Metrología (CEM), y se obtuvo que la incertidumbre estándar de la temperatura era  $u(T) = 6 \cdot 10^{-3}$  K. La incertidumbre del periodo de vibración fue proporcionada por el fabricante del aparato, y es  $u(\tau) = 5 \cdot 10^{-5}$  ms.

#### 4.2.3 Cálculo de la incertidumbre de los valores experimentales de densidad

En este trabajo, la precisión en las medidas de densidad se evaluó como incertidumbre estándar combinada,  $u_c(\rho)$ :<sup>76</sup>

$$u_c(\rho) = \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \rho}{\partial z_i} \right)^2 u^2(z_i) \right]^{1/2} \quad (9)$$

siendo

$n$  = número de variables de las que depende la densidad

$z_i$  = cada variable de la que es función la densidad

$u(z_i)$  = incertidumbre de cada variable de derivación

$\frac{\partial \rho}{\partial z_i}$  = derivada de la densidad respecto a cada variable.

La densidad de un fluido cualquiera medida en la instalación es función de la densidad del fluido de referencia,  $\rho_{ref}$ , del periodo de vibración del tubo vibrante cuando contiene el fluido de referencia,  $\tau_{ref}$ , del periodo de vibración del tubo vibrante a vacío,  $\tau_0$ , del periodo de vibración cuando contiene el fluido a medir,  $\tau$ , de la temperatura,  $T$ , y de la presión,  $p$ . Aplicando la Ecuación 6 al fluido problema y al fluido de referencia, se obtiene:<sup>79</sup>

$$\rho(p, T) = \rho_{ref}(p, T) \frac{\left( \frac{K(p, T)}{K_0(T)} \right) \tau^2(p, T) - \tau_0^2(T)}{\left( \frac{K(p, T)}{K_0(T)} \right) \tau_{ref}^2(p, T) - \tau_0^2(T)} \quad (10)$$

siendo  $K(p, T)$  la rigidez transversal del tubo vibrante a la presión  $p$  y a la temperatura  $T$ , y  $K_0(T)$  la rigidez transversal del tubo vibrante a vacío y a la temperatura  $T$ , ambas relacionadas con las magnitudes que aparecen en la Ecuación 6.

Es necesario, por tanto, derivar (10) respecto a las variables indicadas, para obtener las contribuciones de cada una de ellas a la incertidumbre de la densidad.

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial \rho_{ref}} \right)_{R.V.C} = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_{R.V.C} = \frac{2\rho_{ref} \frac{K}{K_0} \tau}{\frac{K}{K_0} \tau_{ref}^2 - \tau_0^2} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_0}\right)_{R.V.C} = \frac{(-2)\rho_{ref}\frac{K}{K_0}\tau_0(\tau_{ref}^2 - \tau^2)}{\left(\frac{K}{K_0}\tau_{ref}^2 - \tau_0^2\right)^2} \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_{ref}}\right)_{R.V.C} = \frac{(-2)\rho_{ref}\frac{K}{K_0}\tau_{ref}\left(\frac{K}{K_0}\tau^2 - \tau_0^2\right)}{\left(\frac{K}{K_0}\tau_{ref}^2 - \tau_0^2\right)^2} \quad (14)$$

R. V. C. indica que se mantienen constantes el resto de las variables.

La contribución de la temperatura a  $u(\rho)$  no se ha tenido en cuenta por ser esta propiedad constante a lo largo de cada isoterma, tal y como hacen los autores de la instalación.<sup>79</sup> Por su parte, la contribución de la presión resultó ser despreciable con respecto a las del resto de las variables en las condiciones de los experimentos llevados a cabo en esta tesis.

$u_c(\rho)$  se calcula para cada valor de densidad medido experimentalmente. En la Tabla 3 se recogen los intervalos de  $u_c(\rho)$  y sus valores promedio para los dos sistemas estudiados. Todos ellos entran dentro de los valores encontrados en la literatura para instalaciones similares.<sup>79-82</sup>

**Tabla 3:** Intervalos de  $u_c(\rho)$  y sus valores promedio para los sistemas estudiados en esta tesis.

	Valor inferior (kg·m <sup>-3</sup> )	Valor superior (kg·m <sup>-3</sup> )	Valor promedio (kg·m <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	0.20	1.90	0.48
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	0.22	0.40	0.30

#### 4.2.4 Determinación de los límites del equilibrio líquido-vapor y de sus incertidumbres

Para todas las temperaturas estudiadas, la densidad de la mezcla aumenta al aumentar la presión y disminuye al aumentar la temperatura. En las isotermas a temperaturas más bajas se obtiene una discontinuidad en la región del equilibrio líquido-vapor limitada por la presión de rocío y la de burbuja,  $p_r$  y  $p_b$ , lo que indica que esas temperaturas son subcríticas para las correspondientes mezclas. Para determinar las presiones de rocío y de burbuja se utiliza el método de las tangentes.<sup>83</sup> Cuando se está midiendo cerca de las presiones de rocío y de burbuja de la mezcla, la curva de densidad cambia bruscamente su pendiente, pasando a una línea que puede llegar a ser casi horizontal. El método de las tangentes consiste en que, para cada isoterma e isopleta, los puntos de datos  $p$ - $\rho$  inmediatamente antes y después de las zonas de rocío y burbuja (que se detectan por el fuerte cambio de pendiente) se ajustan mediante sendas líneas rectas. La intersección de las dos líneas localizadas en la transición de vapor a ELV proporciona la presión de rocío y la densidad de la fase vapor en el equilibrio, mientras que el cruce de las líneas de la transición de líquido a ELV da la presión de burbuja y la densidad de la fase líquida en el equilibrio.

Para los cálculos de incertidumbre, se dibujaron dos nuevas líneas paralelas a cada una de las líneas ajustadas mencionadas anteriormente (Figura 8). La primera línea paralela pasa a través del punto experimental  $p$ - $\rho$  con mayor desviación positiva con respecto a la línea ajustada. La segunda línea paralela pasa a través del punto experimental  $p$ - $\rho$  con mayor desviación negativa con respecto a la línea ajustada. Las cuatro intersecciones de las cuatro nuevas líneas dan los límites de los intervalos de incertidumbre para la presión y la densidad. De estos intervalos, se toman los puntos correspondientes a las máximas desviaciones. Para obtener el error total de los valores de  $p_r$  y  $p_b$  y de las densidades de las fases en equilibrio, se sumaron a los valores anteriores de incertidumbre los de  $u(p)$  y  $u_c(\rho)$  correspondientes.

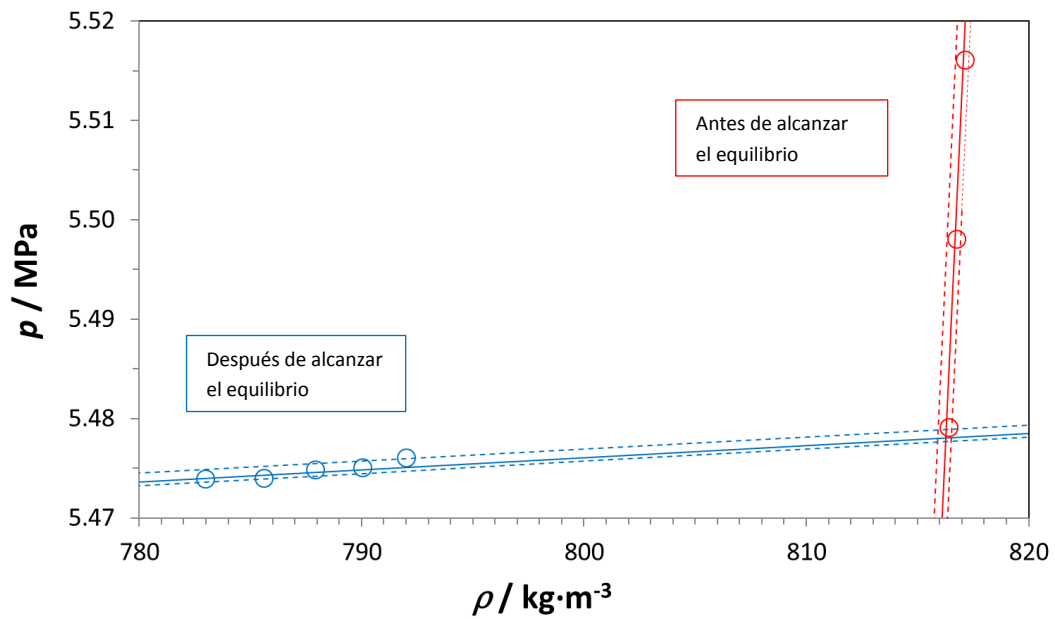
En la Tabla 4 se presentan los intervalos de incertidumbre y sus valores promedio correspondientes a las propiedades del ELV determinados para los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ .

**Tabla 4:** Intervalos de incertidumbres en  $p_r$ ,  $p_b$ ,  $\rho_L$ ,  $\rho_V$  y sus valores promedio.

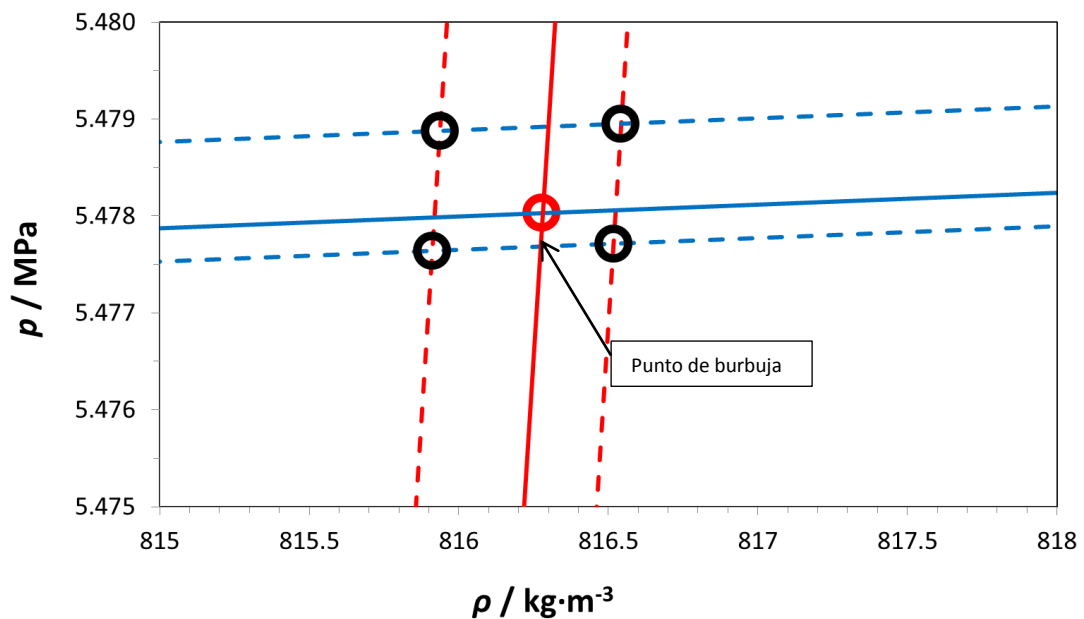
Sistema	Incertidumbre	Valor inferior	Valor superior	Valor promedio
$\text{CO}_2 + \text{SO}_2$	$u(p_r) / \text{MPa}$	0.0065	0.042	0.023
	$u(p_b) / \text{MPa}$	0.0016	0.024	0.011
	$u(\rho_L) / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.63	2.1	0.97
	$u(\rho_V) / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.44	1.3	0.94
$\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$	$u(p_r) / \text{MPa}$	0.0025	0.039	0.020
	$u(p_b) / \text{MPa}$	0.0041	0.044	0.018
	$u(\rho_L) / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.94	1.8	1.1
	$u(\rho_V) / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.48	1.9	1.0

**Figura 8:** Determinación del punto de burbuja por el método de las tangentes para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$  a) y a un tamaño ampliado b). Determinación del punto de rocío por el método de las tangentes para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  c) y a un tamaño ampliado d). En a) y c) los símbolos son puntos experimentales, las líneas continuas son las líneas de ajuste y las líneas discontinuas son las que se trazan para determinar incertidumbres. En b) y d) las líneas tienen el mismo significado, y los símbolos indican los puntos de burbuja y de rocío (rojo), respectivamente, y los puntos de corte para la determinación de la incertidumbre (negro).

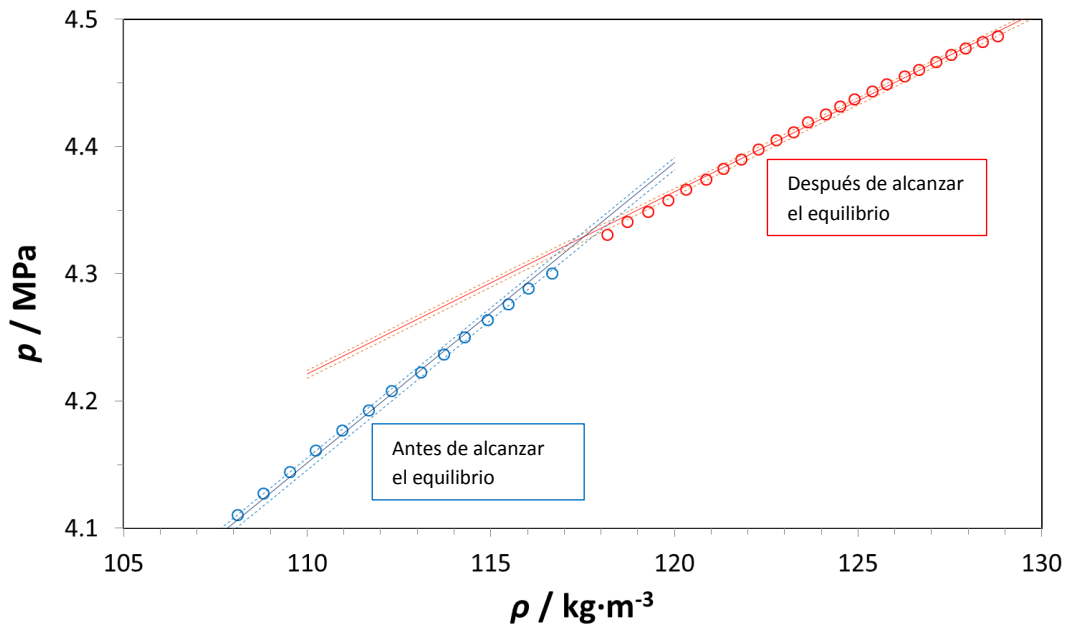
a)



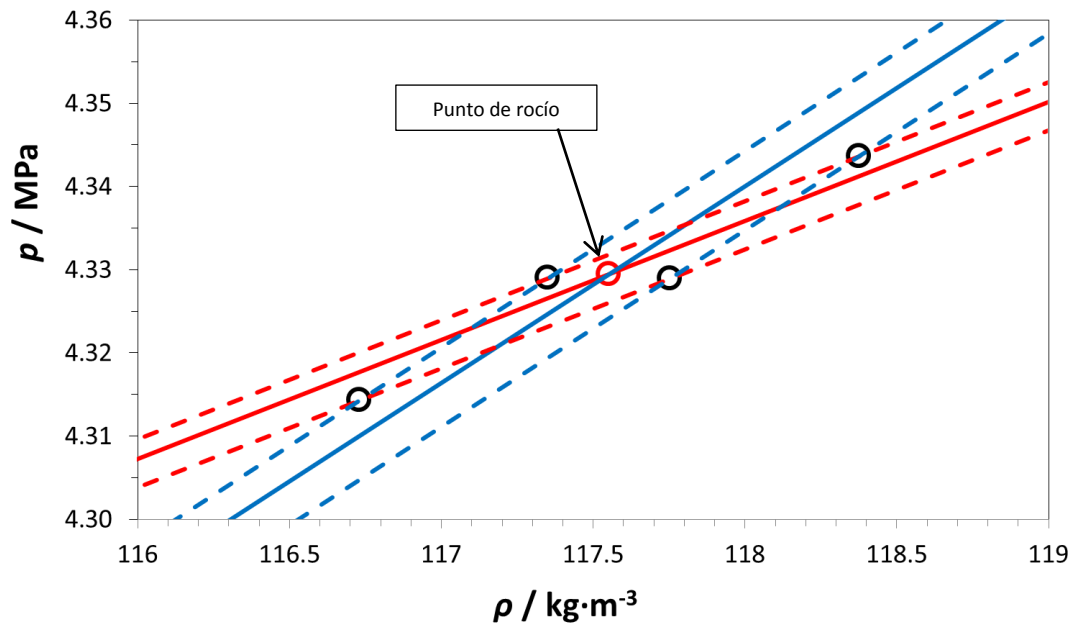
b)



c)



d)



### 4.3 Determinación de las propiedades acústicas

#### 4.3.1 Descripción de la instalación experimental

En las Figuras 9 y 10 se muestran una fotografía y un esquema, respectivamente, de la instalación experimental para la determinación de velocidades del sonido,  $c$ , a temperaturas entre 253.15 y 473.15 K y presiones entre 0.1 y 200 MPa. Esta instalación fue fabricada en el Imperial College de Londres, y utiliza un sistema de pulso ultrasónico de 5 MHz, que permite obtener medidas de velocidad del sonido en líquidos y gases comprimidos en fase densa o supercrítica con viscosidades hasta 100 mPa·s aproximadamente.<sup>84,85</sup> Se compone (Figura 10) de una bomba de presión manual (1), una bomba de recirculación (3), un transductor de presión (4), una vasija de presión (5) que contiene la célula de ultrasonidos (Figura 11), dos baños de líquidos para la regulación de temperatura (6), un osciloscopio (7), una sonda de temperatura de platino (8), y la unidad de adquisición de datos (10). Además hay distintos conductos para la introducción del fluido (2), una línea de venteo (9), y una línea de limpieza y vacío (11). La bomba manual (1), de 12 cm<sup>3</sup> de capacidad, permite alcanzar presiones de hasta 200 MPa en el interior.

**Figura 9:** Instalación experimental para la medida de velocidades del sonido.



El principal elemento de esta instalación experimental es la célula de ultrasonidos, que se muestra en la Figura 11a. Está compuesta de dos reflectores (2) y un transductor piezoeléctrico (5), fijado por medio de dos discos (4) usados como contactos eléctricos (6). La célula se encuentra dentro de una vasija para altas presiones fabricada con una aleación de níquel y cromo, Nimonic80 A (Figura 11b). La vasija tiene 50 cm<sup>3</sup> de volumen interno, una

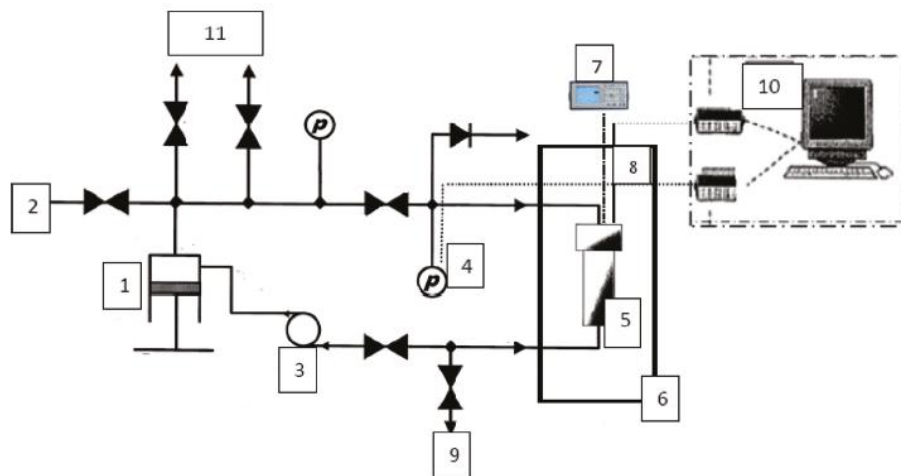


conexión de entrada para introducir el fluido de medida y el cable del transductor, y una de salida, y se ubica en el interior de un baño termostático de unos 6.5 L de capacidad, marca Fluke modelo 6020. La resistencia de platino del termómetro se introduce por un orificio de la vasija en la parte superior.

Para temperaturas de trabajo inferiores a 293.15 K se utiliza además un baño Grant modelo GR150 que ayuda a alcanzar esas temperaturas bajas, regulándose 20 K por debajo del baño principal. La temperatura de medida se determina con una sonda Pt100 y la presión se mide mediante un transductor de presión Paroscientific Digiquartz® modelo 430 K - 101.

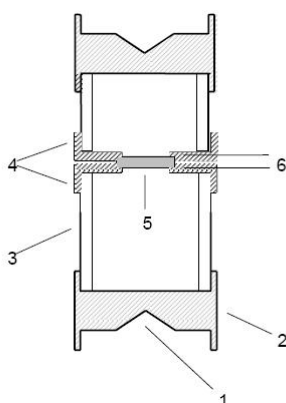
Además de los equipos descritos, se utiliza una bomba de jeringa ISCO (Figura 4), para transferir el fluido en fase líquida desde la célula de mezcla a la instalación.

**Figura 10:** Esquema de la instalación experimental de velocidades del sonido.

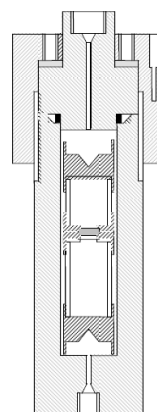


**Figura 11:** a) La célula de ultrasonidos, cavidad cónica (1), reflector (2), tubo de cuarzo (3), anillos de fijación de acero inoxidable (4), transductor piezoeléctrico (5), cables eléctricos (6). b) Vasija para altas presiones con la célula de ultrasonidos en su interior.

a)



b)

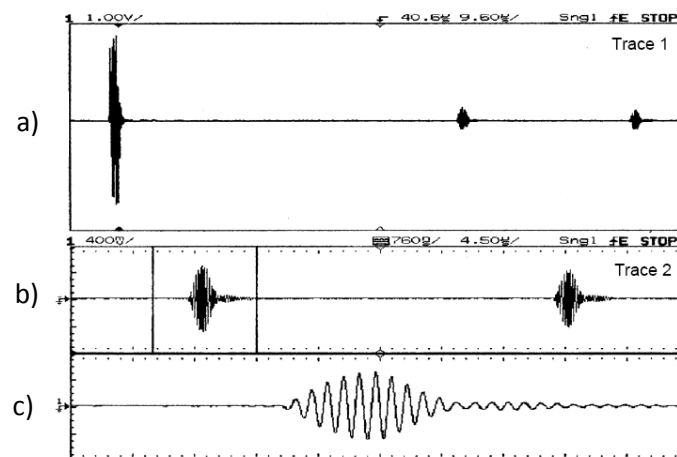


### 4.3.2 Procedimiento experimental y calibración de los instrumentos de medida

Una vez asegurado el vacío en el interior de la instalación, se trasvasa la mezcla de la célula de mezcla a la bomba ISCO empujando el émbolo de la célula con  $N_2$  o He. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla, esta se agita en la bomba ISCO subiendo y bajando repetidamente el émbolo de la misma. A continuación, se trasvasa la mezcla a la bomba manual, donde es presurizada hasta la presión máxima de medida, que en este trabajo ha sido de 190 MPa. Se espera a que se estabilice la presión y se procede a la medición de la velocidad del sonido. Para medir la totalidad de los puntos de una isoterma se va despresurizando el fluido mediante la bomba manual. Se realizan medidas hasta que dejan de obtenerse señales. El valor de  $p$  al que esto ocurre depende del fluido y de la temperatura de medida. Como la descompresión no se realiza por venteo, se puede recomprimir y cambiar de temperatura para medir otra isoterma, y no es necesario introducir más fluido en la instalación hasta que se cambia de mezcla. En este caso, se limpia la instalación, después de vaciada, mediante purga con  $N_2$  alternando con vacío en periodos de 30 minutos hasta un total de 3 horas, seguidos de ciclos de vacío-no vacío consecutivos durante 5 horas, lo que deja la instalación preparada para el siguiente experimento.

Para realizar una medida de velocidad del sonido, el transductor piezoeléctrico de la célula de ultrasonidos es excitado con un tono de cinco ciclos generado a 5 MHz con una amplitud de 20 V entre picos. Esto provoca que el transductor emita pulsos acústicos simultáneamente en direcciones opuestas. La señal que atraviesa el transductor se digitaliza mediante un osciloscopio digital.

**Figura 12:** a) Pulso de excitación y ecos de respuesta emitidos; b) ampliación de los ecos; c) ampliación del primer eco.



En la Figura 12a se observa la señal generada, junto con dos tonos menores, que son los ecos provenientes de cada reflector.

En la Figura 12b se muestran ampliados los dos ecos obtenidos. Se puede observar que tienen prácticamente la misma forma. Llamando  $t_1$  y  $t_2$  a los tiempos de aparición de cada uno de los ecos y  $\Delta L$  a la distancia entre los picos, la velocidad del sonido se obtiene como:

$$c = 2\Delta L/\Delta t \quad (15)$$

Donde  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Utilizando esta diferencia se consigue disminuir los errores debidos a factores como la difracción o a los retrasos de la señal electrónica.

$\Delta L$  se determina por calibración de la célula de medida con un fluido de velocidad del sonido conocida en unas determinadas condiciones  $p_0$  y  $T_0$ . La variación de la distancia con la temperatura,  $T$ , y la presión,  $p$ , se calculan mediante la siguiente ecuación:<sup>84</sup>

$$\Delta L(T, p) = \Delta L(T_0, p_0) \left\{ 1 + \alpha(T - T_0) - \frac{1}{3}\kappa_T(p - p_0) \right\} \quad (16)$$

donde

$\alpha$  es la dilatación térmica del cuarzo, que se asume independiente de  $T$  y de  $p$

$\kappa_T$  es la compresibilidad isotérmica media del cuarzo a presiones entre  $p_0$  y  $p$ , que se calcula con la siguiente ecuación:<sup>84</sup>

$$\frac{\kappa_T}{\text{MPa}^{-1}} = \left\{ 107820 + 36 \left( \frac{T}{\text{K}} - 273.15 \right) - 17.1 p/\text{MPa} \right\} \quad (17)$$

El término de la compresibilidad isotérmica supone el 0.18% del valor de  $\Delta L$ , a 200 MPa y 423.15 K, mientras que el de la dilatación térmica no supera el 0.012% en el rango de temperatura estudiado.<sup>84</sup>

En nuestro caso, el fluido utilizado para la calibración fue agua desionizada (milliQ, 18.2 M $\Omega$ -cm) y desgasificada a 298.12 K y 1.00 MPa, y el  $\Delta t$  medido fue 13.245  $\mu$ s. Teniendo en cuenta que en esas condiciones de  $T$  y  $p$  la velocidad del sonido en el agua es 1498.13 m·s<sup>-1</sup> según la EoS IAPWS-95 EoS,<sup>86</sup> se obtiene  $\Delta L = 19.843 \cdot 10^{-3}$  m.

Los medidores de  $T$  y  $p$  integrados en el equipo fueron calibrados por los fabricantes, siendo  $u(T) = 0.015$  K y  $u(p) = 0.02$  MPa.

### 4.3.3 Cálculo de la incertidumbre de los valores de velocidad del sonido

La ecuación utilizada para calcular la incertidumbre estándar combinada de las medidas experimentales de velocidades del sonido fue:<sup>87</sup>

$$u_c^2(c) = \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_{p,x} u(T) \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial p} \right)_{T,x} u(p) \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} u_c(x) \right]^2 + (u^*(c))^2 \quad (18)$$

donde  $u(T)$  y  $u(p)$  son las incertidumbres estándar relativas a la temperatura y presión;  $u_c(x)$  es la incertidumbre estándar combinada relativa a la composición de la mezcla, que se calculó a partir de la Ecuación 2 para el sistema binario o la Ecuación 3 para el sistema ternario, y  $u^*(c)$  es la incertidumbre estándar de repetibilidad.

Para determinar  $u^*(c)$ , se prepararon al menos dos mezclas con la misma composición de cada uno de los sistemas que se han estudiado. Para cada una de ellas, se midieron al menos dos isotermas a tres temperaturas distintas (263.15, 293.15 y 313.15 K). La incertidumbre estándar de repetibilidad se obtuvo de la comparación entre las isotermas obtenidas a la misma  $T$  para mezclas diferentes con la misma composición. Para ello se ajustaron los valores experimentales de  $c$  mediante polinomios del tipo:<sup>87</sup>

$$(p - p^\#) = \sum_{i=1}^3 a_i (c - c^\#)^i \quad (19)$$

donde  $p^\#$  es una presión de referencia adecuada (elegida para cada isoterma) y  $c^\#$  es la velocidad del sonido a la presión de referencia. Para cada sistema, la incertidumbre estándar de repetibilidad se obtuvo como la desviación media relativa entre las isotermas correspondientes a una misma temperatura y diferentes mezclas, para las tres temperaturas estudiadas.

Se comprueba que la contribución más importante a la incertidumbre en la velocidad del sonido es precisamente la incertidumbre estándar de repetibilidad. En la Tabla 5 se han incluido los valores  $u_c(c)$  obtenidos para cada uno de los sistemas de esta tesis. Estos valores se encuentran dentro del rango de los obtenidos por otros autores para líquidos y gases comprimidos en instalaciones similares.<sup>84,85,87</sup>

**Tabla 5:** Valores de incertidumbre estándar combinada,  $u_c(c)$ , para los sistemas estudiados en esta tesis.

Sistema	$u_c(c)$
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	$5.9 \cdot 10^{-4} \cdot c$
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	$6.2 \cdot 10^{-4} \cdot c$
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH + SO <sub>2</sub>	$8.1 \cdot 10^{-4} \cdot c$
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$2.0 \cdot 10^{-4} \cdot c$
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$7.4 \cdot 10^{-4} \cdot c$

#### 4.3.4 Dopaje del fluido con CH<sub>3</sub>OH para la medida de velocidad del sonido. Cuantificación del efecto del metanol

Al intentar medir las velocidades del sonido en CO<sub>2</sub> puro, se observó que no se obtenía ninguna señal en la instalación, debido a que esta sustancia es opaca al sonido a la frecuencia de trabajo de 5 MHz. El motivo es la elevada absorción sónica que presenta la molécula de CO<sub>2</sub>.<sup>88</sup> Lo mismo ocurrió al medir mezclas de CO<sub>2</sub> con SO<sub>2</sub> de  $x_{\text{CO}_2} \geq 0.9$ . Pero se descubrió que, cuando se añadían pequeñas cantidades de metanol como agente dopante tanto al CO<sub>2</sub> puro

como a las mezclas, se obtenían señales acústicas adecuadas.<sup>88</sup> Se eligió metanol como dopante debido a su efecto favorecedor de la transmisión del sonido, a que es químicamente compatible con la instalación y a que tiene propiedades bien conocidas en procesos importantes en los que se encuentra con CO<sub>2</sub> como, por ejemplo, en la extracción supercrítica, en procesos industriales como Rectisol, o como desecante y / o inhibidor de hidratos.<sup>38-47</sup>

Los valores de velocidades del sonido de esta tesis se determinaron sin dopar para las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con  $x_{SO_2} > 0.1$  (en las que se obtenía señal). Las demás mezclas fueron dopadas con pequeñas cantidades de metanol.

En primer lugar, fue necesario comprobar que era posible estimar adecuadamente la velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> puro a partir de medidas de velocidades del sonido de mezclas CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, y determinar la concentración de metanol necesaria para el dopaje de las mezclas ricas en CO<sub>2</sub>. Para ello, se midieron las velocidades del sonido en siete mezclas CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH ( $x_{CO_2} = 0.8005, 0.9025, 0.9503, 0.9700, 0.9794, 0.9845, 0.9898$ ) a 263.15, 298.15 y 323.15 K (con la excepción de la composición de 0.9700 a 263.15 K, que estaba publicada anteriormente<sup>88</sup>). En mezclas con fracciones molares  $x_{CO_2} > 0.99$ , se encontró que los resultados de  $c$  no eran reproducibles. Los valores experimentales de  $c$  se ajustaron a polinomios del tipo (19), con  $p^\# = 70$  MPa y se utilizaron las 5 mezclas con  $x_{CO_2} \geq 0.95$ , para obtener datos de  $c$  a valores enteros de  $p$  a cada temperatura. Estos datos se ajustaron a polinomios del tipo:<sup>87</sup>

$$c_{fit}(x_{CO_2}) = c_0 + c_1(1 - x_{CO_2}) + c_2(1 - x_{CO_2})^2 \quad (20)$$

que permiten determinar, por extrapolación, el valor correspondiente a  $c_0$ ,  $c_{fit}(x_{CO_2} = 1) = c_0$ , que es la velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> puro. La comparación de los valores obtenidos por este método con los existentes en la bibliografía<sup>89,90</sup> muestra buenas concordancias, con desviaciones de  $MRD_c = 0.61\%$  y  $0.44\%$  respecto a las referencias citadas.

Para cuantificar el efecto del metanol en mezclas ricas en CO<sub>2</sub> se prepararon dos tipos de mezclas, unas dopadas con metanol y otras sin este compuesto, para cada uno de los sistemas estudiados a 263.15, 298.15 y 323.15 K. La cantidad de metanol con la que se doparon las mezclas fue aproximadamente 0.8% en moles, puesto que se comprobó que era adecuada para obtener buenas señales de sonido y no modificaba de forma significativa los valores de  $c$ . Los datos obtenidos se ajustaron a polinomios del tipo (19), y se compararon los resultados para las mezclas dopadas y sin dopar a cada temperatura en el rango de presiones en las que ambas daban señal. Las diferencias, expresadas en términos de MRD (%),

$$MRD (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{c_{dopada} - c_{sin dopar}}{c_{sin dopar}} \right| \quad (21)$$

donde  $N$  es el número de puntos de cada isoterma en el rango de presiones común, se incluyen en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Cuantificación del efecto del metanol en los valores de  $c$  (indicado como MRD (%)) para los sistemas estudiados en esta tesis.

Sistema	MRD (%)
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	0.17
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	0.13

Estos valores de MRD (%) son mayores que los valores de incertidumbre de las medidas experimentales de velocidad del sonido (entre 0.02 y 0.08%), pero menores que las desviaciones obtenidas en la modelización de los datos experimentales con ecuaciones de estado, aproximadamente 0.40% con la versión extendida de la EoS-CG que se utiliza en este trabajo (véase apartado 5.2).

#### **4.3.5 Determinación de valores extrapolados de velocidad del sonido**

A pesar del dopaje con CH<sub>3</sub>OH, los datos experimentales de velocidades del sonido obtenidos no llegan en ningún caso hasta presiones tan bajas como las presiones de burbuja de las mezclas a temperaturas subcríticas. Sin embargo, este rango de presiones es de interés para la tecnología CAC. Para acceder a esta zona, se utilizaron los polinomios (19) para obtener valores extrapolados de velocidad del sonido hasta la presión más baja posible en cada caso. Estos datos se validaron por comparación con los obtenidos mediante la EOS-CG extendida, tal y como se explica en el apartado 5.2.

#### **4.4 Medidas de seguridad**

La manipulación de los gases utilizados en esta tesis entraña ciertos riesgos, unidos a los inherentes al trabajo a alta presión, lo que llevó a implementar diversas medidas específicas de seguridad.

El SO<sub>2</sub> es un gas muy tóxico, cuyo valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) es de 0.5 partes por millón (ppm).<sup>91</sup> El VLA-ED del CH<sub>4</sub> es 1000 ppm, pero es un gas inflamable, y el del CO<sub>2</sub> es de 5000 ppm.<sup>91</sup> Los VLA-ED son valores de concentración para los agentes químicos en el aire, y representan las condiciones a las que, según los conocimientos actuales, la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 semanales durante toda su vida laboral sin sufrir efectos adversos para su salud. Sirven exclusivamente para la evaluación y el control de los riesgos por inhalación.

Debido a la alta toxicidad del SO<sub>2</sub>, durante la manipulación de este gas puro se utilizó un equipo de respiración autónomo Dräger X-Plore. Además, para detectar posibles fugas, la introducción de los gases en la célula de mezcla y en la instalación, así como el proceso de medida, se realizaron en presencia de un detector portátil Dräger X-am 2500 con un límite de detección para el SO<sub>2</sub> de 0.5 ppm.

El vaciado de las instalaciones se realizó a través de una campana extractora que, en el caso de la instalación de densimetría, se mantuvo encendida durante todo el proceso de medida.

Por otra parte, las instalaciones experimentales se encuentran a vacío antes de la introducción de la mezcla, por lo que la ausencia de oxígeno dentro de la misma garantiza que no haya posibilidad de combustión del  $\text{CH}_4$ . Además, el compartimento del motor de la bomba ISCO (Figura 4) fue purgado con una corriente continua de  $\text{N}_2$  mientras la bomba era utilizada con metano.

Para proteger de posibles proyecciones accidentales de componentes de las instalaciones experimentales debido a las altas presiones de trabajo, los equipos se encuentran rodeados de pantallas móviles de policarbonato (Figuras 5 y 9), que se mantuvieron bajadas durante todo el tiempo en el que las instalaciones estuvieron operativas.







# Resultados y discusión



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Comportamiento volumétrico, del ELV y acústico de las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> estudiadas

Los sistemas y composiciones estudiados en esta tesis se recogen en la Tabla 7.

**Tabla 7:** Sistemas y composiciones estudiados en esta tesis.

Sistema	Propiedad	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CH}_3\text{OH})$	$x(\text{SO}_2)$	$x(\text{CH}_4)$	Nº de isotermas
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	$\rho$	0.8029	-	0.1971	-	8
		0.8969	-	0.1031	-	8
		0.9532	-	0.0468	-	8
		0.9698	-	0.0302	-	8
		0.9931	-	0.0069	-	8
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$\rho$	0.9343		0.0472	0.0185	8
		0.9837		0.0009	0.0154	8
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	$c$	0.8005	0.1995	-	-	3
		0.9025	0.0975	-	-	3
		0.9503	0.0497	-	-	3
		0.9700	0.0300	-	-	2
		0.9794	0.0206	-	-	3
		0.9845	0.0155	-	-	3
		0.9898	0.0102	-	-	3
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	$c$	0.8029	-	0.1971	-	8
		0.8969	-	0.1031	-	20
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH + SO <sub>2</sub>	$c$	0.8889	0.0080	0.1031	-	20
		0.9452	0.0080	0.0468	-	8
		0.9618	0.0080	0.0302	-	8
		0.9851	0.0080	0.0069	-	8
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$c$	0.9351	-	0.0467	0.0182	4
CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$c$	0.9272	0.0079	0.0467	0.0182	20
		0.9763	0.0076	0.0008	0.0153	8

El rango de composiciones del sistema CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> cubre una posible composición de cocaptura ( $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ),<sup>66</sup> mezclas más ricas en CO<sub>2</sub>, próximas a las emisiones industriales,<sup>92,93</sup> y mezclas más ricas en SO<sub>2</sub> para ampliar el rango de utilidad de los resultados.

En el caso de las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, una de las composiciones es representativa de procesos de generación de energía sin posterior purificación<sup>66</sup> (mezcla de cocaptura, con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0472$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0185$ ), y la segunda es representativa de las emisiones globales de la unión europea<sup>67</sup> (mezcla de emisiones: con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0009$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0154$ ).

Así pues, se midieron 56 isotermas  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x_{\text{CO}_2}$  para las dos mezclas, hasta presiones de 20 MPa para 5 temperaturas ( $T = 263.15, 273.15, 293.15, 304.16, 313.15$  K) y hasta 30 MPa para las otras 3 temperaturas ( $T = 333.15, 353.15$  y  $373.15$  K).

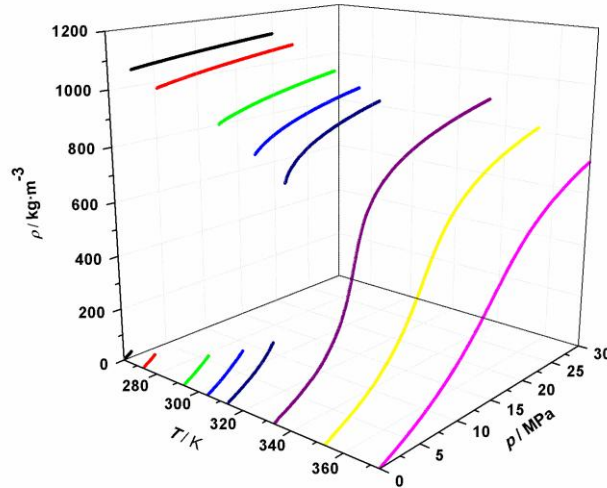
Las velocidades del sonido de las distintas mezclas, la mayoría de ellas dopadas con metanol, se midieron a las mismas temperaturas, y presiones hasta 190 MPa. A las isothermas medidas de los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  hay que añadir las que se utilizaron para determinar la velocidad del sonido en  $\text{CO}_2$  puro, para determinar el efecto del dopaje en  $c$  y para calcular la incertidumbre de repetibilidad de esta propiedad. Esto hace un total de 124 isothermas  $p$ - $c$ - $T$ - $x_{\text{CO}_2}$ .

Las  $T$  y  $p$  de trabajo no solo cubren el rango de interés para la tecnología CAC, sino que lo amplían, con vistas a la mejor comprensión del comportamiento de los sistemas estudiados y a la validación de las ecuaciones de estado.

### 5.1.1 Densidad y límites del ELV

A partir de las medidas de densidad del sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  se obtuvo que la presencia de  $\text{SO}_2$  incrementa la densidad de las mezclas respecto a la del  $\text{CO}_2$  puro,<sup>74</sup> con valores que aumentan al aumentar la concentración de  $\text{SO}_2$  y la presión, y al disminuir la temperatura (Figura 13).

**Figura 13:** Representación gráfica de la densidad frente a la presión para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ , a las temperaturas estudiadas.



Se encontraron pocas referencias en la literatura con datos volumétricos obtenidos experimentalmente para  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  en las condiciones estudiadas. Nazeri et al.<sup>94</sup> presentan datos de  $p$ - $\rho$ - $T$  para una mezcla con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$  a 273 y 283 K, y para una mezcla con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9478$  a 298 K, a presiones de hasta aproximadamente 42 MPa. La primera composición está muy cerca de la mezcla con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  aquí presentada, si bien la diferencia es mayor que los valores de incertidumbre experimental en la composición recogidos en ambos trabajos. La temperatura de 273 K también es muy similar a una de esta tesis (273.15 K), pero nuevamente

la diferencia es más alta que las incertidumbres en la temperatura. Nazeri et al.<sup>94</sup> midieron nueve puntos experimentales en la fase de vapor a 272.65 K y 77 puntos en la fase líquida entre 273.54 y 273.60 K. Los datos de densidad experimental de esta tesis (aproximadamente 1000 puntos experimentales, incluidas ambas fases) se midieron a  $273.15 \pm 0.05$  K. Las desviaciones, expresadas como MRD (%) (Ecuación 22), son muy pequeñas a lo largo del rango de presión coincidente: 0.85% para la fase de vapor y 0.46% para la fase líquida, con un valor promedio de 0.54%. El resto de los datos presentados por Nazeri et al., aunque no son directamente comparables, están en buen acuerdo con los de este trabajo.

$$\text{MRD}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{\text{literatura}} - \rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{experimental}}} \right| \quad (22)$$

El trabajo de Wang et al.,<sup>95</sup> presenta una isoterma a  $9.0 \text{ MPa} \leq p \leq 20 \text{ MPa}$ ,  $T = 328.15 \text{ K}$  y  $x_{\text{CO}_2} = 0.975$ ; sin embargo, las dos últimas condiciones no se estudiaron en este trabajo. A partir de la comparación entre esos datos y los de esta tesis obtenidos en condiciones similares ( $333.15 \text{ K}$  y  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ), así como con densidades de  $\text{CO}_2$  puro a  $328.15 \text{ K}$ ,<sup>74</sup> se dedujo que los datos de esta referencia son erróneos a  $p < 11 \text{ MPa}$ . En este rango de presión, los resultados de Wang et al. se superponen o se cruzan con la isoterma de  $\text{CO}_2$  puro y con la isoterma presentada en este trabajo para  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$  a  $333.15 \text{ K}$ .

Caubet<sup>96</sup> proporciona valores de densidad de este sistema para  $x_{\text{CO}_2} = 0.8866$  a  $319.15$ ,  $321.45$  y  $322.95 \text{ K}$  y para  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$  a  $312.15 \text{ K}$ . Estas condiciones están dentro de los rangos de composición, presión y temperatura de esta tesis, pero no coinciden exactamente con las que se presentan. Para la primera composición, las densidades de la fase vapor concuerdan con los datos de este trabajo, mientras que los resultados para la fase líquida no son consistentes con ellos. Para la mezcla  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$ , las densidades de Caubet son inferiores a las obtenidas en esta tesis.

Ziabakhsh-Ganji y Kooli<sup>57</sup> proporcionan representaciones gráficas de valores de densidad calculados para el sistema de  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  que cubren el rango de composición de esta tesis a cinco temperaturas entre  $313.15 \text{ K}$  y  $363.15 \text{ K}$  y a  $7.5 \text{ MPa}$ . Comparando los datos a las temperaturas coincidentes,  $313.15 \text{ K}$  y  $333.15 \text{ K}$ , se obtuvieron valores de MRD inferiores a 6%.

Waldmann et al.<sup>97</sup> publican densidades calculadas para mezclas que contienen 0.1% en mol y 1% en mol  $\text{SO}_2$  a temperaturas no estudiadas en este trabajo, si bien sus datos son coherentes con él.

Se utilizaron los valores experimentales de densidad para calcular las presiones de rocío y de burbuja,  $p_r$  y  $p_b$ , y las densidades en el equilibrio de la fase vapor,  $\rho_V$ , y de la fase líquida,  $\rho_L$ , de las mezclas subcríticas. Todas las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  resultaron ser subcríticas a  $T \leq 304.21 \text{ K}$ , así como las de composiciones  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  a  $313.15 \text{ K}$  y  $333.15 \text{ K}$  y  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  y  $0.9532$  a  $313.15 \text{ K}$ .

El equilibrio de fases para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  puede verse en la Figura 14, donde se representan también los datos recopilados de la bibliografía para este sistema, así como los resultantes de la aplicación de las EoS que se utilizan en este trabajo y los correspondientes al  $\text{CO}_2$  puro.

Al aumentar  $x_{\text{SO}_2}$  en las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ ,  $p_r$ ,  $p_b$  y  $\rho_v$  disminuyen, mientras que  $\rho_L$  aumenta. Los valores de  $p_r$  y  $p_b$  de las mezclas estudiadas son inferiores a  $p_{\text{sat}}$  del  $\text{CO}_2$  puro. Con respecto a las densidades de las fases en el ELV, los valores de  $\rho_v$  de las mezclas estudiadas son inferiores que los de  $\text{CO}_2$  puro, mientras que los de  $\rho_L$  son mayores.

Se encontraron varias referencias<sup>62,94,98-101,103</sup> con datos experimentales de ELV para  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ . De todas ellas, los datos de Coquelet et al.<sup>103</sup> son los únicos valores utilizados por la base de datos de referencia NIST.<sup>102</sup> Los datos de estos autores a 263.15 K, que se representan en la Figura 14, incluyen un punto de burbuja y un punto de rocío que se pueden comparar exactamente con nuestros resultados, ya que las temperaturas y las composiciones coinciden. La diferencia promedio en presión es 1.3%. El resto de los puntos de Coquelet et al. obtenidos a 263.15 K muestran un buen acuerdo con los datos de este trabajo (Figura 14).

En el sistema ternario  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  coexisten dos impurezas,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . El  $\text{SO}_2$  es una impureza condensable, cuya presencia en la mezcla provoca un aumento de la densidad respecto a la del  $\text{CO}_2$  puro,<sup>105</sup> como se ha obtenido para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ . Sin embargo, el  $\text{CH}_4$  es una impureza no condensable, que disminuye la densidad respecto a la del  $\text{CO}_2$  puro.<sup>22,24,105</sup> Ambos efectos compiten ahora en el sistema ternario. En la Figura 15 se puede observar que, a una  $T$  y  $p$  determinadas, la densidad de la mezcla ternaria de cocaptura es mayor que la del  $\text{CO}_2$  puro, mientras que la de la mezcla de emisiones es menor. Por lo tanto, en el caso de la mezcla de cocaptura, predomina el efecto del  $\text{SO}_2$ , que supera al del  $\text{CH}_4$ , y su densidad es mayor que la del  $\text{CO}_2$  puro. En la mezcla de emisiones, en cambio, ocurre lo contrario, y su densidad es menor. En todas las mezclas ternarias estudiadas, la densidad aumenta al aumentar la presión y al disminuir la temperatura.

En el caso de las mezclas ternarias, también se han utilizado los valores experimentales de las densidades para obtener las propiedades del equilibrio líquido-vapor,  $p_r$ ,  $p_b$ ,  $\rho_v$  y  $\rho_L$ . Para la mezcla de cocaptura, son isoterms subcríticas las medidas a 263.15, 273.15, 293.15 y 304.21 K, mientras que para la mezcla de emisiones son subcríticas las correspondientes a 263.15, 273.15, 293.15 K (Figura 15). Los valores obtenidos para las presiones de rocío y de burbuja de las dos mezclas se representan en la Figura 16, junto a los calculados con las EoS aplicadas y la presión de saturación del  $\text{CO}_2$  puro. Las presiones de rocío de la mezcla de cocaptura son menores que las de la mezcla de emisiones. En cuanto las presiones de burbuja, la de la mezcla de cocaptura es mayor que las de la de emisiones a 263.15 K, mientras que la correspondiente a 293.15 K es menor; a 273.15 K, ambas presiones de burbuja son iguales dentro del error experimental. La mezcla ternaria de cocaptura, a diferencia de la mezcla de emisiones, presenta valores de  $p_r$  y  $\rho_v$  menores que  $p_{\text{sat}}$  y  $\rho_v$  del  $\text{CO}_2$  puro respectivamente. En cuanto a  $p_b$ , tanto la mezcla de cocaptura a 263.15 K y 273.15 K como la de emisiones, a todas las temperaturas subcríticas, presentan valores mayores que  $p_{\text{sat}}$  del  $\text{CO}_2$  puro. La mezcla de cocaptura tiene valores de  $\rho_L$  mayores que el  $\text{CO}_2$  puro.

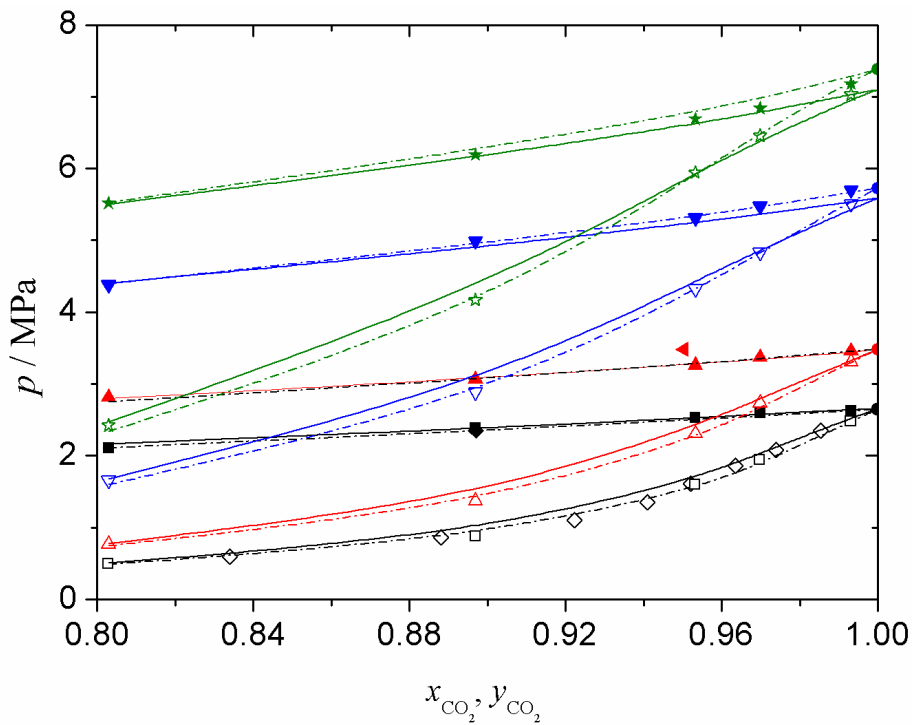
No se encontraron datos de densidad ni de ELV del sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  en la bibliografía.

**Figura 14:** ELV para el sistema CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>. Presiones de rocío y de burbuja frente a la composición de las fases líquida,  $x_{\text{CO}_2}$ , y vapor,  $y_{\text{CO}_2}$ .

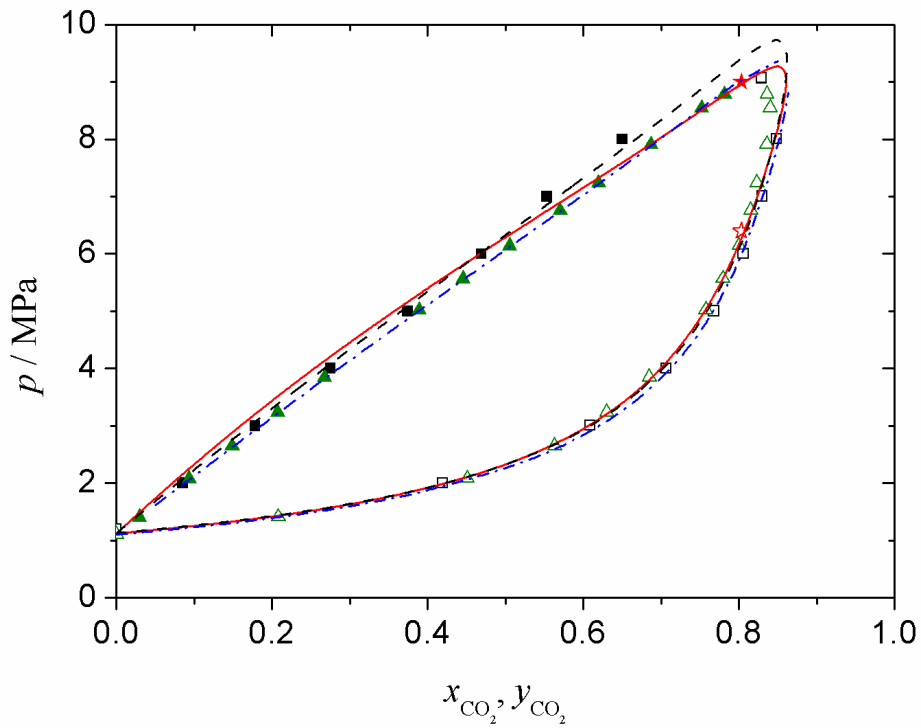
a) Datos experimentales obtenidos en este trabajo a varias temperaturas: (■),  $T = 263.15$  K; (▲),  $T = 273.15$  K; (▼),  $T = 293.15$  K; y (★),  $T = 304.21$  K. (◆), datos experimentales a  $T = 263.15$  K de Coquelet et al.<sup>103</sup> (◄), datos experimentales a  $T = 273.56$  K de Nazeri et al.<sup>94</sup> Símbolos vacíos, puntos de rocío; símbolos rellenos, puntos de burbuja. Líneas continuas: EoS PC-SAFT<sup>34</sup> con los parámetros de la Tabla 8. Líneas de puntos: EOS-CG extendida.<sup>33,104</sup> Círculos rellenos: presiones de saturación de CO<sub>2</sub> puro a (●),  $T = 263.15$  K, (●),  $T = 273.15$  K y (●),  $T = 293.15$  K,<sup>105</sup> y presión crítica a (●),  $T = 304.21$  K.<sup>106</sup>

b) Datos experimentales obtenidos en este trabajo (★), a  $T = 333.15$  K. (▲), datos experimentales a  $T = 333.21$  K de Coquelet et al.;<sup>103</sup> (■), datos obtenidos mediante la simulación de Monte Carlo a  $T = 332.00$  K.<sup>107</sup> Símbolos vacíos, puntos de rocío; símbolos rellenos, puntos de burbuja. Líneas continuas: EoS PC-SAFT<sup>34</sup> con los parámetros de la Tabla 8; línea de trazos, EoS PC-SAFT con parámetros de la literatura;<sup>107</sup> línea de puntos y trazos, EOS-CG extendida.<sup>33,104</sup>

a)

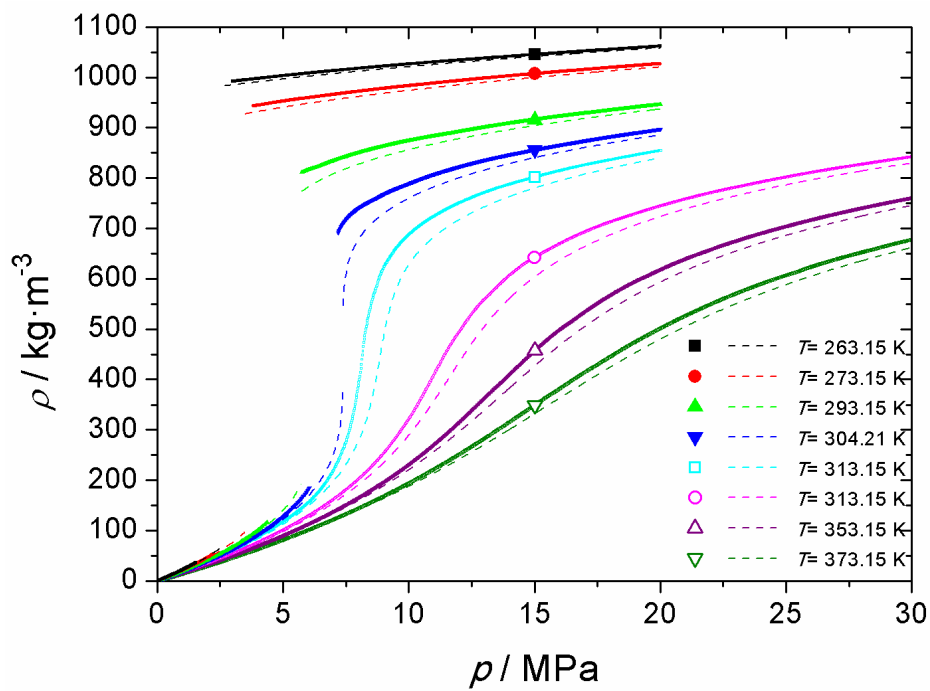


b)



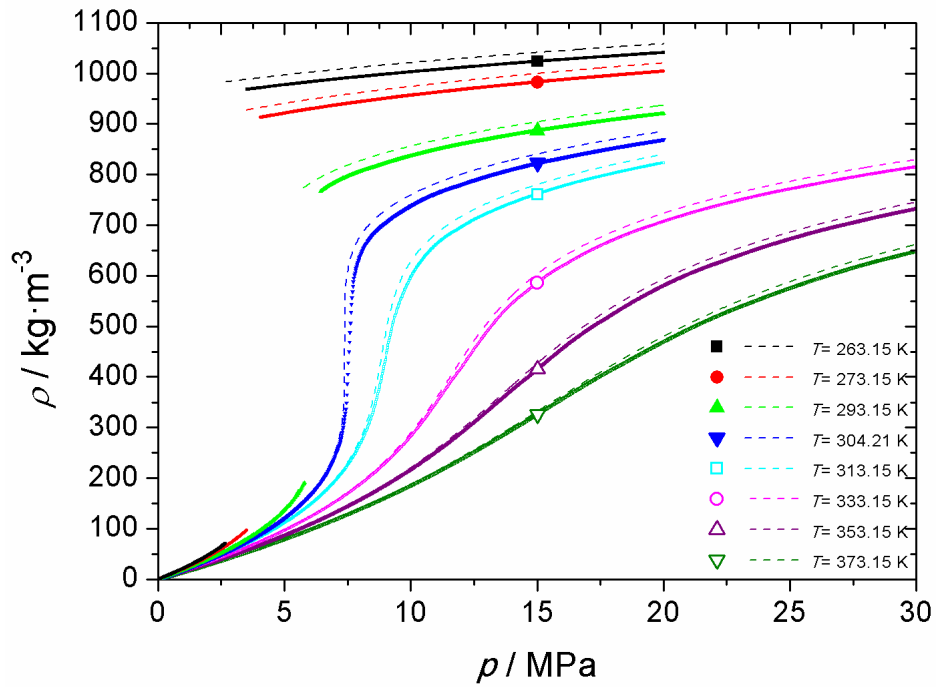
**Figura 15:** Densidades experimentales,  $\rho$ , de la mezcla de cocaptura a) y la mezcla de emisiones b) (símbolos) y del  $\text{CO}_2$  puro<sup>105</sup> (línea discontinua) frente a la presión,  $p$ , a las distintas temperaturas del trabajo,  $T$ .

a)



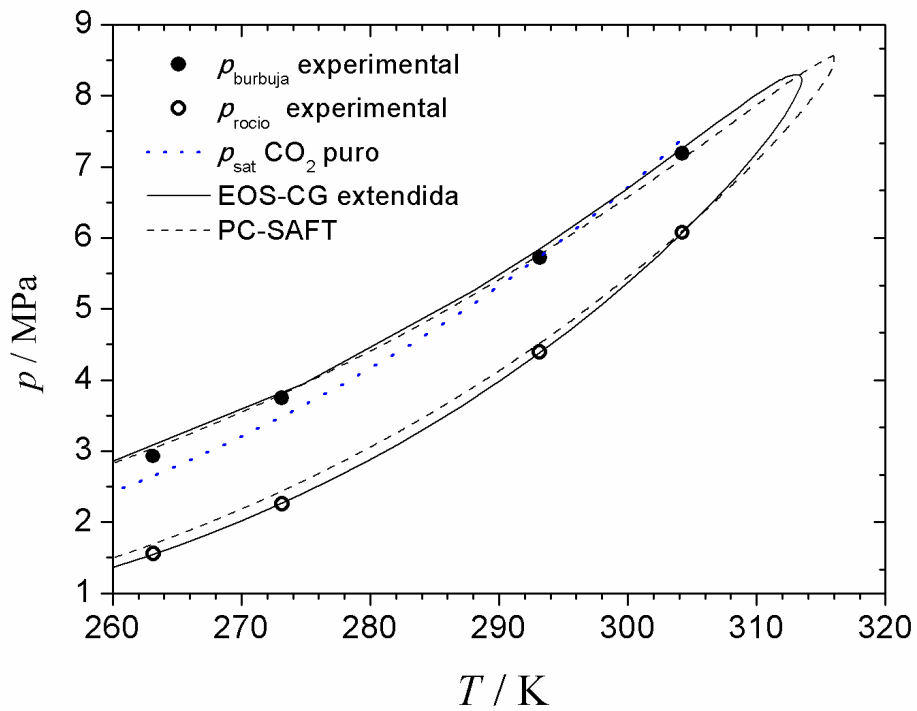


b)

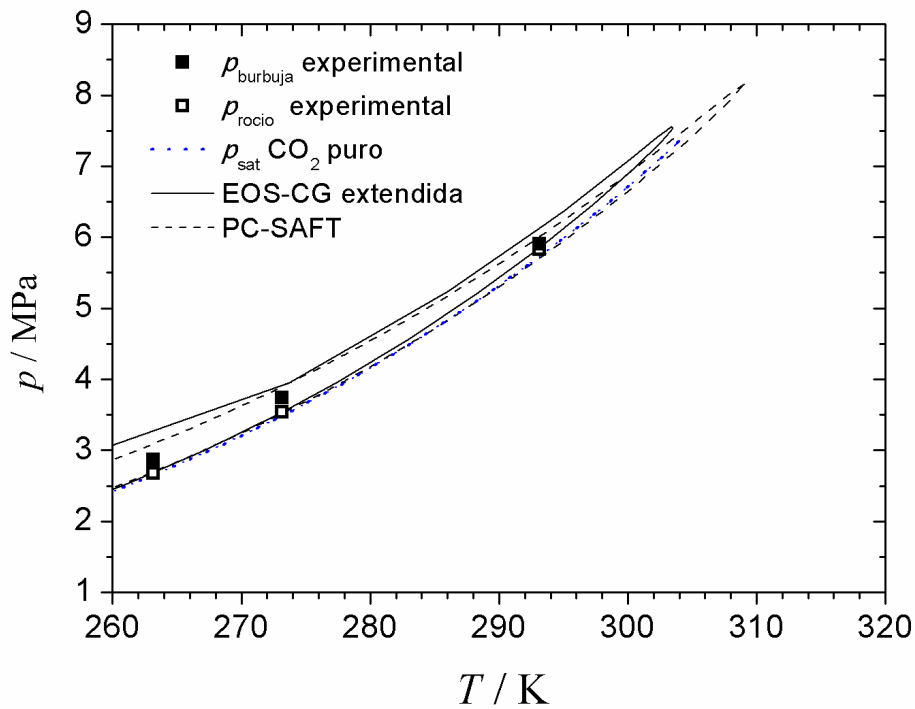


**Figura 16:** ELV para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  y para  $\text{CO}_2$  puro.<sup>105</sup> Presiones de rocío y de burbuja frente a la temperatura para las mezclas ternarias de cocaptura a) y de emisiones b). Líneas discontinuas: EoS PC-SAFT.<sup>34</sup> Líneas continuas: EOS-CG extendida.<sup>33</sup>

a)



b)



### 5.1.2 Velocidad del sonido

En la Figura 17 se representan las velocidades del sonido en función de la presión para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  de composición  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$  a las temperaturas de trabajo junto con los valores obtenidos usando las EoS que se aplican a este sistema en esta tesis. Se puede observar que  $c$  aumenta al aumentar la presión y disminuir la temperatura. Además, se ha observado que la velocidad del sonido aumenta cuando disminuye la fracción molar de  $\text{CO}_2$ .

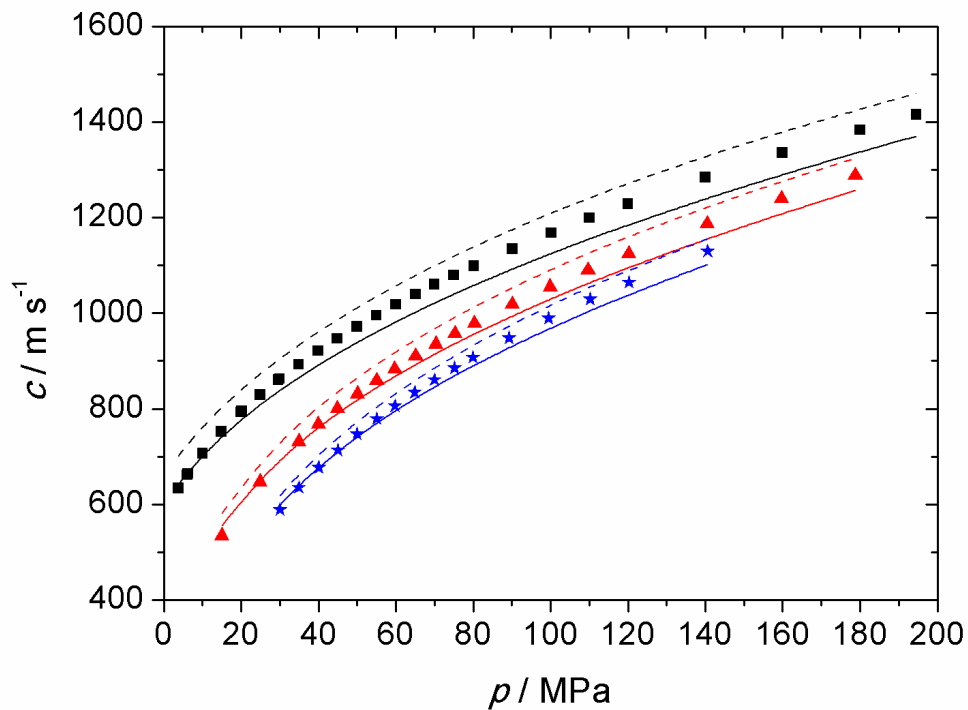
Las medidas de  $c$  en este sistema se han utilizado, como se ha indicado anteriormente, para estimar el valor de la velocidad del sonido en el  $\text{CO}_2$  puro y para cuantificar el efecto del dopaje con metanol en la medida de  $c$ . No se han encontrado datos bibliográficos, excepto los publicados anteriormente por el grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis,<sup>88</sup> que están de acuerdo con los aquí presentados.

Las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  fueron dopadas con aproximadamente 0.8% en moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$  cuando no se obtuvieron señales sónicas adecuadas. La Figura 18 muestra las velocidades del sonido en función de la presión para una de ellas a varias temperaturas. En el estudio acústico de estas mezclas se ha observado que  $c$  aumenta al aumentar la concentración de  $\text{SO}_2$ , al aumentar la presión y al disminuir la temperatura. En la Figura 18 se observan los dos últimos efectos.

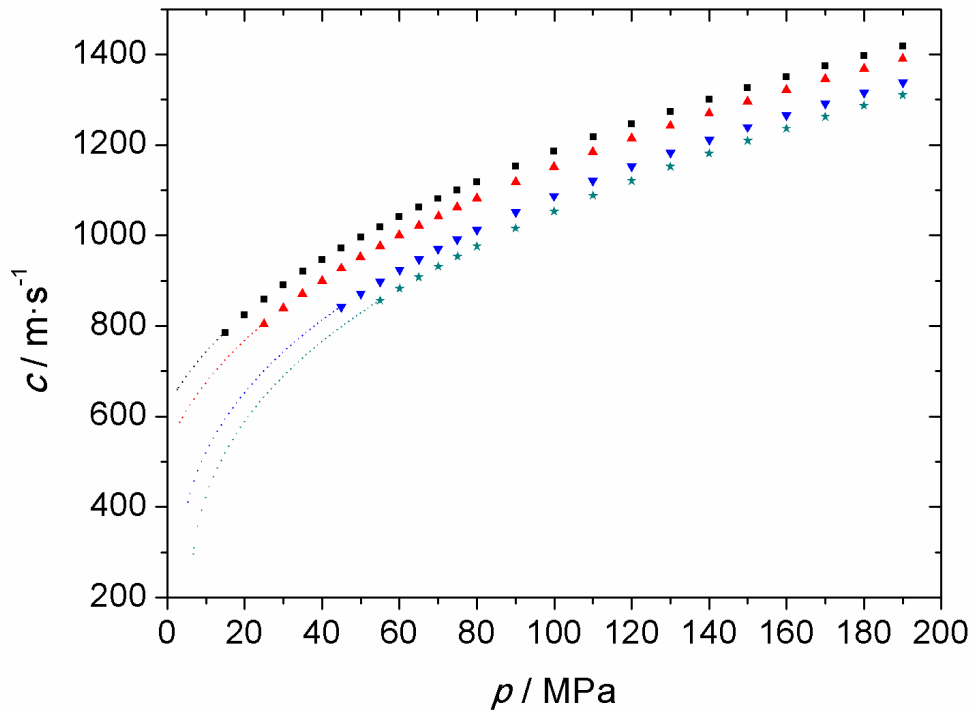
La mayoría de los valores mínimos de presión de las isothermas  $p$ - $c$ - $T$ - $x_{\text{CO}_2}$  medidos están por encima del rango de presión habitual durante el transporte por tubería. Por esta razón, se

usaron los polinomios (19) para extrapolar los valores de  $c$  hasta la región de presiones inferiores, donde no se obtuvo señal. Los valores extrapolados (Figura 18) se validaron mediante su comparación con la EoS-CG extendida, como se explica en la siguiente sección.

**Figura 17:** Velocidades del sonido experimentales en la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  de composición  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$  a varias temperaturas:  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15 \text{ K}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $\star$ ,  $T = 323.15 \text{ K}$ . Línea continua, EoS PC-SAFT;<sup>34</sup> línea de trazos, modelo basado en la EoS GERG-2008<sup>32</sup> implementado en el software REFPROP 9.1.<sup>75</sup>



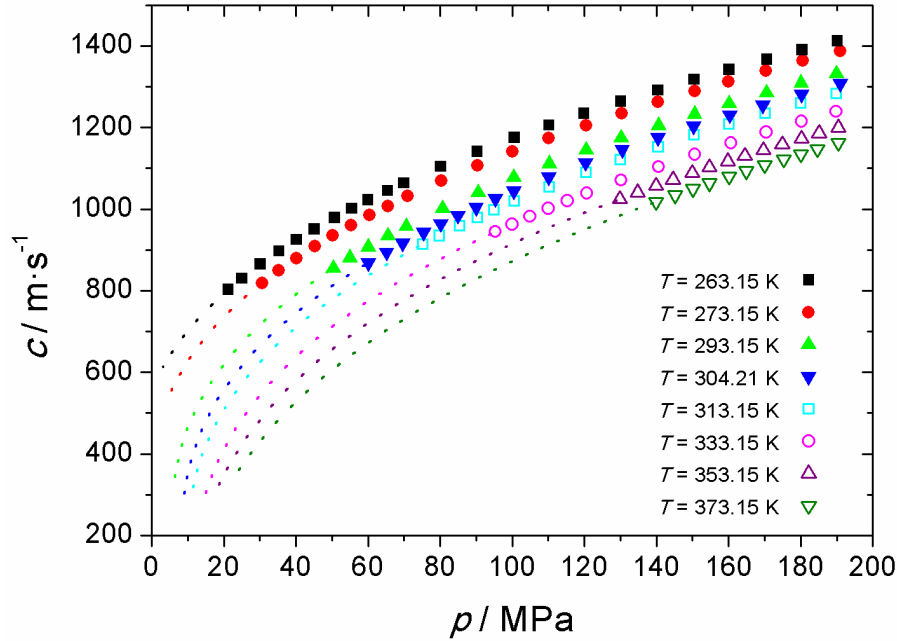
**Figura 18:** Velocidad del sonido experimental y extrapolada,  $c$ , para la mezcla ternaria  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9457$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0075$  y  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  frente a la presión,  $p$ , a varias temperaturas: (■),  $T = 263.15$  K; (▲),  $T = 273.15$  K; (▼),  $T = 293.15$  K; y (★),  $T = 304.21$  K. Símbolos: experimental; líneas de puntos: extrapolación.



Las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  resultaron ser opacas a la transmisión del sonido a 5 MHz, y fue necesario doparlas con metanol para poder medir  $c$  (Figura 19). Para estas mezclas ternarias dopadas, se observó que la velocidad del sonido aumentaba al aumentar la presión y disminuir la temperatura, siendo mayor para la mezcla de cocaptura (con mayor concentración de  $\text{SO}_2$ ) que para la de emisiones a todas las temperaturas estudiadas.

No se encontraron datos en la literatura para la velocidad del sonido de ninguno de los sistemas estudiados en esta tesis.

**Figura 19:** Velocidades del sonido,  $c$ , experimentales (símbolos) y extrapoladas (líneas de puntos) frente a la presión,  $p$ , a las temperaturas,  $T$ , indicadas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  dopado con metanol para la composición de  $x_{\text{CO}_2} = 0.9763$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0076$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.0008$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0153$ .



### 5.1.3 Coeficientes de Joule-Thomson a partir de las medidas de densidad y velocidad del sonido para $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ .

El conocimiento del coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$ , es necesario para entender el comportamiento termodinámico del fluido en la despresurización o evacuación de las tuberías (accidental u operacional), ya que su valor determina si el fluido se enfría o se calienta al caer la presión. Se calcularon valores para el coeficiente de Joule-Thomson de la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  a 7 temperaturas entre 273.15 K y 373.15 K y presiones desde 6 a 30 MPa. Para el resto de las mezclas se calcularon valores de  $\mu_{JT}$  a 273.15, 293.15 y 304.21 K desde 6 a 20 MPa. Los resultados obtenidos son consistentes con los publicados por Ziabahsh y Koi.<sup>57</sup>

El coeficiente de Joule-Thomson se calculó utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha_p T - 1) \quad (23)$$

$$C_p = \frac{\alpha_p^2 T}{\rho(\kappa_T - \kappa_S)} \quad (24)$$

donde  $V$  es el volumen molar,  $C_p$  es la capacidad calorífica molar a presión constante,  $\alpha_p$  la expansividad térmica isobárica, y  $\kappa_T$  y  $\kappa_S$  son la compresibilidad isotérmica e isoentrópica, respectivamente.

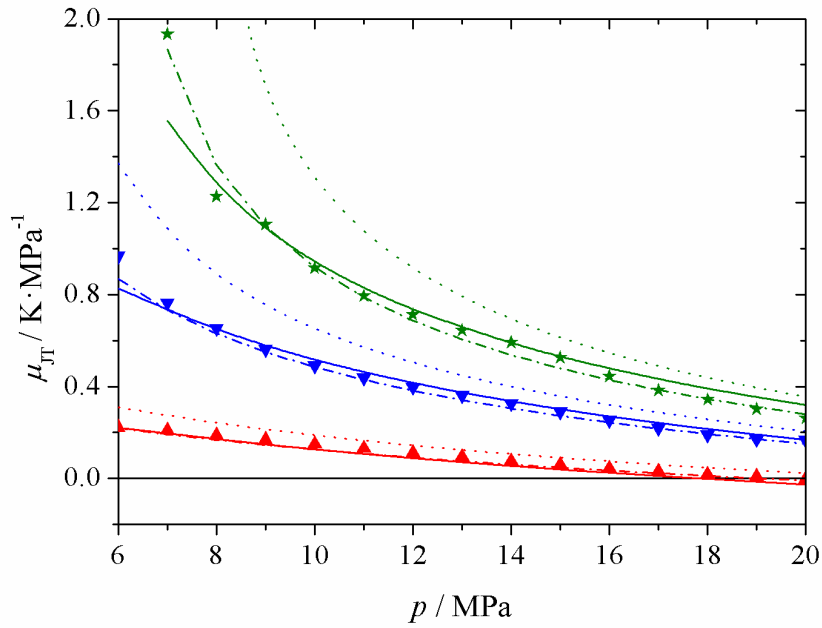
$\alpha_p$  se ha calculado a partir de los datos experimentales de densidad y algunos valores calculados mediante la EOS-CG extendida.  $\kappa_T$  se ha obtenido a partir de los datos experimentales de densidad, y  $\kappa_S$  se ha determinado a partir de los datos experimentales de densidad y los datos experimentales y extrapolados de velocidades del sonido. En todos los casos los resultados obtenidos se compararon con los valores correspondientes al CO<sub>2</sub>, cuyos  $\mu_{JT}$  se obtuvieron de la literatura.<sup>105</sup>

Cuando los valores de  $\mu_{JT}$  son positivos, la expansión del fluido causa enfriamiento. Esto ocurre para todas las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y presiones estudiadas a  $T \geq 293.15$  K. Este efecto es menor cuando el fluido inyectado es una mezcla CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> que cuando es CO<sub>2</sub> puro, excepto a altas temperaturas y bajas presiones (condiciones de operación no habituales en CAC), donde el efecto es mayor, tal y como se puede ver en la Figura 20. En esta figura también se representan los valores obtenidos de la aplicación de las EoS utilizadas en este trabajo y los correspondientes al CO<sub>2</sub> puro. En la Figura 20b se incluyen los coeficientes de Joule-Thomson de las mezclas en las condiciones de los reservorios reales que se indican en la Tabla 1, comparadas con las correspondientes al CO<sub>2</sub> puro. Puede observarse que la mayor disminución de  $\mu_{JT}$  respecto al del CO<sub>2</sub> puro se produce en las condiciones del reservorio Sleipner, de poca profundidad.

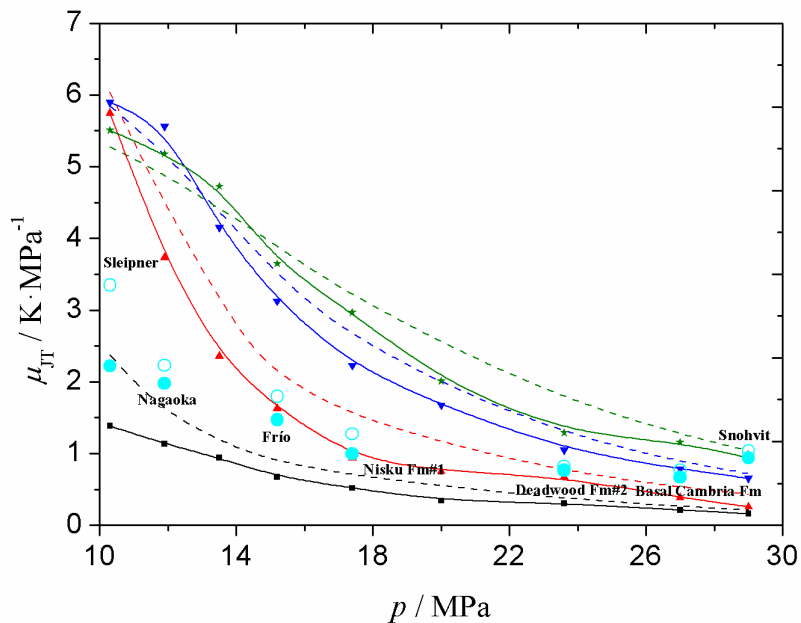
A 273.15 K, el signo del coeficiente de Joule Thomson cambia de positivo a negativo en el rango de presión estudiado para las cuatro mezclas más ricas en SO<sub>2</sub>. Esto supone un cambio de enfriamiento a calentamiento en la expansión a presiones superiores al valor en el que se produce la inversión (presión de inversión). Lo mismo ocurre para el CO<sub>2</sub> puro por debajo de cierta temperatura. Se observa que la presión de inversión disminuye al aumentar la concentración de SO<sub>2</sub> en las mezclas (Figura 21).

**Figura 20:** Coeficiente de Joule-Thomson calculado, a varias presiones y temperaturas, para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  (símbolos distintos de los círculos) y para el  $\text{CO}_2$  puro.<sup>105</sup> a) Símbolos, valores para la mezcla: ( $\blacktriangle$ ),  $T = 273.15$  K; ( $\blacktriangledown$ ),  $T = 293.15$  K; ( $\blackstar$ ),  $T = 304.21$  K. Líneas continuas, EoS PC-SAFT<sup>34</sup> utilizando los coeficientes de la Tabla 8. Líneas discontinuas, EOS-CG extendida.<sup>33,104</sup> Líneas punteadas,  $\text{CO}_2$ .<sup>105</sup> b) Símbolos distintos de los círculos y líneas continuas, valores para la mezcla: ( $\blacksquare$ ),  $T = 313.15$  K; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 333.15$  K; ( $\blacktriangledown$ ),  $T = 353.15$  K; y ( $\blackstar$ ),  $T = 373.15$  K. Líneas discontinuas,  $\text{CO}_2$  puro.<sup>105</sup> Círculos: valores obtenidos en las condiciones de los depósitos geológicos de la Tabla 1 para la mezcla (rellenos) y para el  $\text{CO}_2$  puro (vacíos).

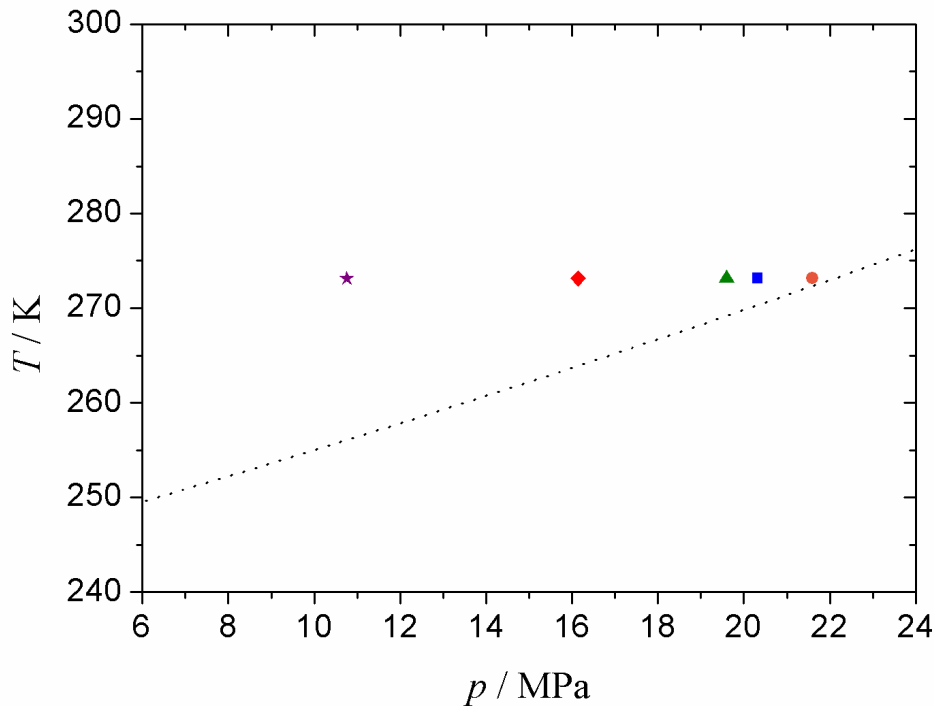
a)



b)



**Figura 21:** Presión de inversión del coeficiente de Joule-Thomson para las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> estudiadas a 273.15 K y línea de inversión del CO<sub>2</sub> puro.<sup>105</sup> (●),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$ ; (■),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0302$ ; (▲),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ; (◆),  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ; (★),  $x_{\text{SO}_2} = 0.1917$ .



## **5.2. Modelización**

En la industria, la modelización de los sistemas para una correcta predicción de su comportamiento se lleva a cabo preferiblemente mediante la utilización de ecuaciones de estado. Además, la Tecnología CAC implica una gran variación de las condiciones de los fluidos que se manejan, por lo que la necesidad de herramientas predictivas es aún más importante.<sup>21,108-110</sup>

Distintas publicaciones han revisado la aplicación de EoS en esta tecnología y todas ellas llegan a la misma conclusión: no existe en la actualidad ninguna EoS que presente una clara ventaja sobre el resto para la modelización de los sistemas y condiciones implicados en la Tecnología CAC.<sup>21,35,108</sup>

La EoS GERG-2008,<sup>32</sup> obtenida para representar el gas natural a partir de una aproximación multifluido, suele ofrecer los mejores resultados para todas las propiedades, pero es de difícil implementación cuando aparecen nuevos datos o si algún componente del sistema no se encuentra en su base de datos.

La reciente EOS-CG,<sup>33</sup> que se basa en la GERG-2008,<sup>32</sup> mejora la predicción de propiedades termodinámicas con respecto a esta última para fluidos ricos en CO<sub>2</sub> de interés para la tecnología CAC. Es un esperanzador avance cuya aplicabilidad es necesario validar.



Las EoS basadas en teorías estadísticas, por ejemplo PC-SAFT,<sup>34</sup> tienen una estructura más compleja pero suelen mejorar los cálculos de la densidad de la fase líquida.

La elección de una u otra EoS deberá resultar del compromiso entre la precisión requerida y la dificultad del cálculo. En todo caso, no hay que olvidar que, en general, la modelización de mezclas en condiciones cercanas a las críticas resulta muy complicada.

Durante la realización de esta tesis doctoral, se han utilizado los siguientes modelos y EoS:

- Un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> no publicado hasta el momento, y que incluye SO<sub>2</sub> en su base de datos.
- Una extensión no publicada de la EOS-CG original,<sup>33</sup> que incluye, a diferencia de esta, los modelos binarios de los subsistemas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>.
- La EoS PC-SAFT,<sup>34</sup> aplicada utilizando parámetros obtenidos en este trabajo y otros de la literatura.

Se evaluaron estas EoS comparando los valores calculados con ellas para las distintas propiedades con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Las diferencias se han calculado como desviación estándar media relativa, MRD<sub>x</sub> (Ecuación 25).

$$MRD_x = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{X_{EoS} - X_{Experimental}}{X_{Experimental}} \right| \quad (25)$$

siendo  $X$  cada una de las propiedades experimentales:  $\rho$ ,  $c$ ,  $p_r$ ,  $p_b$ ,  $\rho_L$  y  $\rho_V$ .  $N$  es el número total de puntos para cada composición y temperatura en el caso de  $\rho$  y  $c$ ; para las propiedades del ELV, es el número de puntos experimentales para cada composición.

El modelo de mezcla con la forma funcional de la EoS GERG-2008 se aplicó utilizando el programa REFPROP 9.1;<sup>75</sup> no está publicado hasta el momento e incluye en su base de datos al SO<sub>2</sub>, que no consta en la publicación original.<sup>111</sup> El modelo es una ecuación explícita de la energía de Helmholtz adimensional, que es función de la densidad, de la temperatura y de la composición molar. Describe el comportamiento de las mezclas como suma de dos contribuciones a la energía de Helmholtz adimensional: una "ideal",  $\alpha^0$  y otra "residual",  $\alpha^r$ .<sup>32</sup>

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^r = \sum_{i=1}^N x_i (\alpha_i^{id} + \ln x_i) + \sum_{i=1}^N x_i \alpha_i^r + \Delta\alpha^r \quad (26)$$

donde  $i$  hace referencia a la sustancia pura y  $\Delta\alpha^r$  es la función denominada "departure function". La contribución ideal describe el comportamiento ideal de cada componente puro y la mezcla ideal de los mismos, mientras que la contribución residual tiene en cuenta la desviación con respecto al comportamiento ideal de cada componente puro así como del proceso de mezcla.  $\Delta\alpha^r$  es una función de carácter empírico que se introduce para describir efectos de mezcla residuales que no pueden ser descritos de forma suficientemente precisa solo con el uso del sumando anterior en la ecuación (26). Las EoS para los compuestos puros fueron las de Span y Wagner<sup>105</sup> para CO<sub>2</sub>, de Reuck y Craven<sup>112</sup> para metanol, y de Lemmon y Span<sup>113</sup> para SO<sub>2</sub>.

En este modelo se utilizan cuatro parámetros de interacción binaria que se obtienen a partir de datos experimentales de las propiedades termodinámicas de las correspondientes mezclas binarias. Se utilizó para modelizar la velocidad del sonido en todas las mezclas

CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, en la mezcla CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con  $x_{SO_2} = 0.1031$  y en la mezcla CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> con  $x_{CH_3OH} = 0.0080$  y  $x_{SO_2} = 0.1031$ . El sistema ternario se modelizó mediante dos procedimientos, obteniendo resultados similares en ambos: teniendo en cuenta las composiciones reales o considerando las mezclas ternarias como pseudobinarias en las que  $x_{CO_2} = 1 - x_{SO_2}$ .

La ecuación de estado EOS-CG original,<sup>33</sup> que utiliza un modelo de mezcla con la misma forma funcional que la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> fue desarrollada principalmente para su aplicación a gases húmedos, gases de combustión y mezclas ricas en CO<sub>2</sub> de interés para la tecnología CAC, pero no incluye SO<sub>2</sub> ni CH<sub>4</sub>. En este trabajo se utilizó una versión extendida que incluye estos compuestos, y que está implementada en los programas informáticos TREND (Thermodynamic Reference & Engineering Data) 2.0.1<sup>114</sup> y TREND 3.0,<sup>104</sup> disponibles comercialmente. Esta EoS se ha aplicado a todas las propiedades estudiadas de los sistemas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>. En el caso de la modelización de las velocidades del sonido en los sistemas dopados con CH<sub>3</sub>OH, dados los resultados obtenidos con el modelo de mezcla de la EoS GERG-2008, se obvió la presencia de metanol y se consideró  $x_{CO_2} = 1 - x_{SO_2}$  para las mezclas CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> y  $x_{CO_2} = 1 - x_{SO_2} - x_{CH_4}$  para CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>. Los modelos binarios para los subsistemas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> se desarrollaron en Ruhr University Bochum y no están publicados todavía. Para los fluidos puros CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, el modelo utiliza la EoS de Span y Wagner,<sup>105</sup> la de Gao et al.<sup>115</sup> y la de Setzmann y Wagner,<sup>116</sup> respectivamente.

Se eligió la EOS-CG extendida para validar los valores extrapolados de velocidad del sonido, dadas las bajas desviaciones encontradas entre los valores de  $c$  predichos por la EoS y los experimentales. Las desviaciones entre los valores de  $c$  extrapolados y los calculados se expresaron como:

$$MRD_{c,ext} = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{c_{Extrapolado} - c_{EoS}}{c_{EoS}} \right| \quad (27)$$

La EoS PC-SAFT se ha aplicado a todos los sistemas y propiedades estudiados. En esta ecuación, las fuerzas de interacción atractivas entre moléculas se expresan mediante diferentes contribuciones, de forma que la energía de Helmholtz adimensional se escribe como suma de las contribuciones debidas al comportamiento del sistema como gas ideal,  $\alpha^{id}$ , un término de cadena rígida,  $\alpha^{hc}$ , una contribución debida a la atracción dispersiva,  $\alpha^{dis}$ , otra debida a la asociación de las moléculas,  $\alpha^{asoc}$ , y varios términos relacionados con interacciones multipolo,  $\alpha^{DD}$  dipolo-dipolo,  $\alpha^{QQ}$  cuadrupolo-cuadrupolo,  $\alpha^{QD}$  cuadrupolo-dipolo (Ecuación 28).<sup>34</sup>

$$\alpha = \alpha^{id} + \alpha^{hc} + \alpha^{dis} + \alpha^{asoc} + \alpha^{DD} + \alpha^{QQ} + \alpha^{QD} \quad (28)$$

En este modelo se necesitan tres parámetros geométricos para describir cada compuesto puro no asociado y no polar: el número de segmento,  $m$ , el diámetro de segmento,  $\sigma$ , y la energía de segmento,  $\varepsilon$ . Generalmente estos parámetros se calculan a partir de datos de ELV y densidad, pero en tales casos no suelen representar bien la región crítica. Una alternativa es recalcular los parámetros a partir de las propiedades críticas de los compuestos puros. Si esto perjudica la modelización de la densidad, puede compensarse mediante el uso de un parámetro de traslación volúmica,  $\Delta v_c$ . En las mezclas, para cada par de compuestos,  $i$  y  $j$ , se utilizan reglas

de mezcla clásicas con un parámetro de interacción binario ajustable,  $k_{ij}$ , que corrige el término de dispersión de las moléculas.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (29)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (30)$$

Cuando los compuestos puros presentan asociación, se necesitan dos parámetros adicionales, el volumen de asociación,  $\kappa_{A_i B_i}$ , y la energía de asociación,  $\varepsilon_{A_i B_i}$ . Estos parámetros se pueden obtener a partir de datos experimentales de entalpías y entropías del enlace de hidrógeno en los compuestos puros o pueden calcularse mediante métodos de simulación molecular. Además, es necesario definir un esquema de asociación. Cuando los dos componentes de la mezcla son asociados, los parámetros de asociación cruzada,  $\kappa_{A_i B_j}$  y  $\varepsilon_{A_i B_j}$ , pueden calcularse usando reglas de mezcla:

$$\kappa_{A_i B_j} = \sqrt{\kappa_{A_i B_i} \cdot \kappa_{A_j B_j}} \quad (31)$$

$$\varepsilon_{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{A_i B_i} + \varepsilon_{A_j B_j}) \quad (32)$$

En el caso de este trabajo, las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  están formadas por un compuesto asociado (metanol) y otro no asociado ( $\text{CO}_2$ ) que presenta interacciones específicas con el alcohol. Las interacciones moleculares que aparecen en este tipo de mezclas fueron estudiadas por Kleiner y Sadowski,<sup>117</sup> que dieron en llamarlas “asociación inducida”. Como el compuesto no asociado no tiene parámetros de asociación que permitan aplicar las Ecuaciones 31 y 32, Kleiner y Sadowski propusieron que el parámetro de energía de asociación,  $\varepsilon_{A_i B_i}$ , del compuesto no asociado es cero, y el parámetro de volumen de asociación,  $\kappa_{A_i B_i}$ , de este componente se asume como igual al valor del componente asociado de la mezcla. De esta forma,

$$\kappa_{A_i B_j} = \kappa_{comp, asociado}; \quad \varepsilon_{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_{comp, asociado}}{2} \quad (33)$$

En esta tesis, las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  fueron modelizadas con la EoS PC-SAFT usando parámetros geométricos de los compuestos puros recalculados a partir de los puntos críticos, se definió un esquema de asociación que representaba la asociación inducida entre los componentes, se utilizó un parámetro de traslación volúmica para modelizar la densidad y se usó un parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$  dependiente de la temperatura. Este procedimiento ya se había aplicado a este mismo sistema en publicaciones anteriores,<sup>29,88</sup> y los parámetros utilizados se recogen en la Tabla 8a. Los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , ambos constituidos por sustancias no asociadas, se modelizaron utilizando los parámetros que proporcionaron los mejores resultados (Tabla 8b). Las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  dopadas con metanol para determinar las velocidades del sonido se modelizaron de dos maneras: una, teniendo en cuenta la presencia de metanol, para lo que se usó el procedimiento descrito más arriba para  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ , cuyos parámetros se encuentran en la Tabla 8a; la otra, añadiendo la fracción molar de metanol a la de  $\text{CO}_2$ , de modo que se consideraron como mezclas pseudobinarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{SO}_2}$ , y los parámetros de la Tabla 8b. Se comprobó que este segundo método era el que proporcionaba los mejores resultados. Las mezclas

CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> dopadas con CH<sub>3</sub>OH se modelizaron como mezclas pseudoternarias con  $x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{SO}_2} - x_{\text{CH}_4}$ , utilizando los coeficientes que se muestran en la Tabla 8b. En ningún caso se tuvieron en cuenta interacciones multipolo, y los coeficientes de interacción binaria  $k_{ij}$  para los contactos SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH y SO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> se tomaron como cero debido a que así se obtuvieron los mejores resultados. Para todos los cálculos relacionados con PC-SAFT se utilizó el software VLXE.<sup>124</sup>

**Tabla 8:** Parámetros de la EoS PC-SAFT utilizados en este trabajo para la modelización de los sistemas estudiados.

a) Sistemas CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH y CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH + SO <sub>2</sub>			
Parámetros de los compuestos puros	CO <sub>2</sub> <sup>29</sup>	CH <sub>3</sub> OH <sup>29</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>34</sup>
$m/M$ (mol·g <sup>-1</sup> )	0.04834	0.05273	0.04466
$\sigma$ (Å)	2.8251	3.3264	2.6826
$\varepsilon$ (K)	163.76	175.20	205.35
$K_{\text{AiBi}}$	0.035176	0.035176	
$\varepsilon_{\text{AiBi}}$ (K)	0	2899.5	
Esquema de asociación	2C <sup>a</sup>	2B <sup>b</sup>	
$\Delta v_c$ (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	0.085	0.229	
Parámetros de interacción binaria	CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH: <sup>29</sup> $k_{ij} = -0.323 + 2.88 \cdot 10^{-4}T$ CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> : <sup>109</sup> $k_{ij} = 0.03$ SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH: <sup>c</sup> $k_{ij} = 0$		
b) Sistemas CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>			
Parámetro de los compuestos puros	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> <sup>34</sup>
$m/M$ (mol·g <sup>-1</sup> )	0.04710 <sup>34</sup>	0.04466 <sup>34</sup>	0.062335
$\sigma$ (Å)	2.7852 <sup>34</sup>	2.6826 <sup>34</sup>	3.7039
$\varepsilon$ (K)	169.21 <sup>34</sup>	205.35 <sup>34</sup>	150.03
$\Delta v_c$ (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	0.02 <sup>24</sup>	0.01 <sup>c</sup>	-----
Parámetros de interacción binaria	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> : <sup>109</sup> $k_{ij} = 0.03$ CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> : <sup>24</sup> $k_{ij} = 0.07$ SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> : <sup>c</sup> $k_{ij} = 0$		
<sup>a</sup> Molécula no asociada con dos posiciones negativas que se activan solo cuando se mezcla con otra molécula con al menos una posición positiva o neutra <sup>b</sup> Molécula asociada con dos lugares de asociación, uno dador y otro aceptor de electrones <sup>c</sup> Este trabajo			

En la Tabla 9 se presentan los valores de  $\overline{\text{MRD}}_X$  obtenidos en la comparación entre los valores calculados con las tres ecuaciones de estado utilizadas y los datos experimentales de esta tesis, siendo

$$\overline{\text{MRD}}_X (\%) = \frac{100}{N'} \sum \left| \frac{X_{\text{EoS}} - X_{\text{Exp}}}{X_{\text{Exp}}} \right| \quad (34)$$

donde  $X$  es la propiedad a determinar y  $N'$  el número de puntos.

**Tabla 9:** Desviaciones estándar relativas entre los datos resultantes de la aplicación de las distintas EoS utilizadas y los datos experimentales y extrapolados (Ext) obtenidos en este trabajo.

	CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH		CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	
	REFPROP 9.1 (GERG 2008)	PC-SAFT	REFPROP 9.1 (GERG 2008)	EOS-CG extendida	PC-SAFT	EOS-CG extendida	PC-SAFT
$\overline{\text{MRD}}_{\rho}$ (%)	-	-	-	1.15	1.52	0.46	1.82
$\overline{\text{MRD}}_c$ (%)	4.97	2.83	1.26	0.39	2.97	0.32	4.48
$\overline{\text{MRD}}_{c,\text{Ext}}$ (%)	-	-	-	0.34	3.55	0.42	3.22
$\overline{\text{MRD}}_{p_r}$ (%)	-	-	-	2.92	2.44	0.22	3.32
$\overline{\text{MRD}}_{\rho_V}$ (%)	-	-	-	3.98	2.66	0.58	5.14
$\overline{\text{MRD}}_{p_b}$ (%)	-	-	-	1.04	1.04	3.16	2.95
$\overline{\text{MRD}}_{\rho_L}$ (%)	-	-	-	1.65	1.33	0.46	1.27

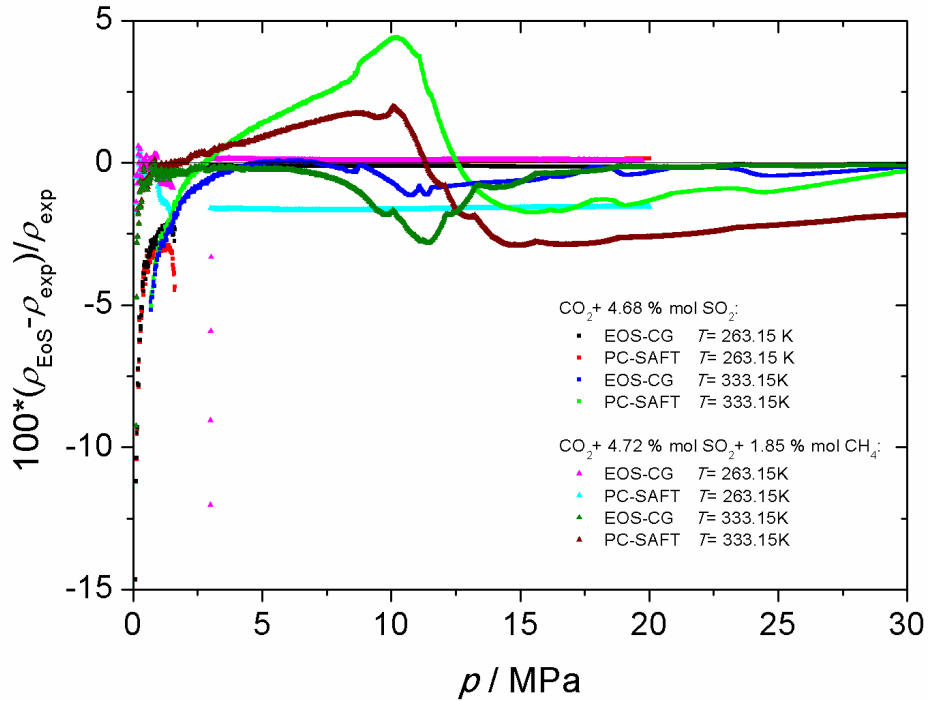
Como se observa en la Tabla 9, para el sistema CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH PC-SAFT predice mejor los datos experimentales de velocidades del sonido que la EoS GERG-2008. Para el sistema CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> la versión extendida de la EOS-CG es la que mejor reproduce nuestras medidas, excepto el ELV, donde PC-SAFT se muestra ligeramente superior. La versión extendida de la EOS-CG es también la que mejor predice las propiedades estudiadas para el sistema CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, excepto la presión de burbuja, para la que PC-SAFT da resultados ligeramente mejores.

En la Figura 22 se representan las desviaciones estándar relativas entre los valores de densidad (a) y velocidad del sonido (b) calculados con las EoS y los valores determinados experimentalmente, para varias de las mezclas estudiadas en este trabajo.

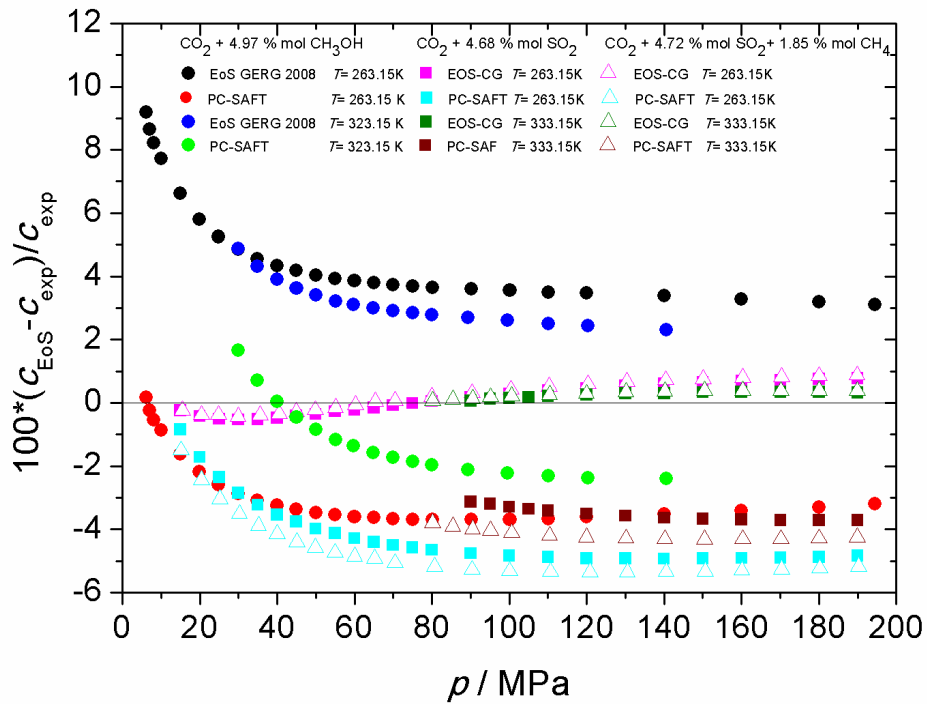
En las Figuras 14 y 16 se representan las predicciones de la EOS-CG extendida y PC-SAFT para los ELV de los sistemas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> respectivamente, junto con los resultados experimentales de este trabajo y los encontrados en la literatura.

**Figura 22:** Desviaciones estándar relativas entre los valores calculados con las EoS y algunos de los valores experimentales de esta tesis, representados frente a la presión,  $p$ , para las propiedades a) densidad,  $\rho$ , y b) velocidad del sonido,  $c$ .

a)



b)



### **5.3. Aplicación a la tecnología CAC para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>**

#### **5.3.1 Parámetros de transporte, inyección y almacenamiento**

Para determinar el comportamiento de las mezclas estudiadas en función de los requerimientos de la tecnología CAC y evaluar la viabilidad de una posible cocaptura CO<sub>2</sub>/impureza, se obtuvieron varios parámetros técnicos seleccionados relacionados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento. Todos ellos fueron calculados a partir de los datos experimentales de esta tesis y de otros obtenidos de la literatura o calculados. Los procedimientos de cálculo utilizados fueron desarrollados por el grupo de investigación y los resultados obtenidos para los dos sistemas objeto de esta tesis (CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) se compararon entre sí, con los correspondientes al CO<sub>2</sub> puro y con los de una mezcla CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> cuya proporción de CH<sub>4</sub> es similar a la presente en las mezclas ternarias.

Los cálculos se llevaron a cabo en rangos de  $T$  y  $p$  que incluyen las condiciones habituales de transporte por tubería y de almacenamiento geológico, considerando un gradiente geotérmico de 25 K/km y un gradiente hidrostático de 10 MPa/km<sup>118</sup> para estas últimas. Así, para el transporte se han considerado temperaturas desde 263.15 a 304.21 K y presiones de hasta 20 MPa, y para el almacenamiento temperaturas entre 313.15 y 373.15 K y presiones entre 7 y 30 MPa. Los parámetros de almacenamiento se calcularon así mismo en las condiciones de los reservorios geológicos operativos que se indican en la Tabla 1.<sup>21,119</sup>

En este trabajo se han tenido en cuenta los aspectos termodinámicos e hidráulicos. Los efectos químicos debidos a la presencia de SO<sub>2</sub> o de CH<sub>4</sub>, como la posibilidad de corrosión de las instalaciones, principalmente en presencia de agua,<sup>23,62,66,74,120-125</sup> no se han considerado. Se sabe que, aunque el CO<sub>2</sub> seco no reacciona con el acero, la presencia de agua, incluso en pequeñas cantidades, aumenta la corrosión. Además, si la corriente contiene otras impurezas, contribuirán de acuerdo con su naturaleza y concentración. El SO<sub>2</sub>, en presencia de agua, conduce a ácido sulfuroso, y en presencia de oxígeno, el SO<sub>2</sub> puede oxidarse a SO<sub>3</sub> y se puede formar ácido sulfúrico. Incluso si está claro que la presencia de SO<sub>2</sub> intensifica la corrosividad del CO<sub>2</sub> húmedo, algunos autores han demostrado que la corrosión es menor de lo esperado, lo que se debe principalmente a la formación de capas protectoras de hidratos de sulfito y sulfato de hierro<sup>55</sup> y a la baja movilidad del ácido sulfúrico en CO<sub>2</sub> supercrítico.<sup>23</sup> En lo que los autores están de acuerdo es en que el factor determinante de la corrosión es la cantidad de agua, y algunos de ellos afirman que reducir el contenido de agua es una opción más favorable en comparación con la reducción del contenido de SO<sub>2</sub> para minimizar la corrosión.<sup>66</sup> En lo que respecta al almacenamiento, el SO<sub>2</sub> provoca la acidificación del medio y puede conducir a que la reactividad de la roca aumente, aumentando asimismo en consecuencia la disolución de minerales y la porosidad de la roca. El incremento de la porosidad de la roca hace que su permeabilidad se modifique.<sup>126</sup> Lo que está claro es que además de los aspectos termodinámicos e hidráulicos, que son los que se han tenido en cuenta en este trabajo, hay otros aspectos como los efectos químicos mencionados, que tendrían que ser considerados en un estudio global de la viabilidad de la cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> con o sin CH<sub>4</sub>.

### 5.3.1.1 Transporte

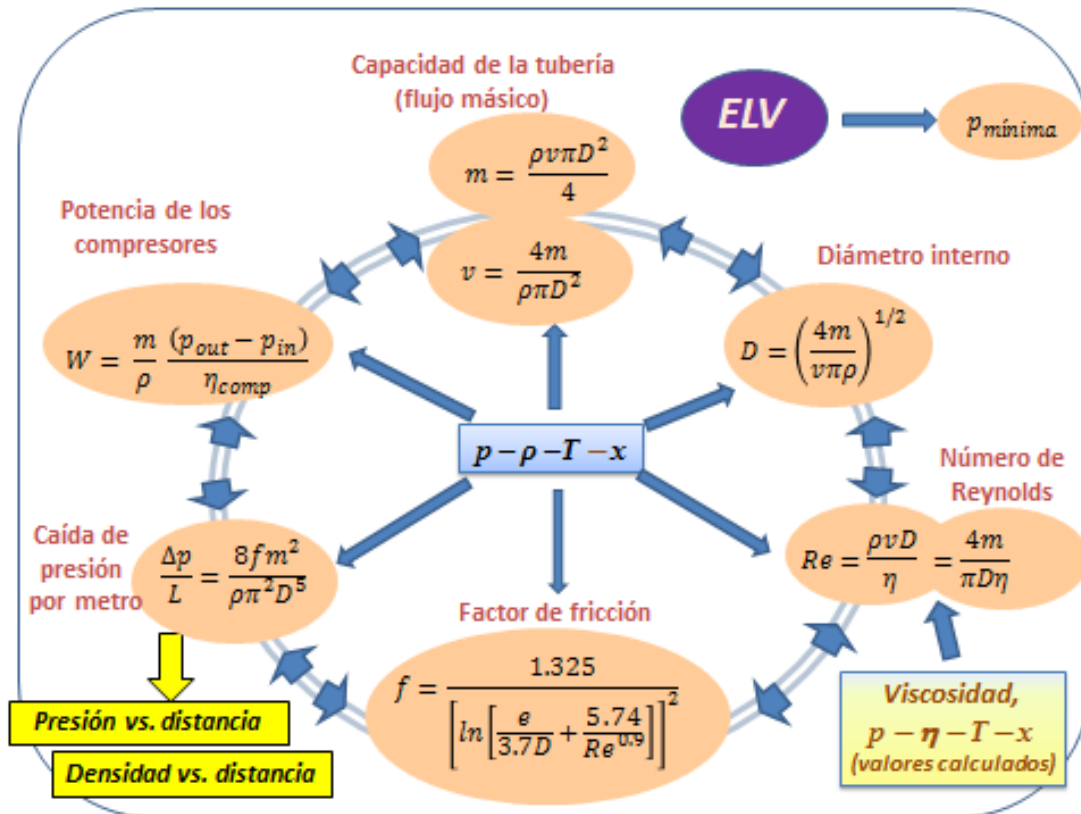
Los parámetros seleccionados para estudiar la influencia de las impurezas en los procesos de transporte fueron: presión operacional mínima; caída de presión y de densidad frente a la distancia recorrida a lo largo de la tubería; distancia máxima de represurización (distancia máxima de separación entre compresores),  $L$ ; potencia de las estaciones de represurización,  $W$ ; y diámetro interno de la tubería,  $D$ . Estos parámetros, así como otros requeridos en el proceso de cálculo (número de Reynolds,  $Re$ ; factor de fricción,  $f$ ; y caída de presión por metro,  $\Delta p/L$ ), se calcularon utilizando las ecuaciones presentadas en la Tabla 10 y la Figura 23. Estas ecuaciones, aceptadas y utilizadas por la comunidad industrial y de ingeniería, aplican modelos basados en las leyes de Bernoulli para flujo completo y turbulento en tuberías cilíndricas.<sup>20,127</sup>

**Tabla 10.** Parámetros relativos al diseño y operación de la etapa de transporte por ceoducto.

Parámetro	Fórmula	Símbolos
Flujo en masa	$m = \frac{\rho v \pi D^2}{4}$	$m$ = flujo en masa ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ); $\rho$ = densidad del fluido ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ); $v$ = velocidad del fluido ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ );
Diámetro interno de tubería	$D = \left(\frac{4m}{v\pi\rho}\right)^{1/2}$	$D$ = diámetro interno (m)
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho v D}{\eta}$	$Re$ = número de Reynolds; $\eta$ = viscosidad del fluido ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ );
Potencia de los compresores	$W = \frac{m (p_{out} - p_{in})}{\rho \eta_{comp}}$	$W$ = potencia de los compresores (MW); $p_{out}$ = presión a la salida del compresor (MPa); $p_{in}$ = presión a la entrada (MPa); $\eta_{comp}$ = eficiencia del compresor;
Factor de fricción de Darcy-Weisbach	$f = \frac{1.325}{\left[\ln\left[\frac{e}{3.7D} + \frac{5.74}{Re^{0.9}}\right]\right]^2}$	$f$ = factor de fricción de Darcy-Weisbach; $e$ = rugosidad (m); $(\Delta p/L)$ = caída de presión por metro ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ ).
Caída de presión	$\frac{\Delta p}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2D^5}$	



**Figura 23:** Esquema de cálculo de los parámetros relativos al diseño y operación de la etapa de transporte por ceoducto.



### 5.3.1.2 Inyección y almacenamiento

En el almacenamiento de CO<sub>2</sub> las impurezas tienen diferentes efectos que dependen de la naturaleza del reservorio y de las interacciones entre los materiales que lo componen y el fluido que se almacena. Para la caracterización de estos efectos, se calcularon varios parámetros de almacenamiento normalizados,  $X/X_0$ , en donde  $X$  es el valor del parámetro para la mezcla y  $X_0$  es el correspondiente al CO<sub>2</sub> puro.<sup>22</sup>

Los parámetros que se analizaron son los siguientes (Figura 24):

Capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[ 1 + \sum \frac{m_i}{m_0} \right]} \quad (35)$$

Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada,  $v/v_0$

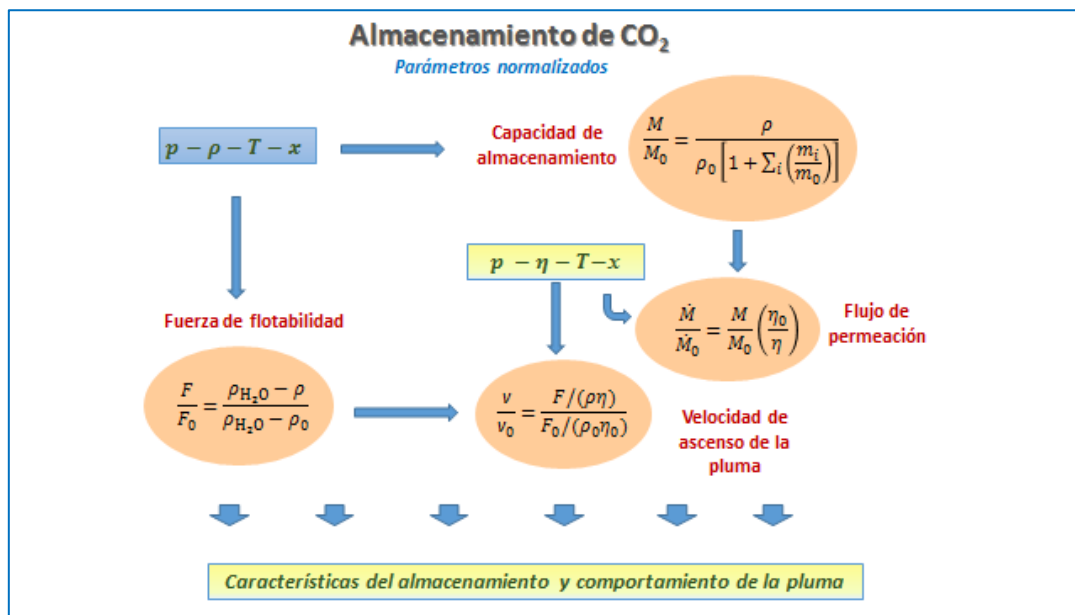
$$\frac{v}{v_0} = \frac{F/\rho\eta}{F_0/\rho_0\eta_0} = \frac{(\rho_{sat} - \rho)(\rho_0\eta_0)}{(\rho_{sat} - \rho_0)(\rho\eta)} \quad (36)$$

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

$$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 \left[ 1 + \sum_i \left( \frac{m_i}{m_0} \right) \right]} \quad (37)$$

En las Ecuaciones 35-37,  $m_i/m_0$  es la relación entre la masa de impureza  $i$  y la masa de  $\text{CO}_2$  en la mezcla,  $(\rho, \eta, F)$  son la densidad, viscosidad y fuerza de flotabilidad de la mezcla y  $(\rho_0, \eta_0, F_0)$  la densidad, viscosidad y fuerza de flotabilidad del  $\text{CO}_2$  puro.  $\rho_{Sal}$  es la densidad de la salmuera en acuíferos salinos. Se calculó la velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada con dos valores de  $\rho_{Sal}$ :  $1025 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , que caracterizaría a una salmuera diluida, y  $1250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , para una salmuera concentrada.<sup>69</sup>

**Figura 24:** Esquema de cálculo de los parámetros relativos al diseño y operación de las etapas de inyección y almacenamiento.



### 5.3.1.3 Datos utilizados para el cálculo de los parámetros CAC

Para los cálculos de los parámetros indicados se necesitan datos de densidad, ELV y viscosidad. Los datos de densidades y ELV para las mezclas fueron los obtenidos experimentalmente en este trabajo. Para el  $\text{CO}_2$  puro se calcularon utilizando la EoS GERG-2008,<sup>32</sup> implementada en el programa REFPROP 9.1,<sup>75</sup> que aplica la ecuación de Span y Wagner.<sup>105</sup> Para la mezcla binaria  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  se obtuvieron de la literatura.<sup>22,24,128</sup>

En cuanto a las viscosidades, no se han encontrado resultados experimentales en la bibliografía para los sistemas y el rango de condiciones estudiados, por lo que ha sido necesario calcularlas. Para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ , se utilizó el software REFPROP 9.1,<sup>75</sup> que incorpora un procedimiento de estimación basado en un método de los estados correspondientes extendido.<sup>123</sup> Para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , no incluidas en el programa REFPROP 9.1,<sup>75</sup> se ha utilizado la ecuación de Grunberg y Nissan<sup>129</sup> según la formulación de Shun et al.:<sup>130</sup>

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \sum_i \sum_{j>i}^n x_i x_j A_{ij} + \sum_i \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n x_i x_j x_k A_{ijk} \quad (38)$$

donde  $\eta_m$  es la viscosidad de la mezcla,  $\eta_i$  es la viscosidad de los componentes puros,  $x_i, x_j$  y  $x_k$  son las fracciones molares de los componentes  $i, j$  y  $k$ ,  $A_{ij}$  es un parámetro de interacción

binario,  $A_{ijk}$  es un parámetro de interacción ternario, y  $n$  es el número de componentes de la mezcla.

Esta ecuación es ampliamente utilizada en la bibliografía para mezclas líquidas que no contengan agua.<sup>131</sup> Los parámetros de interacción binaria  $A_{ij}$  para  $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$  y los parámetros de interacción ternaria  $A_{ijk}$  se tomaron como cero debido a que las fracciones molares de estos compuestos en la mezcla ternaria eran muy pequeñas. Los  $A_{ij}$  para  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  a cada temperatura se ajustaron a partir de los datos de viscosidades de las correspondientes mezclas binarias obtenidas con REFPROP 9.1.<sup>75</sup>

Para el  $\text{CO}_2$  puro, las viscosidades se calcularon con la ecuación de Fenghour et al.,<sup>132</sup> implementada en el programa REFPROP 9.1.<sup>75</sup>

### **5.3.2 Influencia del $\text{SO}_2$ y del $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$ en el transporte, inyección y almacenamiento del $\text{CO}_2$ antropogénico. Evaluación de la cocaptura $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ con y sin presencia de metano**

#### *5.3.2.1 Presión operacional mínima*

Las condiciones estimadas para el transporte de  $\text{CO}_2$  antropogénico por tubería varían de 7.5 a 20 MPa y de 273 a 303 K.<sup>21</sup>

En cualquier caso, es necesario evitar la formación de fase gas y la aparición de flujo bifásico, ya que tiene implicaciones negativas en el transporte: la cantidad de masa transportada es menor, las burbujas generan turbulencias que dificultan el trabajo de los compresores y la cavitación producida por la implosión de las burbujas genera ondas de choque capaces de producir fracturas en la tubería y otros daños en las instalaciones.

Así pues, el límite inferior de la presión de funcionamiento para evitar la formación no deseada de fase vapor viene dado por la presión de burbuja del fluido a la temperatura de transporte más un margen de seguridad.

La Tabla 11 muestra la presión de burbuja y la densidad de la fase líquida en el equilibrio a cada temperatura subcrítica,  $\rho_L$ , para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  estudiadas, así como las presiones de saturación de  $\text{CO}_2$  puro a las mismas temperaturas<sup>105</sup> y el punto crítico de  $\text{CO}_2$  puro.<sup>106</sup> Se observa que la presencia de  $\text{SO}_2$  provoca una disminución en la presión de burbuja del fluido, permitiendo el transporte a presiones más bajas. El efecto aumenta con el aumento de la temperatura.

Algunos autores<sup>109,133</sup> han propuesto una presión de operación superior a 8.5-8.6 MPa para garantizar que el fluido siempre esté en estado monofásico, denso o supercrítico, en todo el rango de temperaturas que pueda experimentar el  $\text{CO}_2$  antropogénico en la tubería. En adelante, llamaremos “escenario B” al procedimiento operativo consistente en represurizar el fluido cuando la presión en la tubería cae hasta 8.5 MPa.

**Tabla 11:** Presión de burbuja experimental,  $p_b$ , y densidad de la fase líquida en el ELV,  $\rho_L$ , para las mezclas binarias y ternarias estudiadas. Presión de saturación,  $p_{sat}$ , y densidad de la fase líquida,  $\rho_L$ , para el CO<sub>2</sub> puro.<sup>105</sup> Condiciones críticas del CO<sub>2</sub> puro.<sup>105,106</sup> Presión mínima experimental para obtener densidades  $\geq 800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y para evitar formación de fase vapor,  $p_{800}$ , para cada isopleta e isoterma y sus correspondientes densidades a estas presiones,  $\rho_{800}$ . Presión mínima operacional de seguridad considerada en este trabajo,  $p_{seg}$ , que es o bien la presión de burbuja con un margen de seguridad de 1 MPa, cuando la densidad a la  $p_{seg}$ ,  $\rho_{seg}$  es  $\geq 800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  o  $p_{seg} = p_{800}$  cuando la densidad experimental a  $p_b + 1 \text{ MPa}$  es menor que  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$T(\text{K})$	$p_b \text{ (MPa)}$	$\rho_L \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$p_{800} \text{ (MPa)}$	$\rho_{800} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$p_{seg} \text{ (MPa)}$	$\rho_{seg} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})$
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 0.8029</math></b>						
263.15	2.112	1101.13	2.112	1101.13	3.112	1104.99
273.15	2.818	1059.53	2.818	1059.53	3.818	1063.67
293.15	4.384	972.73	4.384	972.73	5.384	982.60
304.21	5.519	885.91	5.519	885.91	6.519	900.77
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 0.8969</math></b>						
263.15	2.388	1056.85	2.388	1056.85	3.388	1061.12
273.15	3.070	1003.51	3.070	1003.51	4.070	1010.42
293.15	4.990	894.21	4.990	894.21	5.990	906.79
304.21	6.193	795.45	6.316	800.00	7.193	823.08
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 0.9532</math></b>						
263.15	2.530	1017.75	2.530	1017.75	3.530	1022.92
273.15	3.263	965.95	3.263	965.95	4.263	973.04
293.15	5.316	828.06	5.316	828.06	6.316	847.81
304.21	6.689	722.40	8.984	800.00	8.984	800.00
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 0.9698</math></b>						
263.15	2.603	1006.89	2.603	1006.89	3.603	1012.15
273.15	3.373	954.79	3.373	954.79	4.373	962.45
293.15	5.478	816.29	5.478	816.29	6.478	836.69
304.21	6.838	703.18	10.162	800.00	10.162	800.00
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 0.9932</math></b>						
263.15	2.633	988.34	2.633	988.34	3.633	994.42
273.15	3.462	933.63	3.462	933.65	4.462	941.17
293.15	5.699	786.79	6.235	800.00	6.699	810.62
304.21	7.182	663.94	11.445	800.00	11.445	800.00
<b>cocaptura</b>	$x_{\text{CO}_2} = 0.9343$ ; $x_{\text{SO}_2} = 0.0472$ ; $x_{\text{CH}_4} = 0.0185$					
263.15	2.928	991.71	2.928	991.71	3.928	997.33
273.15	3.750	942.34	3.750	942.34	4.750	950.60
293.15	5.726	810.98	5.726	810.98	6.726	829.61
304.21	7.185	690.43	10.561	800.00	10.561	800.00
<b>emisiones</b>	$x_{\text{CO}_2} = 0.9837$ ; $x_{\text{SO}_2} = 0.0009$ ; $x_{\text{CH}_4} = 0.0154$					
263.15	2.863	963.81	2.863	963.81	3.863	970.39
273.15	3.740	910.10	3.740	910.10	4.740	918.43
293.15	5.909	748.00	7.652	800.00	7.652	800.00
304.21	SC	SC	13.220	800.00	13.220	800.00
<b><math>x_{\text{CO}_2} = 1</math></b>	<b><math>p_{sat} \text{ (MPa)}</math></b>	<b><math>\rho_L \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})</math></b>	<b><math>p_{800} \text{ (MPa)}</math></b>	<b><math>\rho_{800} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})</math></b>	<b><math>p_{seg} \text{ (MPa)}</math></b>	<b><math>\rho_{seg} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3})</math></b>
263.15	2.649	982.93	2.649	982.93	3.649	989.04
273.15	3.485	927.43	3.485	927.43	4.485	936.29
293.15	5.729	773.39	6.626	800.00	6.729	802.47
304.21 <sup>106</sup>	7.383 <sup>106</sup>	467.60 <sup>105</sup>	11.966	800.00	11.966	800.00

En lugar de una presión mínima, otros estudios proponen un valor de referencia mínimo para la densidad del fluido transportado, que se sugiere que sea de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .<sup>20,127</sup> Debido a que debe evitarse la formación de fase vapor, la recompresión debe realizarse antes de alcanzar la presión de la burbuja, aunque la densidad del fluido sea mayor que el valor de referencia de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . La Tabla 11 también incluye las presiones experimentales mínimas para obtener densidades de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (o superiores), sin que llegue a formarse fase vapor,  $p_{800}$ , y las densidades a estas presiones,  $\rho_{800}$ . Para asegurar el flujo monofásico se estableció además un margen de seguridad de 1 MPa, de modo que la presión operacional mínima siempre fuese al menos 1MPa superior a la presión de burbuja, aunque la densidad de líquido fuera mayor de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Se definió así una presión de seguridad,  $p_{seg}$ , considerada como presión operacional mínima en este nuevo escenario, al que llamaremos “escenario A”, en el que la densidad del fluido se mantiene siempre por encima de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y la presión por encima de  $p_{seg}$ , siempre al menos 1 MPa por encima de la  $p_b$ . La Tabla 11 muestra los valores de  $p_{seg}$  y las respectivas densidades,  $\rho_{seg}$ , para los sistemas y temperaturas estudiados. A modo de comparación, también se incluyen los mismos parámetros determinados para el  $\text{CO}_2$  puro.<sup>105,106</sup>

Para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  encontramos que todos los valores de presión mostrados en la Tabla 11 son más bajos que los correspondientes al  $\text{CO}_2$  puro a cada temperatura, lo que permite presiones de operación inferiores. Esto es favorable para el transporte por tubería en el escenario A. Las diferencias entre  $p_{seg}$  de la mezcla y del  $\text{CO}_2$  puro aumentan a medida que aumenta la cantidad de  $\text{SO}_2$  y la temperatura. Por otro lado, la presencia de  $\text{SO}_2$  hace aumentar la densidad de las mezclas, lo que supone que se transporta más masa de fluido a unas  $T$  y  $p$  determinadas que cuando se trabaja con  $\text{CO}_2$  puro. Este hecho favorece el transporte por ceoducto también en el escenario B.

Como ya se ha comentado, la presencia de una impureza condensable como  $\text{SO}_2$  disminuye el valor de la presión operacional mínima con respecto a la de  $\text{CO}_2$  puro. Sin embargo, la presencia de una impureza no condensable, como  $\text{CH}_4$ , aumenta este valor.<sup>22,24,128</sup> Ambos efectos opuestos compiten en las mezclas ternarias estudiadas (cocaptura con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0472$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0185$  y emisiones con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0009$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0154$ ). Como resultado, se ha obtenido que los valores de presión operacional mínima de la mezcla de emisiones a todas las temperaturas estudiadas y los de la mezcla de cocaptura a 263.15 y 273.15 K son más altos que los respectivos valores para  $\text{CO}_2$  puro. A  $T = 293.15 \text{ K}$ , la  $p_{seg}$  para la mezcla de cocaptura fue la misma que para el  $\text{CO}_2$  puro (dentro del error experimental), y menor a 304.21 K.

Así pues, en lo que respecta a la presión operacional mínima, la presencia de  $\text{SO}_2$  favorece el transporte en todas las condiciones estudiadas, mientras que la presencia de  $\text{CH}_4$  contrarresta este efecto positivo, haciendo que las dos mezclas ternarias sean desfavorables a la mayoría de las temperaturas.

### 5.3.2.2 Caídas de presión y de densidad a lo largo de la tubería

Un fluido que se desplaza por una tubería experimenta una caída progresiva de presión, y por tanto de densidad, debida al rozamiento. Cuando la presión o densidad del fluido alcanzan los valores mínimos establecidos, es necesario represurizar. La presencia de impurezas en el CO<sub>2</sub> antropogénico afecta a las caídas de presión y densidad a lo largo de la tubería, que son diferentes de las del CO<sub>2</sub> puro.

Las Figuras 25 y 26 muestran los perfiles de presión (a) y de densidad (b), en función de la distancia recorrida por el fluido,  $d$ , para una mezcla CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  (Figura 25), y para las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> de cocaptura y emisiones (Figura 26), comparadas con el CO<sub>2</sub> puro a las temperaturas de transporte.

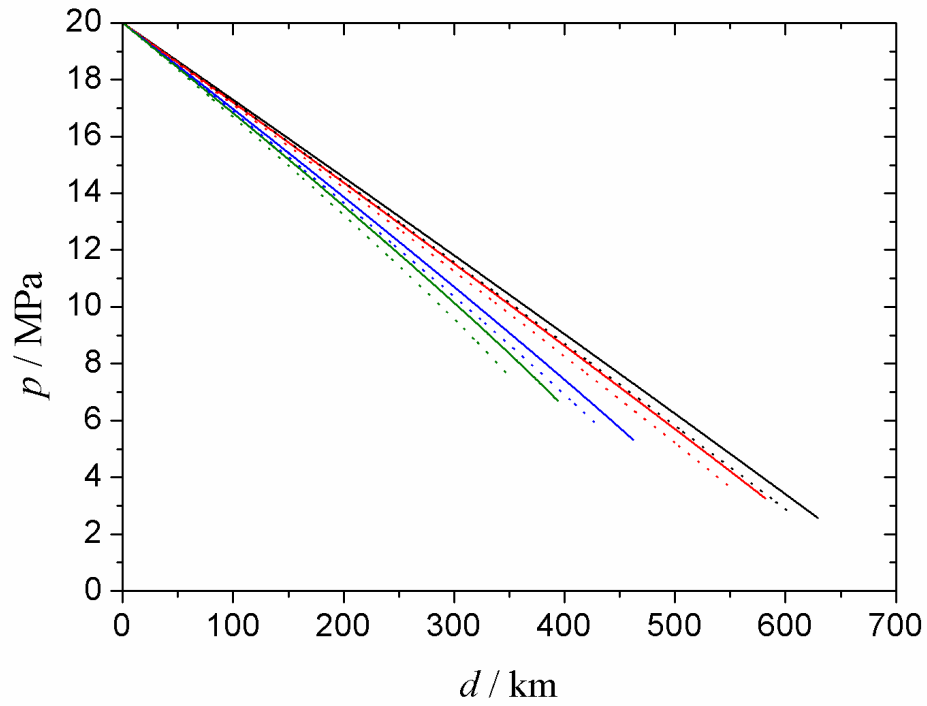
Se ha considerado una tubería con características intermedias entre las encontradas en la literatura,<sup>134</sup> con un diámetro interno  $D = 0.508$  m (20 pulgadas) y un flujo másico,  $m = 317.1$  kg·s<sup>-1</sup> (10 Mt /año). La presión de entrada,  $p_{\text{in}}$ , se tomó como 20.00 MPa, y la rugosidad del material utilizada fue  $4.6 \times 10^{-5}$  m (0.00015 pies).<sup>127,135</sup> No se tuvieron en cuenta diferencias de altitud en la ruta de la tubería.

Como se ve en la Figura 25, tanto la presión como la densidad caen más lentamente para las mezclas binarias CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> que para el CO<sub>2</sub> puro, debido a la influencia del SO<sub>2</sub>, impureza condensable, en los valores de densidad y viscosidad de las mezclas. Las diferencias son mayores a concentraciones más altas de SO<sub>2</sub> y temperaturas más altas. Las caídas más lentas en la presión y densidad del fluido favorecen el transporte por tubería, ya que permiten que la corriente recorra una distancia más larga sin necesidad de represurización.

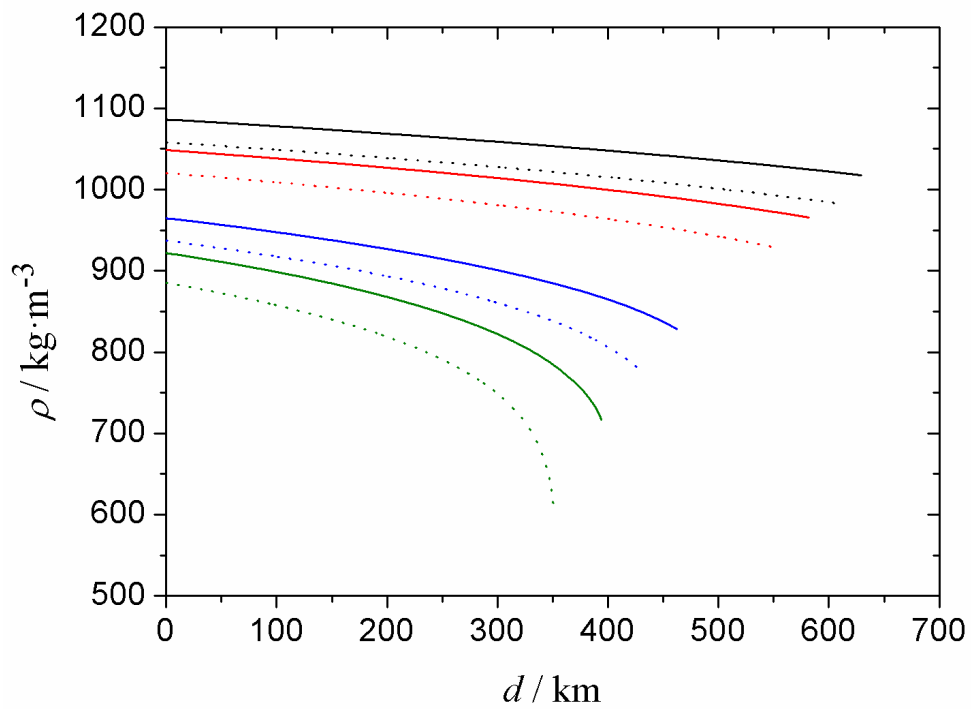
Si bien el SO<sub>2</sub> ralentiza las caídas de presión y densidad con respecto al CO<sub>2</sub> puro, el CH<sub>4</sub>, impureza no condensable, las acelera.<sup>22,24,128</sup> Estos efectos opuestos compiten en las mezclas ternarias como puede verse en las Figuras 26 y 27. A efectos comparativos, la Figura 27 incluye las caídas de presión y densidad para las mezclas binarias CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub><sup>22,24,128</sup> con concentraciones de impurezas similares a las de las ternarias, donde pueden apreciarse los efectos citados. Para la mezcla de cocaptura (4.72% mol de SO<sub>2</sub> y 1.85% mol de CH<sub>4</sub>), predomina el efecto de SO<sub>2</sub>, por lo que la presión y la densidad disminuyen más lentamente que para el CO<sub>2</sub> puro. Sin embargo, para la mezcla de emisiones (0.09% mol de SO<sub>2</sub> y 1.54% mol de CH<sub>4</sub>), el efecto de CH<sub>4</sub> es el más importante, por lo que la presión y la densidad caen más rápido que las de CO<sub>2</sub> puro. Por lo tanto, la mezcla de cocaptura presenta propiedades favorables para el transporte con respecto al CO<sub>2</sub> puro respecto a estos parámetros, mientras que la mezcla de emisiones es desfavorable.

**Figura 25:** Comparación a) del perfil de presión y b) del perfil de densidad, a lo largo de la tubería, para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  (líneas continuas) y para el  $\text{CO}_2$  puro (líneas de puntos) a distintas temperaturas de transporte:  $T = 263.15 \text{ K}$  (negro);  $T = 273.15 \text{ K}$  (rojo);  $T = 293.15 \text{ K}$  (azul); y  $T = 304.21 \text{ K}$  (verde).

a)

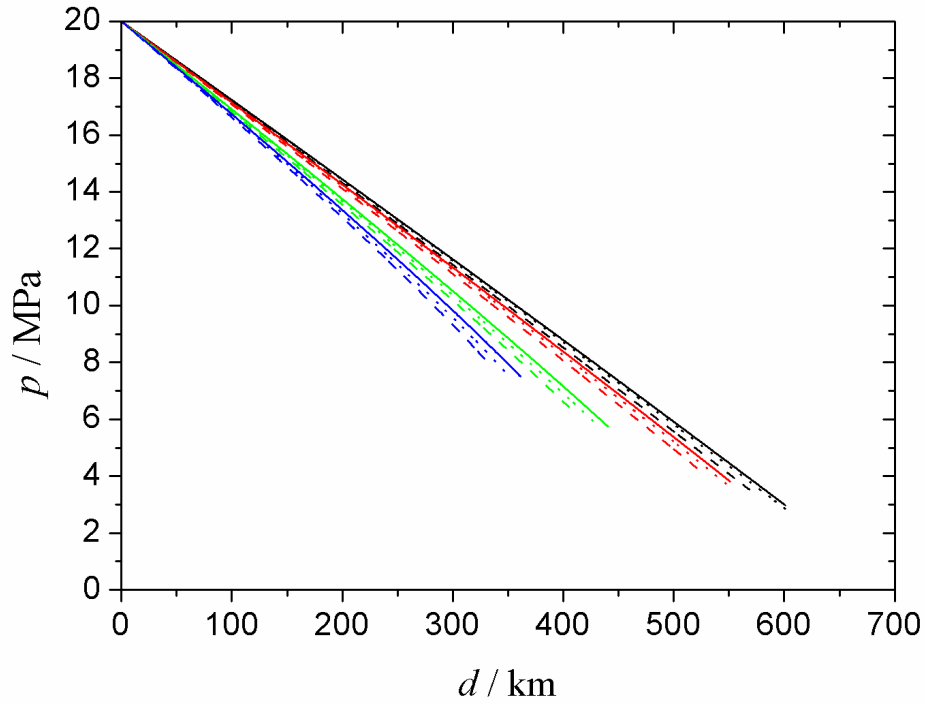


b)

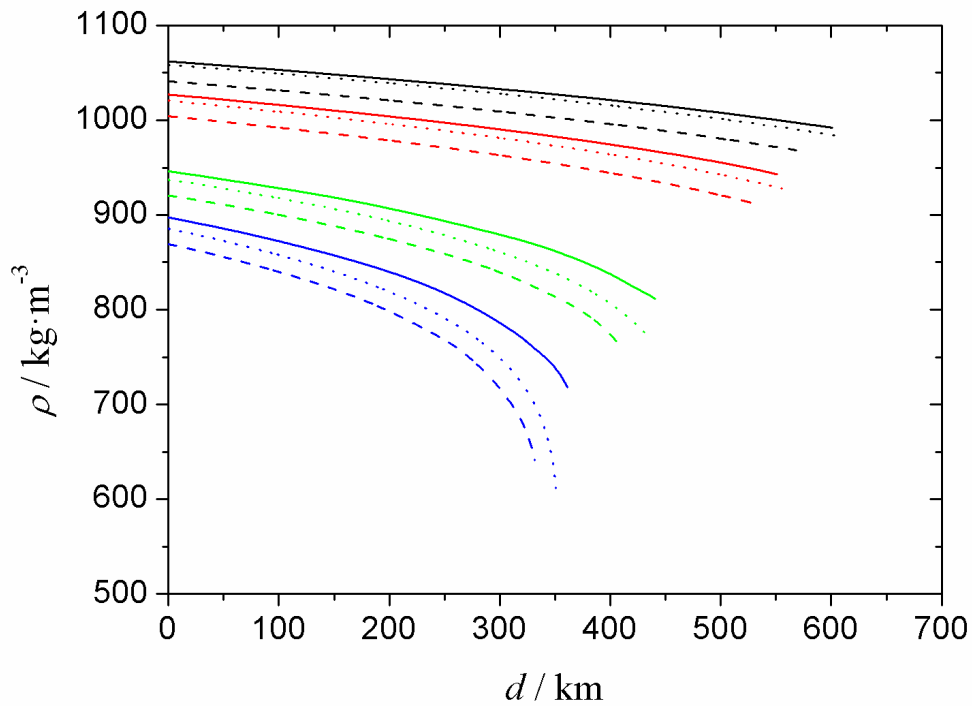


**Figura 26:** Comparación a) del perfil de presión y b) del perfil de densidad, a lo largo de la tubería, para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  con composición de cocaptura (líneas continuas), para otra con composición de emisiones (líneas de trazos) y para el  $\text{CO}_2$  puro (líneas de puntos) a distintas temperaturas de transporte:  $T = 263.15 \text{ K}$  (negro);  $T = 273.15 \text{ K}$  (rojo);  $T = 293.15 \text{ K}$  (azul); y  $T = 304.21 \text{ K}$  (verde).

a)



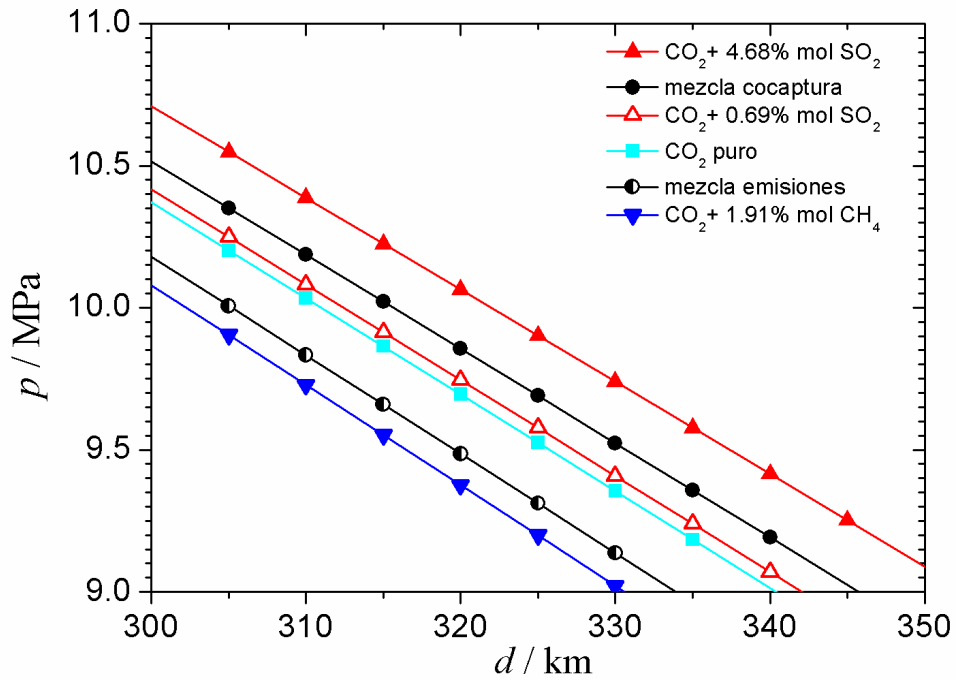
b)



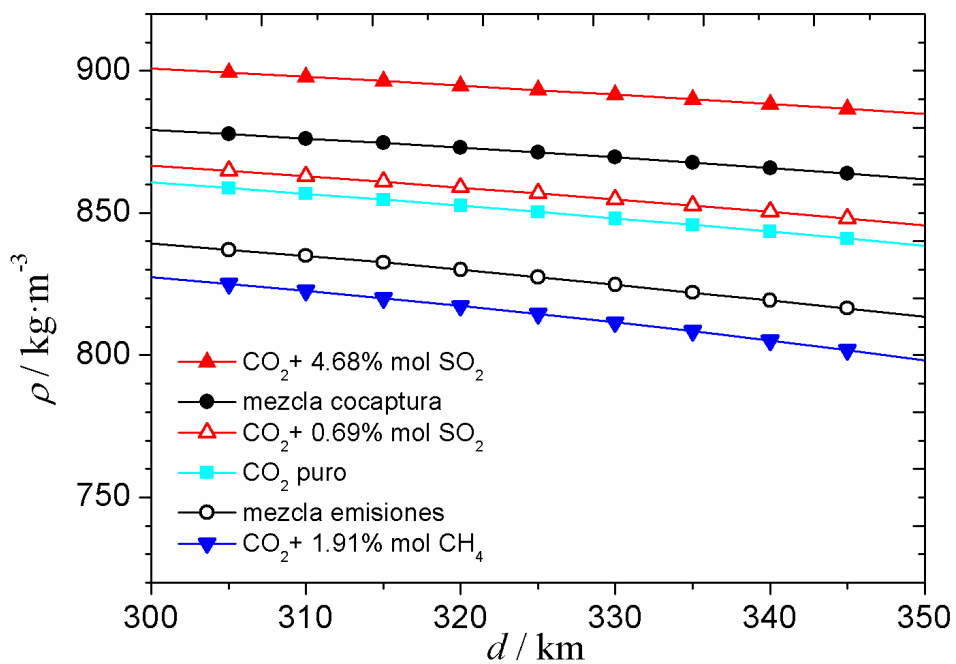


**Figura 27:** Comparación del perfil de presión a) y de densidad b) a lo largo de la tubería, para la mezcla ternaria de cocaptura, la de emisiones, CO<sub>2</sub> puro, CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ , CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$ , y CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> con  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$ <sup>22,128</sup> a 293.15 K.

a)



b)



### 5.3.2.3 Diámetro interno de la tubería, $D$

En esta sección se ha calculado el diámetro interno de tubería,  $D$ , en función del flujo másico a transportar,  $m$ , para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas y presiones de transporte.

La Figura 28 muestra el diámetro interno de una tubería,  $D$ , frente a  $m$  para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  a las composiciones y temperaturas estudiadas y a varias presiones junto con el correspondiente al  $\text{CO}_2$  puro en las mismas condiciones. El flujo varía de 310 a 324  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , que es un intervalo centrado en el valor utilizado anteriormente para  $m$ :  $317.1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1} = 10 \text{ Mt/año}$ . Los diámetros se calcularon de forma iterativa para cada flujo másico, repitiendo el proceso de cálculo hasta que la diferencia entre dos iteraciones sucesivas fuera inferior a 0.1 mm. Se supuso una caída de presión promedio de  $30 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  y la misma rugosidad de la tubería utilizada anteriormente.<sup>127,135</sup> Según puede verse en la Figura 28, el diámetro interno necesario para transportar un flujo másico determinado es menor para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  que para el  $\text{CO}_2$  puro, debido a sus valores de densidad y viscosidad, lo que indica que estas mezclas binarias son más favorables para el transporte en lo que afecta a este parámetro. Una diferencia de diámetro de 0.5 cm en una tubería de acero al carbono estándar, API 5L X70, con un diámetro interior de 0.5 m y un grosor de pared de 16.5 mm,<sup>136</sup> supone una diferencia de más de 1 tonelada de acero por km de tubería.

Las Figuras 29 a y b muestran los diámetros de tubería para las dos mezclas ternarias y el  $\text{CO}_2$  puro a varias presiones y temperaturas. La Figura 29 c compara los diámetros calculados para las dos mezclas ternarias con los correspondientes al  $\text{CO}_2$  puro y a las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  (4.68% mol) y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  (1.91% mol),<sup>22,128</sup> cuyas concentraciones de impurezas son similares a las de las citadas ternarias, a 293.15 K y 14 MPa. La caída de presión promedio considerada en este caso fue de  $31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ .

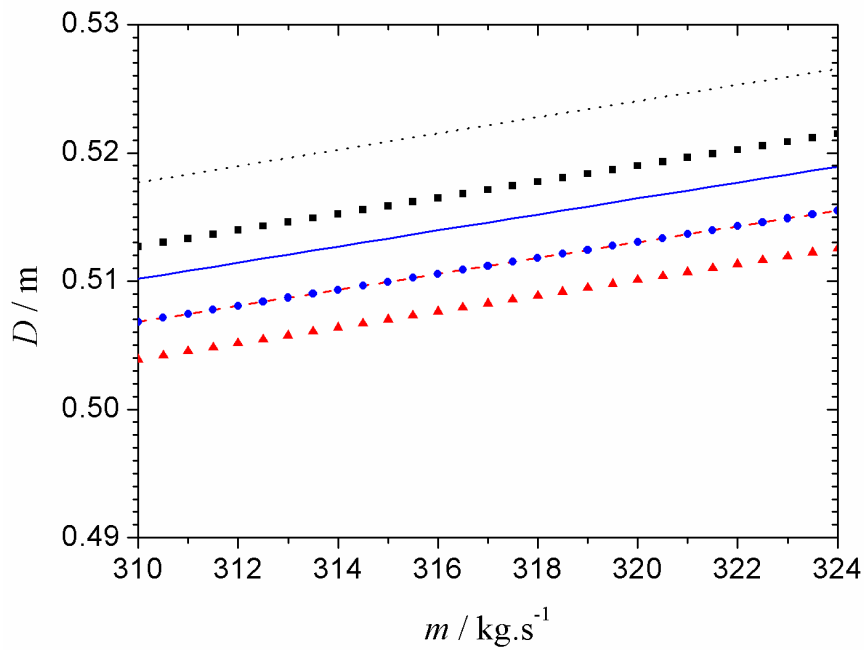
En las mezclas ternarias coexisten las dos impurezas,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Si bien la presencia de  $\text{SO}_2$  disminuye el diámetro interno necesario para transportar una determinada masa de fluido, la de  $\text{CH}_4$  lo aumenta.<sup>24</sup> Como consecuencia de la competencia de los efectos, el diámetro para la mezcla de cocaptura es menor que el necesario para el  $\text{CO}_2$  puro, mientras que en la mezcla de emisiones, el  $\text{SO}_2$  no consigue compensar el efecto negativo del  $\text{CH}_4$  y el diámetro es mayor.

**Figura 28:** a) Diámetro interno de la tubería,  $D$ , frente al flujo de masa,  $m$ , para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  y para  $\text{CO}_2$  puro a 293.15 K y las siguientes presiones: (■, ...) 8.50 MPa; (●, —) 15.00 MPa, (▲, ---) 20.00 MPa. Símbolos, mezclas; líneas,  $\text{CO}_2$  puro.

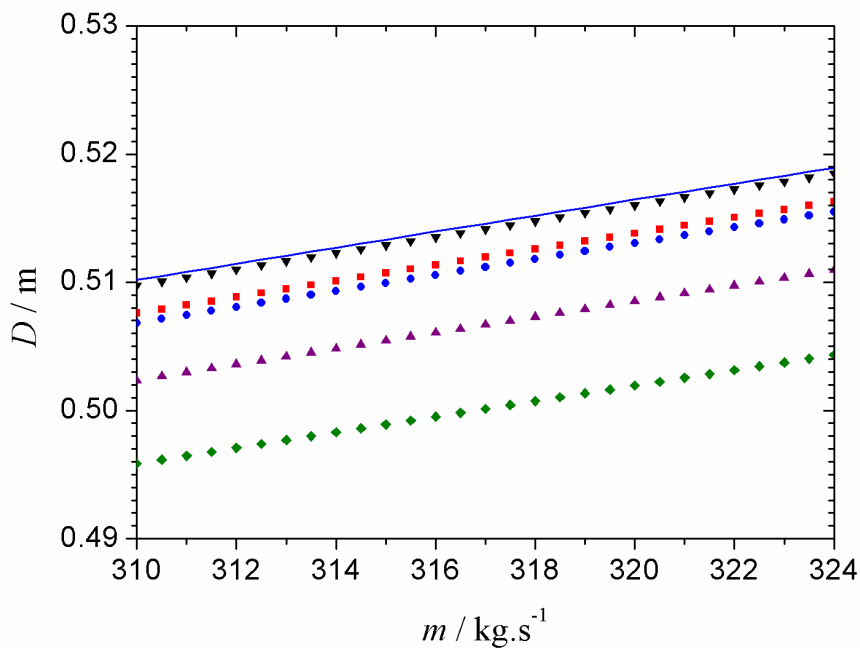
b) Diámetro interno de la tubería,  $D$ , frente al flujo de masa,  $m$ , para las mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  estudiadas (símbolos) y para  $\text{CO}_2$  puro (línea) a 15.00 MPa, 293.15 K y varias composiciones,  $x_{\text{CO}_2}$ : (◆) 0.8029; (▲) 0.8969; (●) 0.9532; (■) 0.9698; y (▼) 0.9931.

c) Diámetro interno de la tubería,  $D$ , frente al flujo de masa,  $m$ , para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  y para  $\text{CO}_2$  puro a 15.00 MPa y las siguientes temperaturas: (---, ▲) 263.15 K; (- - -, ◆) 273.15 K; (-, ●) 293.15 K; y (... , ■) 304.21 K. Símbolos, mezclas; líneas,  $\text{CO}_2$  puro.

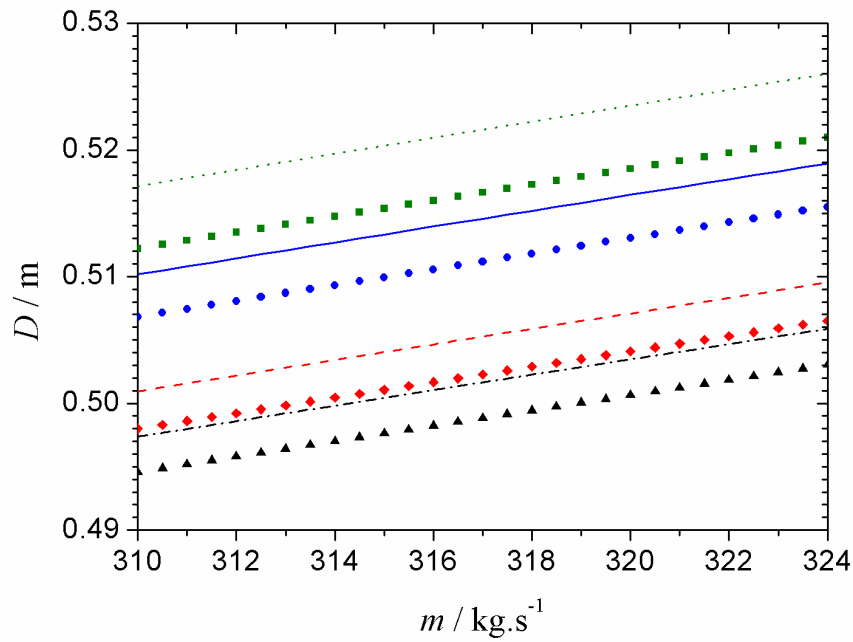
a)



b)

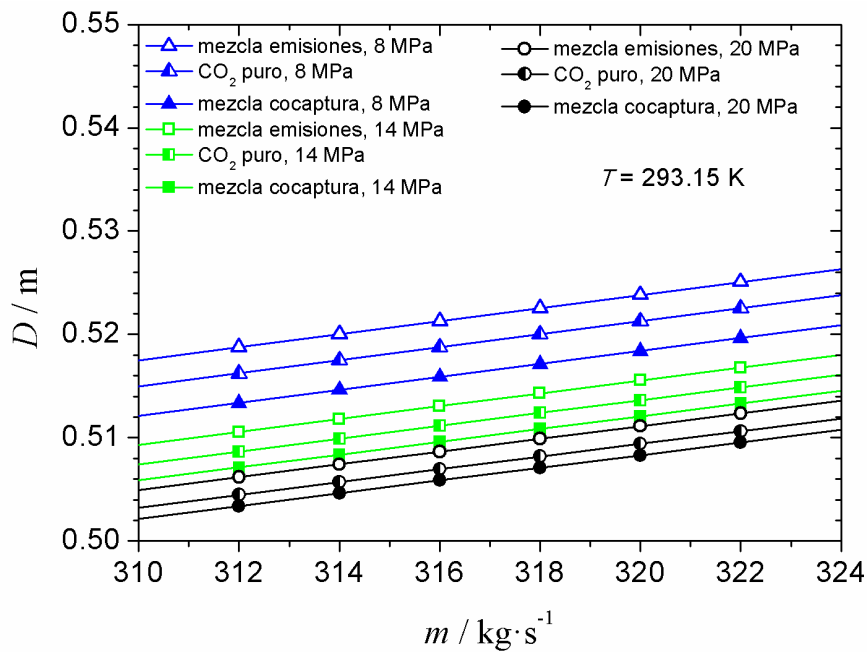


c)

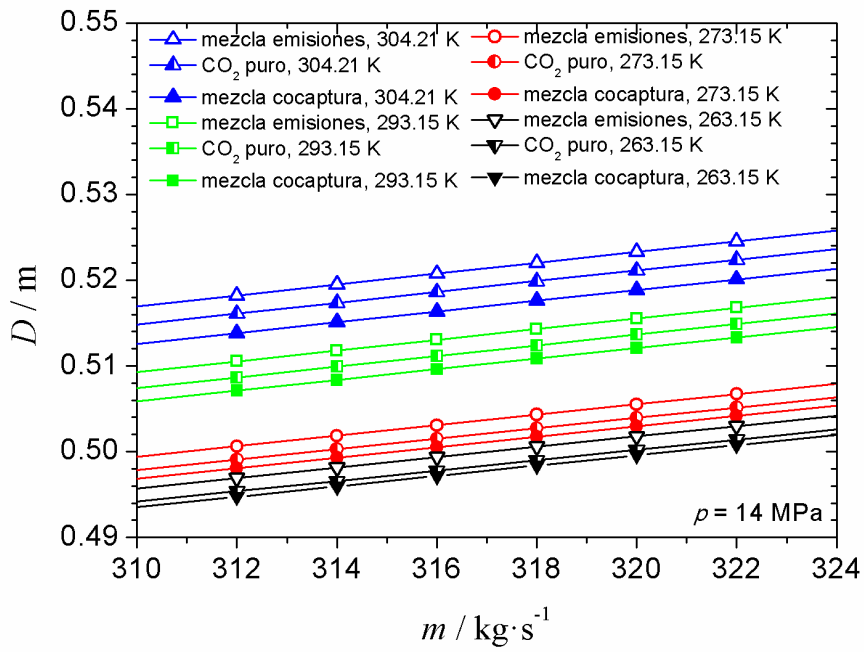


**Figura 29:** Diámetro interno de la tubería,  $D$ , frente al flujo de masa,  $m$ , a) para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura y de emisiones, y para  $\text{CO}_2$  puro a 293.15 K y 8, 14, y 20 MPa; b) para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura y de emisiones, y para  $\text{CO}_2$  puro a 14.00 MPa y 263.15, 273.15, 293.15 K, y 304.21 K; c) para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura y de emisiones,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$ ,  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191^{22,128}$  y para  $\text{CO}_2$  puro a 293.15 K y 14 MPa.

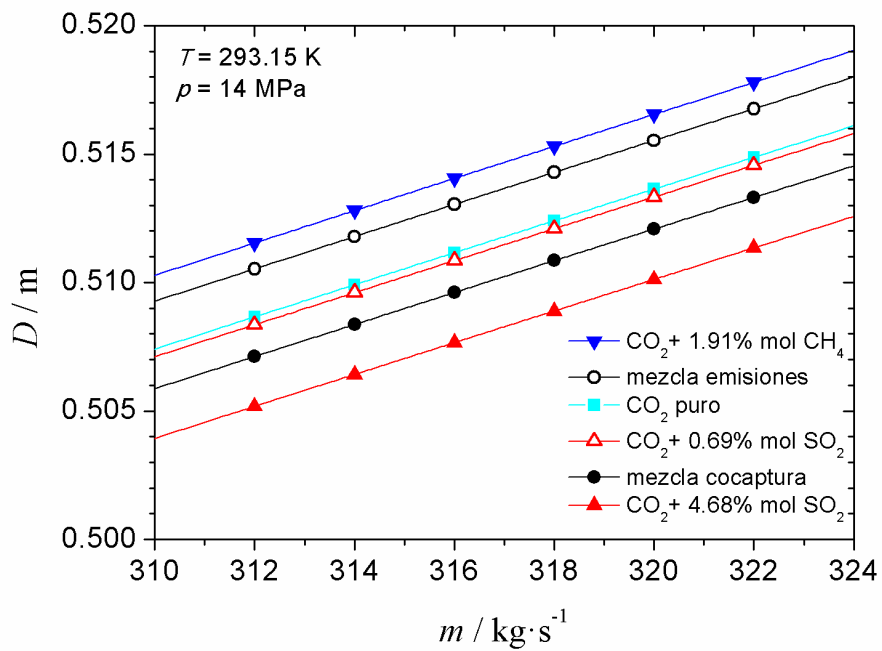
a)



b)



c)



#### 5.3.2.4 Distancia máxima de recompresión, $L$ , y potencia de los compresores, $W$

Las caídas de presión y densidad, el diámetro de la tubería, el flujo másico y las propiedades del fluido transportado, determinan la ubicación y el número de estaciones de bombeo (recompresión), así como la potencia necesaria para recomprimir hasta la presión deseada.

En uno de los artículos que forman esta tesis (*Energy Fuels*, 32 (2018) 8641-8657) se incluye un estudio sobre la distancia máxima de represurización o distancia máxima entre los compresores,  $L$ , y la potencia de los mismos,  $W$ , para las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ , que se comparan con las correspondientes al  $\text{CO}_2$  puro. No se hizo un análisis similar en el artículo dedicado a las mezclas ternarias (*Fuel*, 255 (2019) 115800), debido a las limitaciones de espacio impuestas por la revista a la que se envió la publicación. Sin embargo, para la elaboración de esta memoria se han realizado los cálculos necesarios, de modo que, en este apartado, se incluyen los resultados de estos parámetros para las mezclas ternarias (cocaptura con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0472$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0185$  y emisiones, con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0009$  y  $x_{\text{CH}_4} = 0.0154$ ) y su comparación con los correspondientes al  $\text{CO}_2$  puro y a las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con concentraciones de las respectivas impurezas similares a las de las mezclas ternarias:  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$ .<sup>22,24,128</sup>

En todos los casos se ha considerado una tubería de las mismas características que en el apartado 5.3.2.2 y los dos escenarios que se presentaron en el apartado 5.3.2.1. En el escenario A se recomprime cuando la densidad del fluido disminuye hasta  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , pero manteniéndolo siempre al menos 1 MPa por encima de la presión de burbuja, es decir, a la “presión de seguridad”,  $p_{\text{seg}}$ . En el escenario B se recomprime cuando la presión del fluido cae a 8.5 MPa.

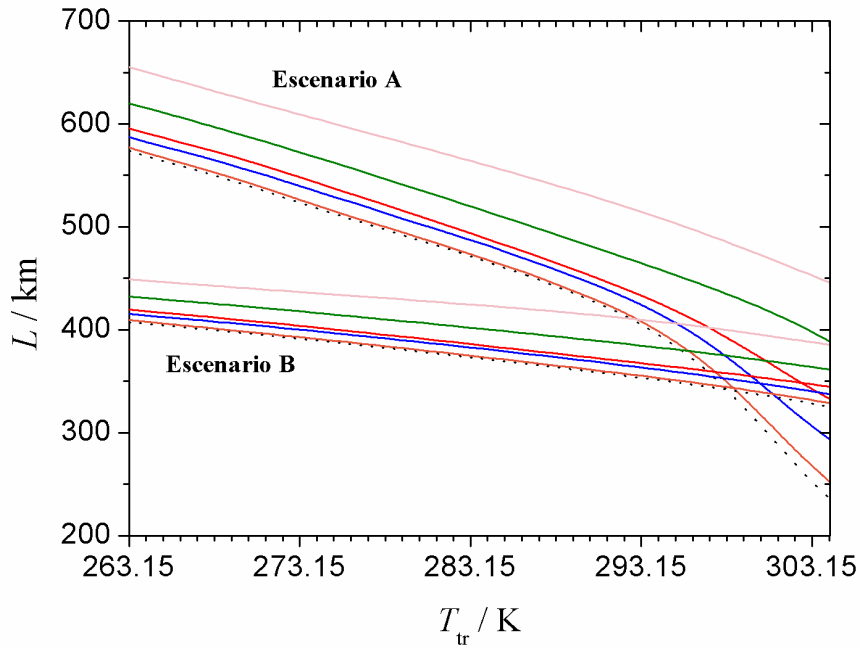
La Figura 30 muestra las distancias máximas de represurización,  $L$ , frente a la temperatura de transporte,  $T_{\text{tr}}$ , en los escenarios A y B para las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  (a) y para las mezclas ternarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  junto con las binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con concentraciones similares de impurezas (b). En las gráficas se incluye también  $L$  para el  $\text{CO}_2$  puro.

Como puede verse en las figuras,  $L$  disminuye al aumentar  $T_{\text{tr}}$  para todas las mezclas estudiadas en los dos escenarios, si bien de forma más acusada en el escenario A. Para las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ ,  $L$  aumenta al aumentar la concentración de  $\text{SO}_2$  y es siempre mayor que la  $L$  correspondiente al  $\text{CO}_2$  puro, lo que favorece los procesos de transporte al permitir al fluido recorrer una mayor distancia sin necesidad de represurización (Figura 30a).  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$  es la mezcla que presenta un menor valor  $L$  en los dos escenarios (Figura 30b), seguida por la mezcla de emisiones, ambas con valores de  $L$  por debajo del correspondiente al  $\text{CO}_2$  puro. En la mezcla de emisiones el  $\text{SO}_2$  presente no llega a compensar el efecto negativo del  $\text{CH}_4$ , que ya había sido observado en investigaciones anteriores.<sup>128</sup>

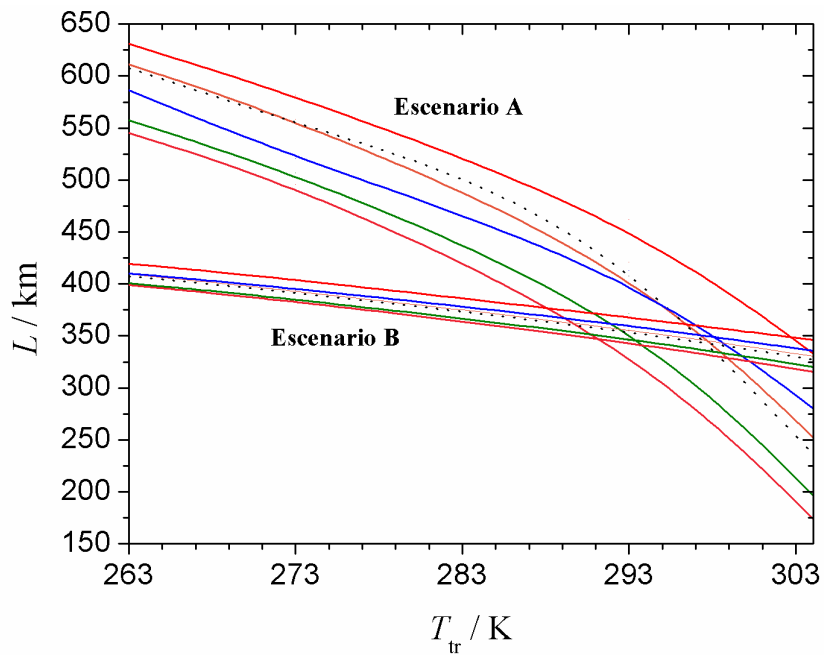
En el escenario B (represurización a 8.5 MPa) tanto la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$  como la mezcla de cocaptura y la  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  presentan valores de  $L$  mayores que el  $\text{CO}_2$  puro, por ese orden y a todas las temperaturas estudiadas. Se observa por tanto que, para la mezcla de cocaptura en el escenario B, la presencia de  $\text{SO}_2$  supera el efecto negativo del  $\text{CH}_4$ .

**Figura 30:** Distancia máxima de recompresión,  $L$ , frente a la temperatura de transporte,  $T_{tr}$ , a) para mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y para  $\text{CO}_2$  puro: (---),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ ; (···),  $\text{CO}_2$  puro. b) para las mezclas ternarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ : (—), mezcla de cocaptura; (—), mezcla de emisiones; junto con las binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ <sup>22,24,128</sup> con concentraciones similares de impurezas, (—),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ; (—),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$ ; (—),  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$ ; (···), y el  $\text{CO}_2$  puro.

a)



b)



En el escenario A (represurización a  $p_{seg}$ ),  $L$  para la mezcla de cocaptura es inferior a la del  $CO_2$  puro a 263.15 y 273.15 K, pero superior a 293.15 y 304.21 K; a 304.21 K supera también a la mezcla binaria  $CO_2 + SO_2$  con  $x_{SO_2} = 0.0069$ .

En el estudio de potencia de los compresores se ha calculado la potencia necesaria para represurizar el fluido hasta 20.0 MPa a partir de la presión mínima permitida para cada mezcla y cada temperatura de entrada en el compresor, en cada uno de los dos escenarios; es decir,  $p_{seg}$  en el escenario A y 8.5 MPa en el escenario B. La temperatura de entrada es la temperatura de transporte en cada caso,  $T_{tr}$ , y la de salida es típicamente 311 K.<sup>20,110,133,137</sup> Se considera una eficiencia del compresor del 75%.<sup>20</sup>

La Figura 31 presenta la potencia estimada de los compresores necesaria para represurizar el fluido en las condiciones indicadas,  $W$ , en los escenarios A y B, para las mezclas binarias  $CO_2 + SO_2$  (a) y para las mezclas ternarias  $CO_2 + SO_2 + CH_4$  junto con las binarias con concentraciones similares de impurezas (b). En las gráficas se incluye también  $W$  para el  $CO_2$  puro.

Tanto para las mezclas binarias como para las ternarias,  $W$  aumenta al aumentar  $T_{tr}$  en el escenario B, y disminuye en el escenario A.

En el escenario B,  $W$  para las mezclas binarias  $CO_2 + SO_2$  disminuye al aumentar la concentración de  $SO_2$ , siendo siempre menor que la correspondiente al  $CO_2$  puro (Figura 31a). En la Figura 31b puede apreciarse que la mezcla binaria  $CO_2 + CH_4$  con  $x_{CH_4} = 0.0191$  es la que presenta un mayor valor de  $W$  entre las estudiadas, seguida de la mezcla de emisiones, ambas con  $W$  superiores al correspondiente al  $CO_2$  puro. De nuevo la cantidad de  $SO_2$  en la mezcla de emisiones es insuficiente para compensar el efecto negativo del  $CH_4$ . Con valores de  $W$  inferiores a los del  $CO_2$  puro se sitúan, por este orden,  $CO_2 + SO_2$  con  $x_{SO_2} = 0.0069$ , la mezcla de cocaptura y  $CO_2 + SO_2$  con  $x_{SO_2} = 0.0468$  (Figura 31b). En la mezcla de cocaptura y en el escenario B, la cantidad de  $SO_2$  presente supera el efecto negativo del  $CH_4$ .

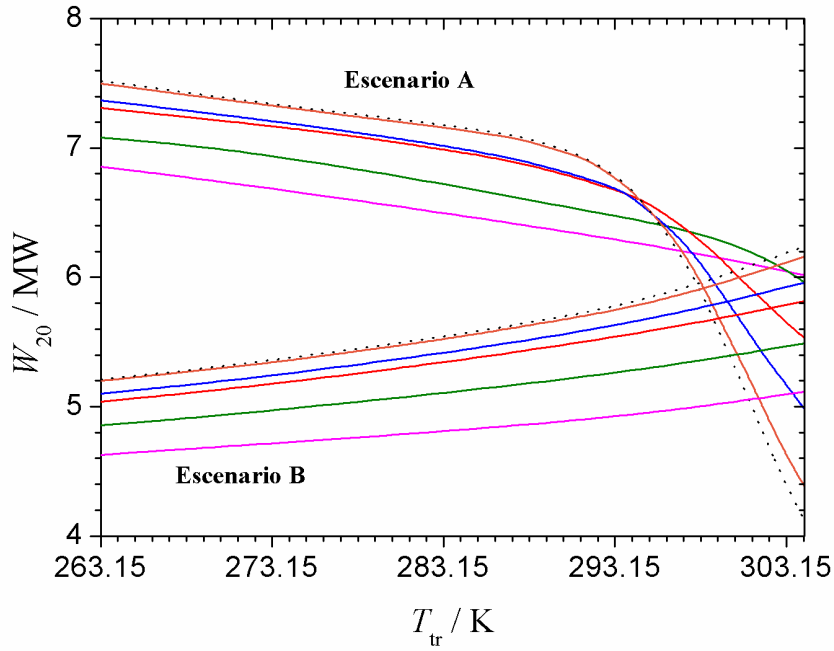
En el escenario A,  $W$  para las mezclas binarias  $CO_2 + SO_2$  disminuye al aumentar la concentración de  $SO_2$  a 263.15, 273.15 y 293.15 K, pero esta tendencia se va invirtiendo a partir de esta temperatura. Para las mezclas ternarias, en comparación con las binarias y el  $CO_2$  puro en este mismo escenario (A), la variación es más compleja, debido a las propias formas de las curvas densidad-presión de las distintas mezclas y a la aplicación del margen de seguridad de 1 MPa. Así, la mezcla de cocaptura presenta valores de  $W$  inferiores a los del  $CO_2$  puro a 263.15, 273.15 y 293.15 K, pero superiores a 304.21 K. La mezcla de emisiones, por su parte, presenta valores de  $W$  superiores a los del  $CO_2$  puro a 263.15 y 273.15 K, pero a 293.15 y 304.21 K estos son inferiores tanto a los del  $CO_2$  puro como a los de la mezcla de cocaptura.

Cuál sea el escenario más operativo (A, B o un tercero optimizado) dependerá de cada caso particular, teniendo en cuenta la distancia que el fluido deba recorrer, su composición y la temperatura de transporte. En términos generales podemos decir que el escenario A (recompresión a  $p_{seg}$ ) permite recorrer mayores distancias sin necesidad de recomprimir, sobre todo a temperaturas bajas o moderadas, pero también exige mayor potencia de recompresión cuando esta es necesaria. A temperaturas altas, la tendencia se va invirtiendo.

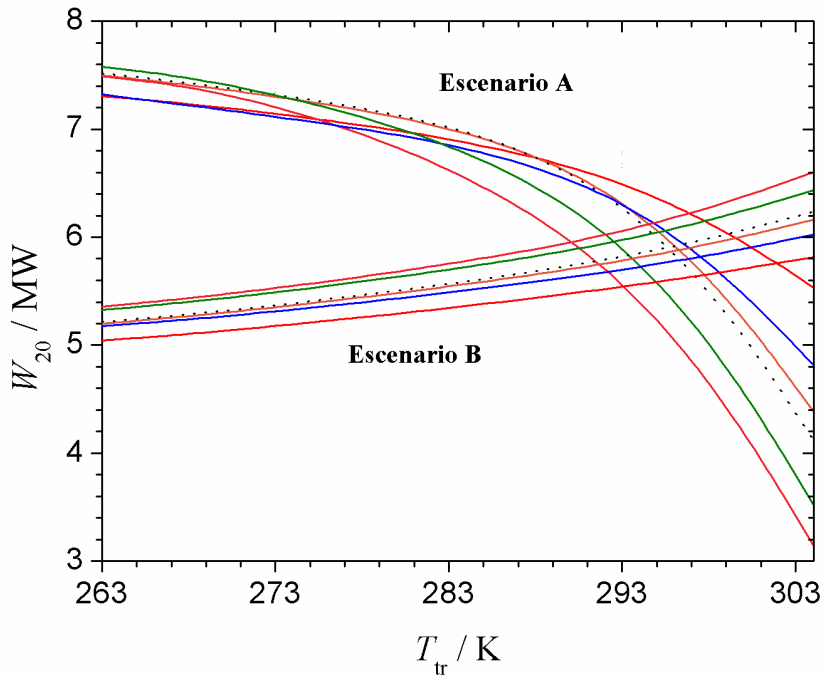


**Figura 31:** Potencia de los compresores,  $W_{20}$ , requerida para presurizar el fluido hasta la presión y temperatura de salida de 20.00 MPa y 311 K frente a la temperatura de transporte,  $T_{tr}$ , a) para mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y para el  $\text{CO}_2$  puro: (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ; (—),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ ; (···),  $\text{CO}_2$  puro. b) para las mezclas ternarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ ; (—), mezcla de cocaptura; (—), mezcla de emisiones; junto con las binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ <sup>22,24,128</sup> con concentraciones similares de impurezas, (—),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ; (—),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0061$ ; (—),  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$ ; (···), y el  $\text{CO}_2$  puro.

a)



b)



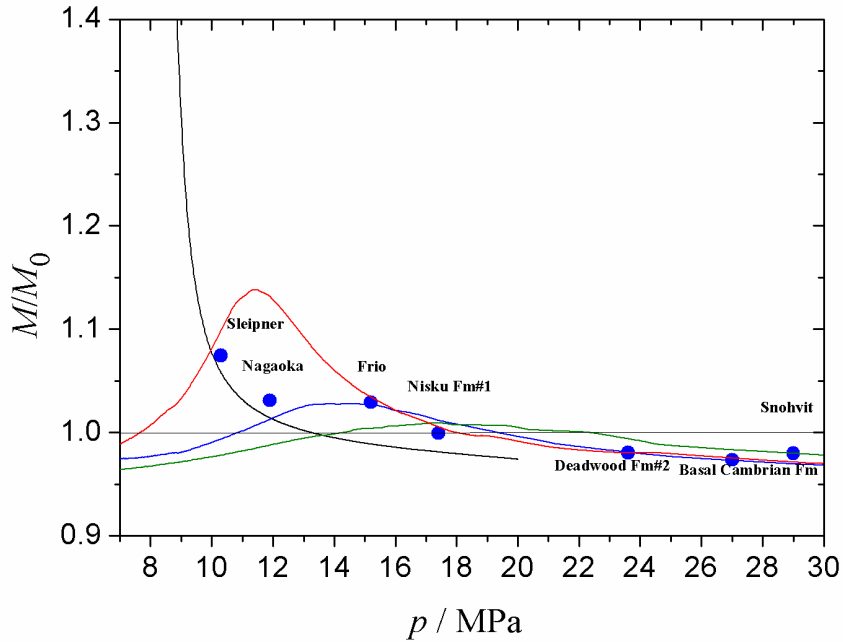
### 5.3.2.5 Capacidad de almacenamiento normalizada, $M/M_0$

La presencia de impurezas en la corriente afecta a la cantidad de fluido que se puede almacenar, debido a los cambios de densidad y viscosidad de las mezclas con respecto al  $\text{CO}_2$  puro. En aquellas mezclas en las que la temperatura crítica de la impureza es más alta que la del  $\text{CO}_2$  (impureza condensable), como es el caso de las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  de este trabajo, la curva de capacidad de almacenamiento normalizada frente a la presión presenta un máximo (Figura 32).<sup>138</sup> Sin embargo, aparece un mínimo en la isoterma cuando las impurezas son gases no condensables.<sup>22,24,128</sup> Como puede observarse en la Figura 32, para una determinada fracción molar del sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ , el valor del máximo disminuye desplazándose a presiones más altas a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado se obtuvo que, a una  $T$  dada, el valor del máximo disminuye y su posición se desplaza a presiones más altas al aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$ . A altas presiones, los valores para  $M/M_0$  fueron inferiores a la unidad para todas las composiciones y temperaturas estudiadas en este trabajo. Para ilustrar las dos últimas observaciones, se incluyen en la Figura 33, a modo de ejemplo, las representaciones de los valores de  $M/M_0$  para las mezclas con  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  y  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ .

La mayor influencia en la capacidad de almacenamiento se encontró en la mezcla más rica en  $\text{SO}_2$  a la temperatura más baja para las que se calculó este parámetro ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  y  $T = 313.15$  K:  $M/M_0 = 3.0$  a  $p = 7.0$  MPa y  $M/M_0 = 0.82$  a  $p = 20.0$  MPa). Sin embargo, para  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  a  $313.15$  K, el máximo de  $M/M_0$  fue  $1.2$  a  $\approx 8.6$  MPa y  $M/M_0 = 1.0$  a  $p = 20.0$  MPa (Figura 33).

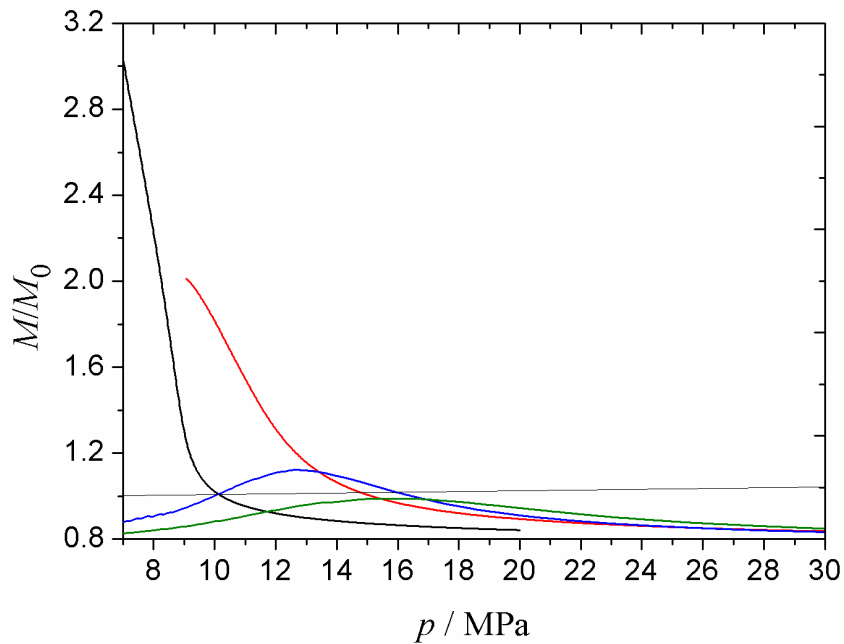
En términos de la cantidad de fluido almacenado, el almacenamiento de  $\text{SO}_2$  coinyectado es favorable en depósitos relativamente poco profundos. Así, para un fluido de  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  con un 4.68% en moles de  $\text{SO}_2$  (Figura 32), los efectos positivos del  $\text{SO}_2$  pueden ser rentables en reservorios con profundidades inferiores a  $\approx 1600$  m y  $T < 353.15$  K. Los almacenamientos de Sleipner, Nagaoka y Frio cumplen esas condiciones, y la masa almacenada se mejora por la presencia de esta proporción de impureza en un 7.5% en el caso de Sleipner y un 3% en los otros dos depósitos. Sin embargo, el efecto del  $\text{SO}_2$  se vuelve negativo a mayores profundidades de inyección y conduce a una reducción de la cantidad de fluido almacenado de hasta un 3%, como es el caso de la formación de Basal Cambrian (Figura 32).

**Figura 32:** Capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$ , para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (rojo),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (azul),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (verde),  $T = 373.15 \text{ K}$ . Símbolos:  $M/M_0$  en las condiciones de los reservorios indicados en la Tabla 1.

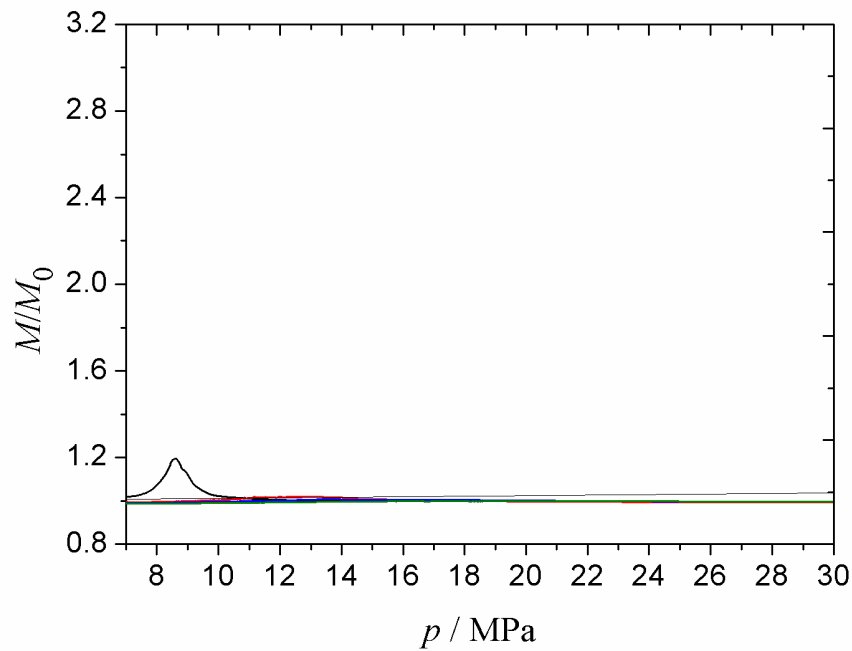


**Figura 33:** Capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$ , para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  a) con  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  y b) con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (rojo),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (azul),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (verde),  $T = 373.15 \text{ K}$ .

a)



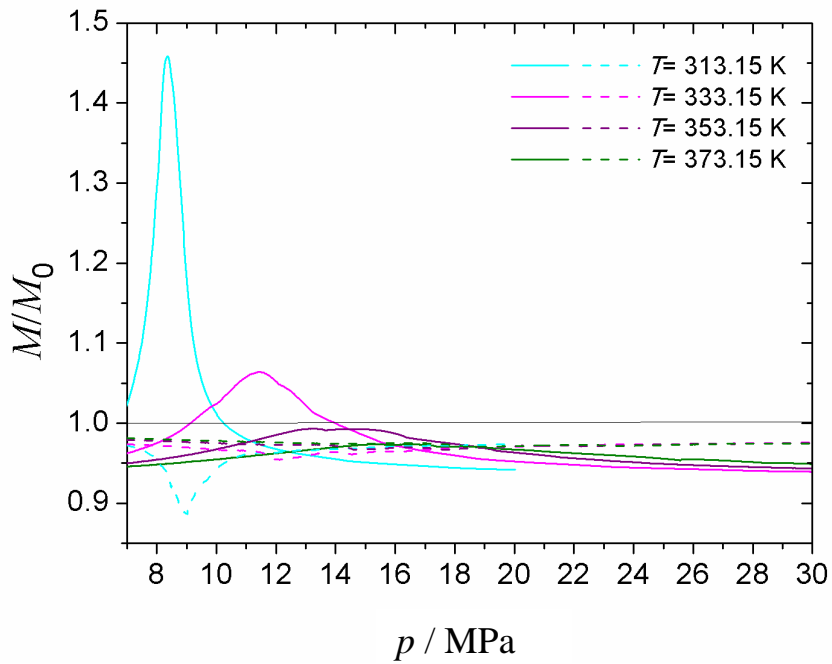
b)



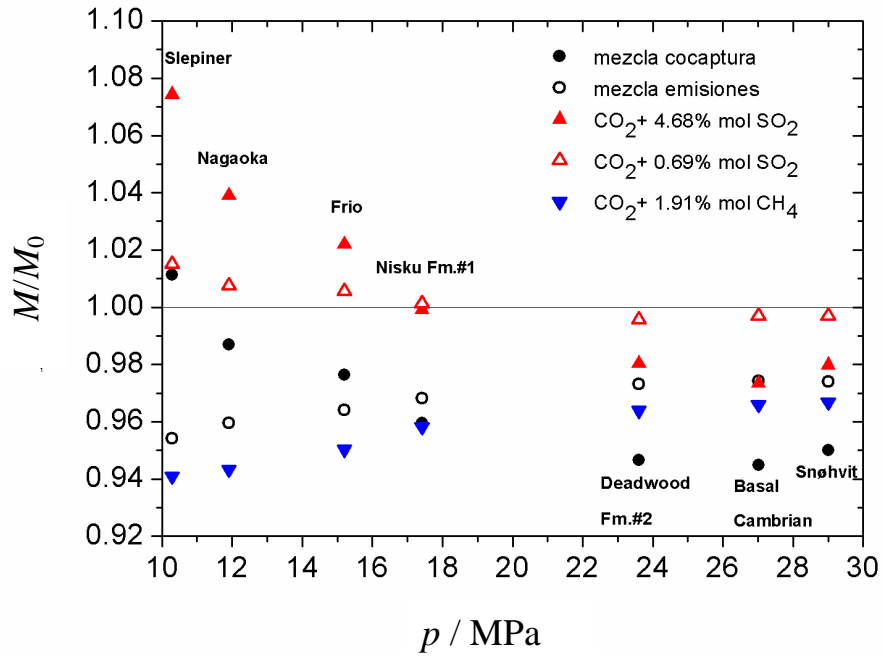
Si se analizan los resultados del sistema ternario  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , se observa que las isothermas para la mezcla de cocaptura (4.72% mol de  $\text{SO}_2$  y 1.85% mol de  $\text{CH}_4$ ) en la Figura 34 muestran máximos, con valores que disminuyen y posiciones que se desplazan a presiones más altas al aumentar la temperatura. Sin embargo, las isothermas para la mezcla de emisiones (0.09% en mol de  $\text{SO}_2$  y 1.54% en mol de  $\text{CH}_4$ ) muestran mínimos con valores crecientes que cambian a presiones más altas cuando  $T$  aumenta. Por lo tanto, el  $\text{SO}_2$  compensa el efecto negativo del  $\text{CH}_4$  en la mezcla de cocaptura, aunque los valores de  $M/M_0 > 1$  se obtienen solo a 313.15 K y  $7 \text{ MPa} < p < 10 \text{ MPa}$  y a 333.15 K y  $9 \text{ MPa} < p < 14 \text{ MPa}$ . Sin embargo, la concentración de  $\text{SO}_2$  en la mezcla de emisiones no compensa completamente el efecto negativo del  $\text{CH}_4$ , por lo que los valores de este parámetro son inferiores a 1 en todo el rango de condiciones estudiadas. A altas presiones, las influencias de  $T$  y  $p$  disminuyen, y la composición de la mezcla de emisiones conduce a valores más altos de  $M$  en comparación con la mezcla de cocaptura.

Con respecto al comportamiento de las mezclas ternarias en los depósitos reales de la Tabla 1, en comparación con las binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  con  $x_{\text{CH}_4} = 0.0191$ ,<sup>22,24,128</sup> (Figura 35), la presencia de 1.91% en mol de  $\text{CH}_4$  conduce a reducciones entre un 3 y 6%. Estas reducciones pueden superarse mediante la inyección conjunta de 4.72% en mol de  $\text{SO}_2$  (mezcla de cocaptura) en Sleipner (1000 m de profundidad) pero no en los otros depósitos. También se ha obtenido que la mezcla de cocaptura es la menos favorable para el almacenamiento en los tres reservorios más profundos.

**Figura 34:** Capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$ , para la mezcla ternaria  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura, (línea continua) y para la mezcla de emisiones (línea discontinua) frente a la presión,  $p$ , a diferentes  $T$ .



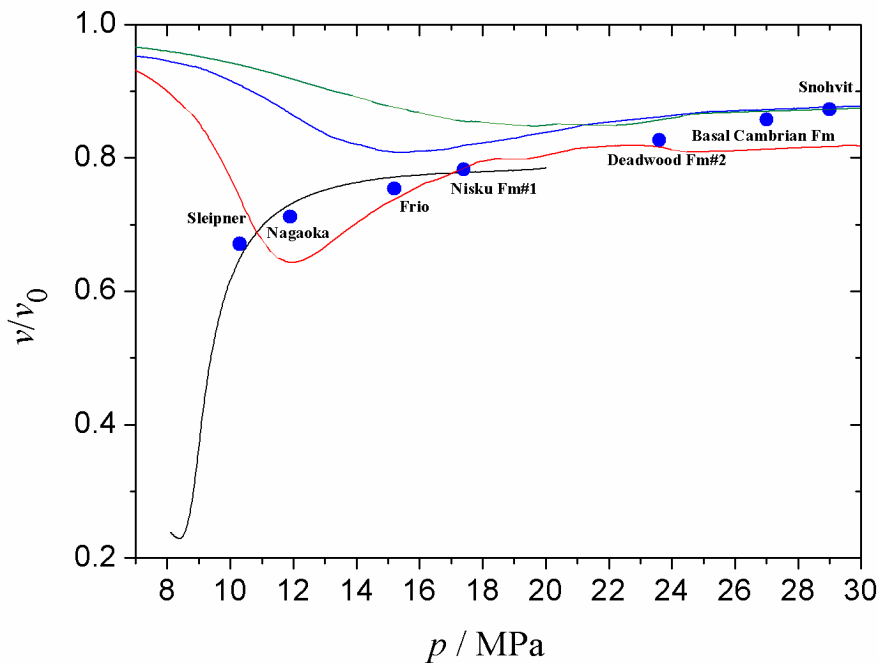
**Figura 35:** Capacidad de almacenamiento normalizada,  $M/M_0$ , para diferentes mezclas en las condiciones de los reservorios presentados en la Tabla 1.



### 5.3.2.6 Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada, $v/v_0$

La Figura 36 muestra los valores para  $v/v_0$  frente a  $p$  a las temperaturas estudiadas en este trabajo para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ). El fluido inyectado en un acuífero salino es empujado hacia arriba con una fuerza de flotabilidad,  $F$ , que se rige por la diferencia entre su densidad y la densidad de la salmuera.  $v/v_0$  es directamente proporcional a  $F/F_0$ ,  $\rho_0/\rho$  y  $\eta_0/\eta$  (Ecuación 36). Las densidades experimentales obtenidas para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  en este trabajo son más altas que las del  $\text{CO}_2$  puro en los rangos de  $T$  y  $p$  estudiados; por lo tanto  $F/F_0 < 1$ , y  $\rho_0/\rho < 1$  en estas condiciones. Aunque los valores calculados de  $\eta_0/\eta$  en este trabajo fueron mayores o menores que la unidad dependiendo de  $T$ ,  $p$  y la composición, se obtuvieron valores de  $v/v_0 < F/F_0$  para todos los casos. Por tanto, se puede deducir que la influencia de la densidad de las mezclas de  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  es predominante en los resultados. Así, un aumento del 9.5% en la densidad debido a la presencia de 4.68% en mol de  $\text{SO}_2$  (a 333.15 K, 14 MPa y  $\rho_{\text{sal}} = 1025 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) provoca una reducción del 16% en la fuerza de flotabilidad y una reducción del 30% en la velocidad de ascenso. Una menor densidad de salmuera da como resultado una mayor reducción en la velocidad de ascenso.

**Figura 36:** Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada,  $v/v_0$ , para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (rojo),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (azul),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (verde),  $T = 373.15 \text{ K}$ ; con  $\rho_{\text{sal}} = 1.025 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Símbolos:  $v/v_0$  en las condiciones de los reservorios indicados en la Tabla 1.



El hecho de que los valores obtenidos para  $v/v_0$ , hayan sido inferiores a la unidad (Figuras 36 y 37) implica que, en las condiciones evaluadas en este trabajo, la presencia de  $\text{SO}_2$  aumenta la interacción fluido-salmuera y la difusión lateral de la pluma, lo que aumenta la cantidad de fluido atrapado. Estos efectos, que mejoran la seguridad del reservorio, son más importantes en formaciones poco profundas, incluso para la mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$  (Figura

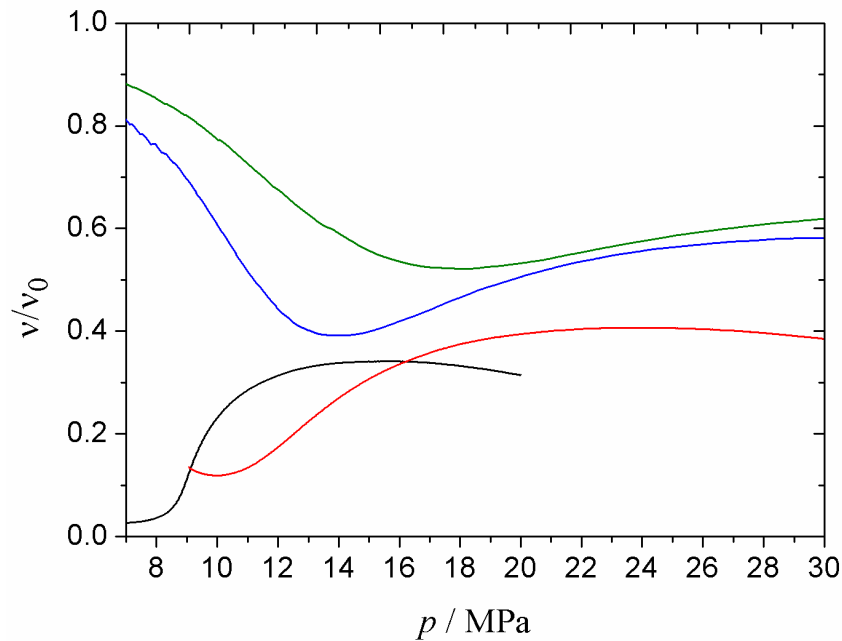
37). Por otro lado, se observa que la influencia de  $T$  es más débil en los depósitos más profundos que en los poco profundos.

Los beneficios en cuanto a la seguridad del almacenamiento debidos a la presencia de  $\text{SO}_2$  como impureza podrían ser aprovechables en los siete yacimientos estudiados. Así, la presencia de 4.68% en mol de  $\text{SO}_2$  reduce la velocidad de ascenso de la pluma desde un 34% en Sleipner a un 11% en Snøhvit y Basal Cambrian Fm, reservorios en los que se observa el menor efecto.

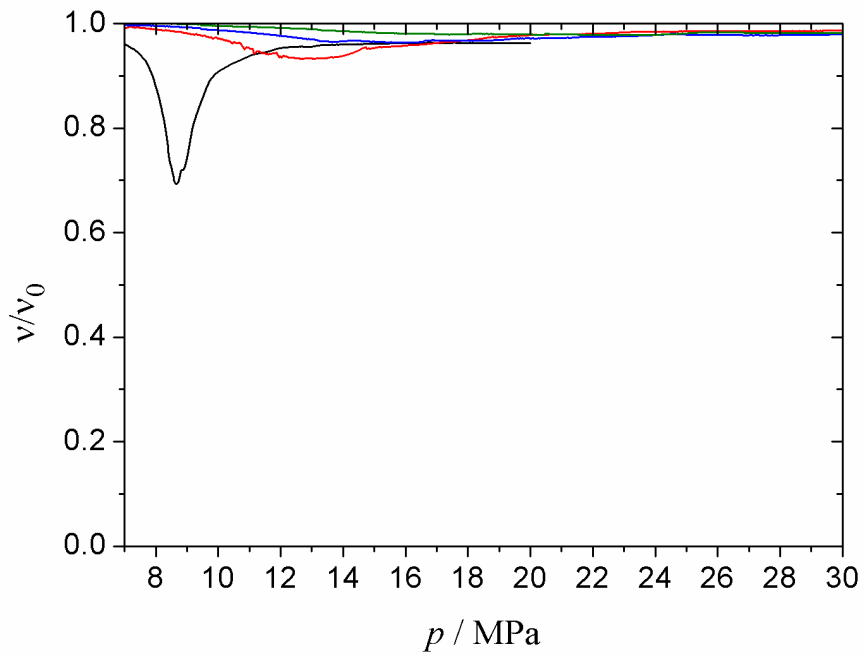
En lo referente al sistema ternario estudiado, se ha obtenido que, para la mezcla de cocaptura el efecto del 4.72% mol de  $\text{SO}_2$  supera el efecto del 1.85% mol de  $\text{CH}_4$ , dando mínimos en las isotermas y valores de  $v < v_0$  (Figura 38). Se favorece, por tanto, el contacto salmuera-fluido en relación con el  $\text{CO}_2$  puro. Sin embargo, para la mezcla de emisiones, un 0.09% mol de  $\text{SO}_2$  no es suficiente para compensar completamente el efecto negativo en este parámetro debido a la presencia de 1.54% en mol de  $\text{CH}_4$ .

**Figura 37:** Velocidad de ascenso de la pluma normalizada en acuíferos salinos,  $v/v_0$ , para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con a)  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  y b)  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (rojo),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (azul),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (verde),  $T = 373.15 \text{ K}$ ; con  $\rho_{\text{sal}} = 1.025 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

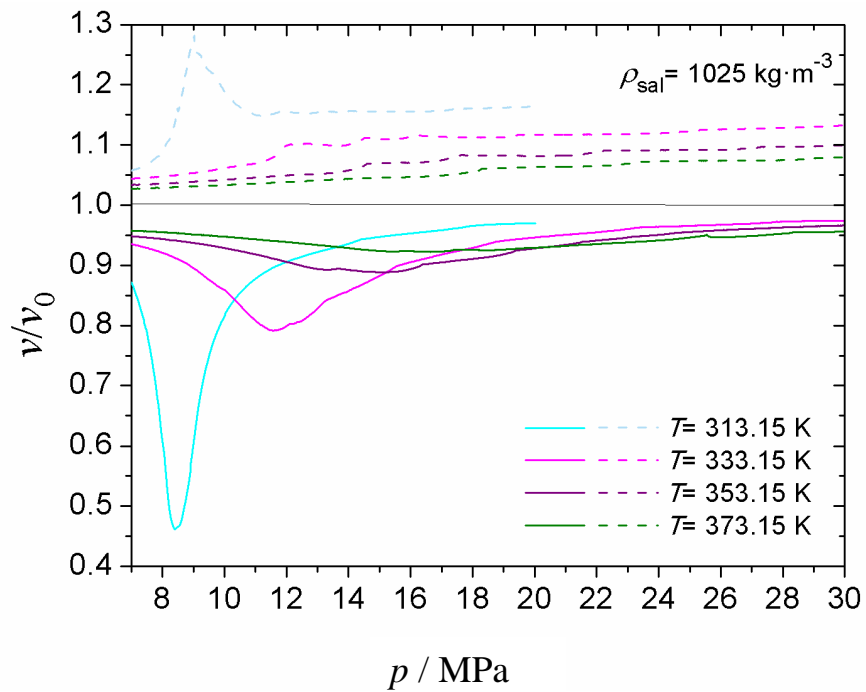
a)



b)



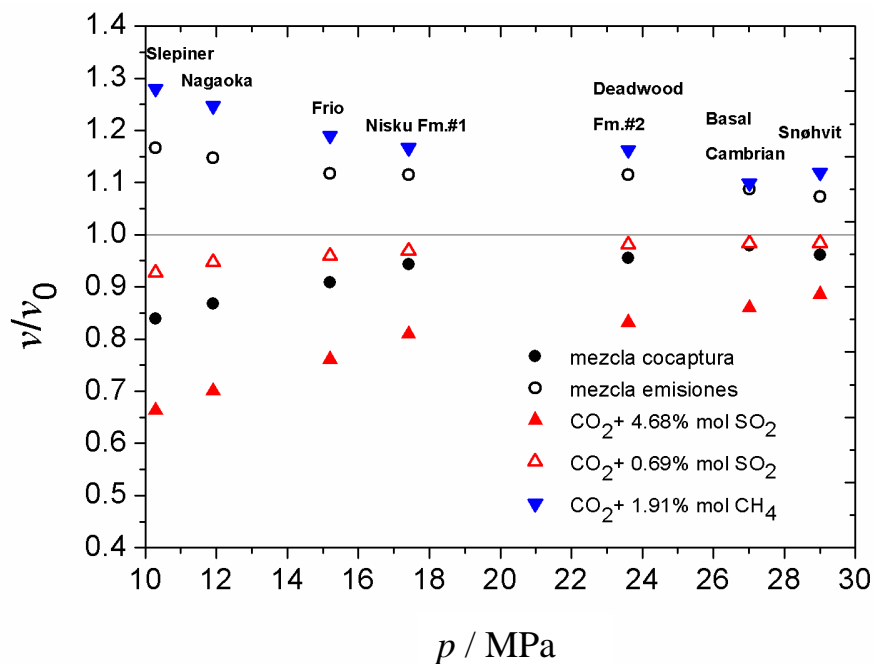
**Figura 38:** Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada,  $v/v_0$ , para la mezcla ternaria  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura (línea continua) y para la mezcla de emisiones (línea discontinua) frente a la presión,  $p$ , a diferentes  $T$ .





En la Figura 39 se representan los valores de  $v/v_0$  para las dos mezclas ternarias y para las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ <sup>22,24,128</sup> con las mismas concentraciones de impurezas que ellas. En las condiciones de los depósitos reales estudiados, la presencia de metano conduce a valores de  $v > v_0$ , a excepción de la mezcla de cocaptura, en la que el efecto de esta impureza se contrarresta y supera con la presencia de  $\text{SO}_2$ . El efecto de las impurezas estudiadas en depósitos poco profundos conduce a diferencias en  $v/v_0$  de hasta el 61%, siendo estas diferencias menos significativas en yacimientos profundos.

**Figura 39:** Velocidad de ascenso de la pluma en acuíferos salinos normalizada,  $v/v_0$ , para diferentes mezclas en las condiciones de los reservorios presentados en la Tabla 1.



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

La presencia de  $\text{SO}_2$  y/o metano en el  $\text{CO}_2$  antropogénico también puede afectar a la etapa de inyección. La determinación de  $\dot{M}/\dot{M}_0$  nos permite evaluar la inyectividad relativa del fluido con respecto al  $\text{CO}_2$  puro, de manera que valores de  $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$  indican que la presencia de impurezas favorece la inyectividad del fluido.

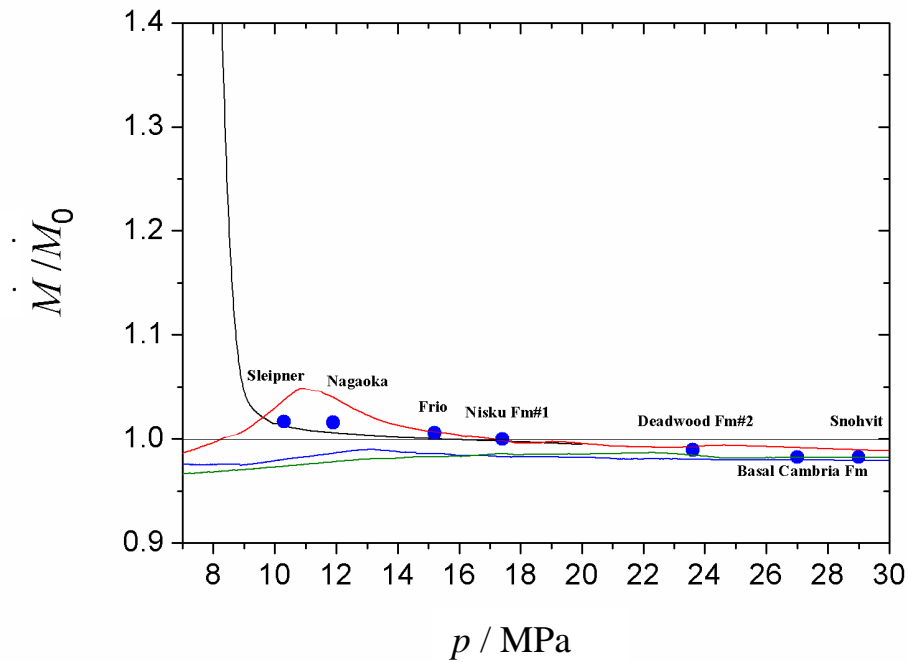
Dado que la presencia de  $\text{SO}_2$  en las mezclas aumenta la densidad del fluido inyectado, el flujo de masa aumentará a una  $T$  y  $p$  dados con respecto al  $\text{CO}_2$  puro. Sin embargo, el  $\text{SO}_2$  también afecta a la viscosidad de la corriente de  $\text{CO}_2$ . Cuando la corriente de  $\text{CO}_2$  impuro es más viscosa que el  $\text{CO}_2$  puro, el flujo de permeación disminuye, disminuyendo así la penetración del fluido en la matriz de la roca. Ambos efectos se encontraron en las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  estudiadas en el rango de presión evaluado, observando una mayor variación de  $\dot{M}/\dot{M}_0$  con  $p$  a presiones de inyección relativamente bajas (Figuras 40 y 41). A presiones de inyección más altas, se

obtuvieron valores muy cercanos a los de  $\dot{M}/\dot{M}_0$ , porque la viscosidad de la mezcla se aproxima a la del  $\text{CO}_2$  puro y  $\eta/\eta_0 \approx 1$ .

Para las composiciones estudiadas del sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  se obtuvo que, en las formaciones más profundas, tanto la disminución de  $\dot{M}/\dot{M}_0$  debida a la presencia de  $\text{SO}_2$  como la influencia de  $T$  se hacen menos importantes a medida que la concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta (Figuras 40 y 41).

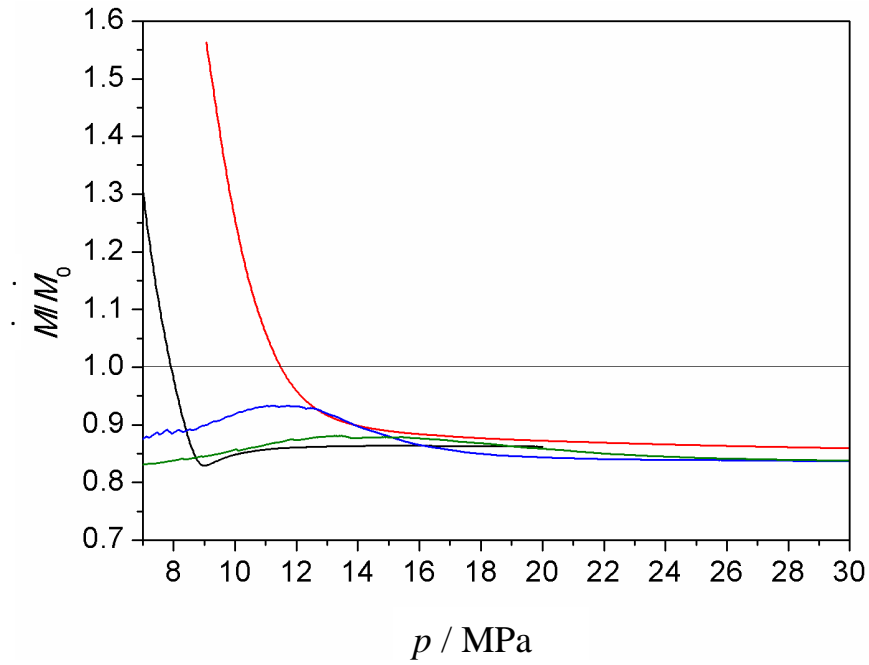
El efecto del 4.68% en mol de  $\text{SO}_2$  en  $\dot{M}/\dot{M}_0$  en los reservorios reales estudiados (Tabla 1) es pequeño (Figura 40): se encuentra una ligera mejora en el flujo de permeación en Sleipner (1.7%), Nagaoka (1.6%) y Frio (0.5%) en relación con el  $\text{CO}_2$  puro y una ligera reducción de hasta 1.8% en los demás acuíferos salinos. En todos los casos, el aumento de la presión hidrostática del pozo de inyección debido a la presencia de  $\text{SO}_2$  conduce a la necesidad de una presión de inyección menor que la necesaria para el  $\text{CO}_2$  puro.

**Figura 40:** Flujo de permeación normalizado,  $\dot{M}/\dot{M}_0$  para una mezcla  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (rojo),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (azul),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (verde),  $T = 373.15 \text{ K}$ . Símbolos:  $\dot{M}/\dot{M}_0$  en las condiciones de los reservorios incluidos en la Tabla 1.

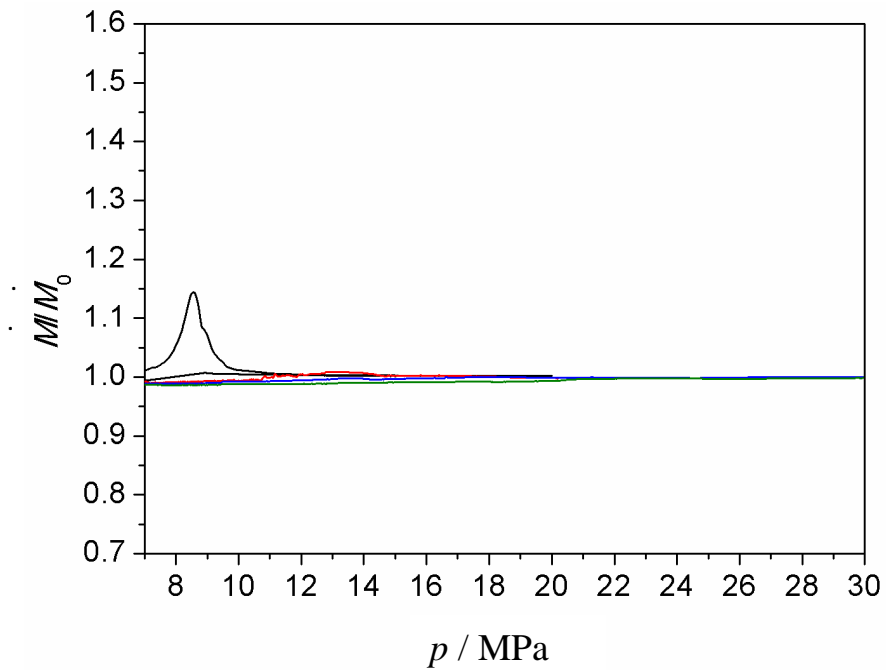


**Figura 41:** Flujo de permeación normalizado ( $\dot{M}/\dot{M}_0$ ) para las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> con a)  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  y b)  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  frente a la presión,  $p$ , a las siguientes temperaturas: (negro),  $T = 313.15$  K; (rojo),  $T = 333.15$  K; (azul),  $T = 353.15$  K; (verde),  $T = 373.15$  K.

a)



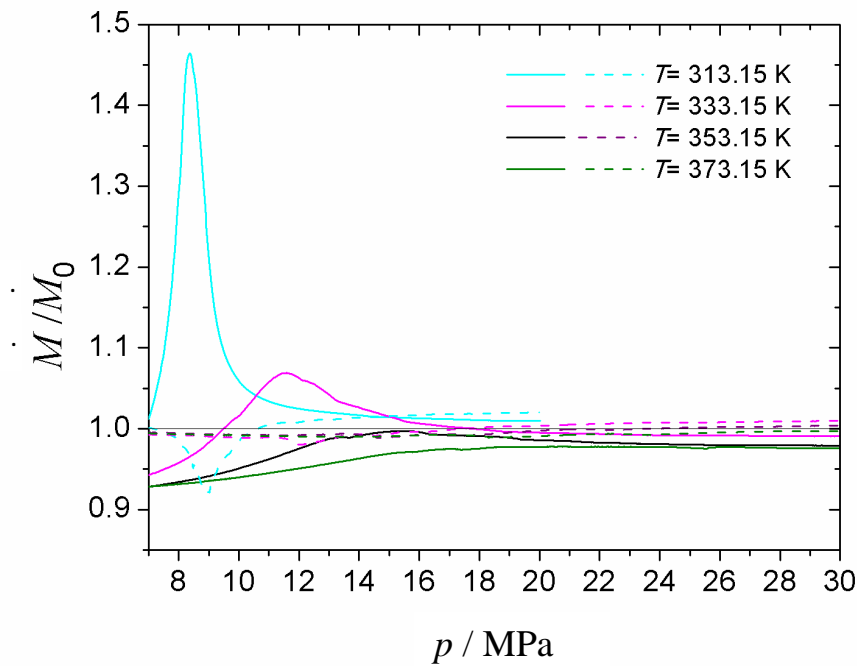
b)



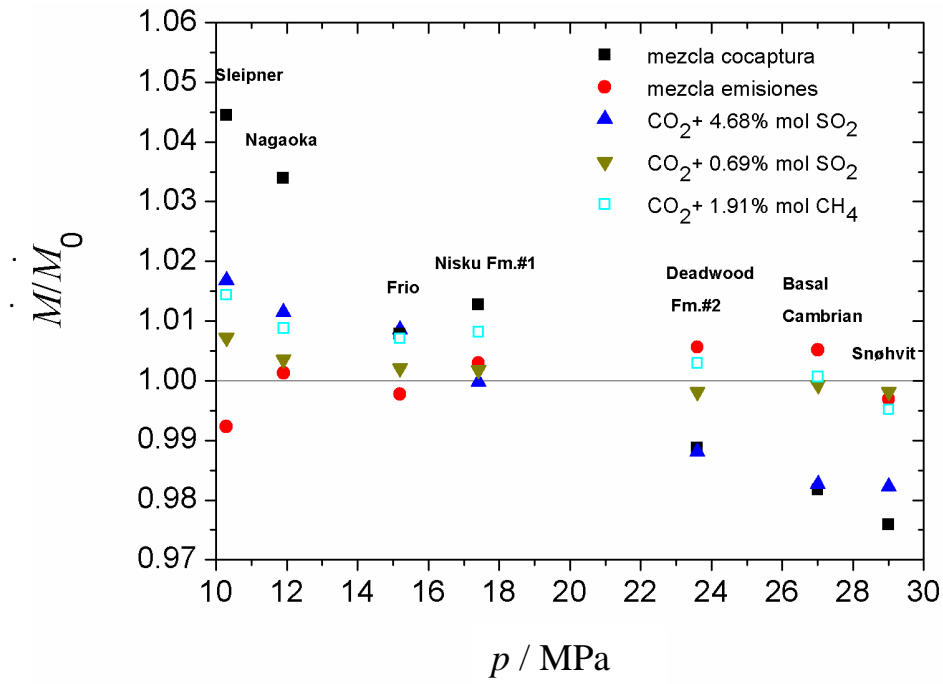
Con respecto al sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , la mayoría de los valores de las isothermas  $\dot{M}/\dot{M}_0 - p$  (Figura 42) son más altos y, por lo tanto mejores, que los de  $M/M_0 - p$  a los mismos valores de  $T$  y  $p$ , lo que significa que la viscosidad de las mezclas ternarias favorece su flujo de permeación en las condiciones estudiadas. Así, la mezcla de cocaptura (4.72% mol de  $\text{SO}_2$  y 1.85% mol de  $\text{CH}_4$ ) muestra valores de  $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$  a temperaturas de 313.15 K y 333.15 K y presiones de  $9 \text{ MPa} \leq p \leq 17 \text{ MPa}$ , mientras que la mezcla de emisiones (0.09% en mol de  $\text{SO}_2$  y 1.54% en mol de  $\text{CH}_4$ ) tiene valores de  $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$  a 313.15 K y  $p > \approx 10.5 \text{ MPa}$  y a  $T = 333.15 \text{ K}$  y  $p \approx 18 \text{ MPa}$  en reservorios más profundos.

En cuanto al comportamiento de las mezclas ternarias y de las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ <sup>22,24,128</sup> con similares concentraciones de impurezas, en los acuíferos salinos reales estudiados (Tabla 1) se observa (Figura 43) que muestran valores de flujo de permeación mejores que los del  $\text{CO}_2$  puro, o aproximadamente iguales, cuando se inyectan en los cuatro depósitos menos profundos. Sin embargo, ninguna de las mezclas es favorable en el depósito más profundo, Snøhvit. En el caso de Deadwood y Basal Cambrian, solo la mezcla de emisiones mejora los valores de flujo de permeación en relación con el  $\text{CO}_2$  puro.

**Figura 42:** Flujo de permeación normalizado ( $\dot{M}/\dot{M}_0$ ) para la mezcla ternaria  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  de cocaptura, (línea continua) y para la mezcla de emisiones (línea discontinua) frente a la presión,  $p$ , a diferentes  $T$ .



**Figura 43:** Flujo de permeación normalizado ( $\dot{M}/\dot{M}_0$ ) para diferentes mezclas en las condiciones de los reservorios presentados en la Tabla 1.











## **6. CONCLUSIONES:**

El objetivo de esta tesis es la evaluación de la viabilidad de la cocaptura  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  para las etapas de transporte y almacenamiento de la tecnología CAC, con o sin presencia de  $\text{CH}_4$ , desde los puntos de vista termodinámico e hidráulico. Para alcanzarlo se plantearon varios objetivos parciales que fueron cumpliéndose de forma progresiva.

Se pusieron a punto dos instalaciones experimentales de alta presión, una para la determinación de densidades y del equilibrio líquido-vapor y otra para la determinación de velocidades del sonido a 5 MHz, recalibrando los instrumentos y componentes que fue necesario en cada caso. Se establecieron procedimientos para la preparación de mezclas de gases comprimidos, como las que se estudian en esta tesis, y para la medida de la velocidad del sonido de esas mezclas en la instalación experimental, diseñada originalmente para su utilización con líquidos.

La incertidumbre estándar combinada en la fracción molar fue 0.0002 para las mezclas binarias  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y para esta última dopada con metanol. Para las mezclas ternarias  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ , dopadas con metanol y sin dopar, se determinaron las incertidumbres estándar combinadas de la fracción molar de cada componente, obteniéndose resultados menores o iguales que 0.0005 para  $\text{CO}_2$ , 0.0003 para  $\text{SO}_2$ , 0.0002 para  $\text{CH}_4$  y 0.0004 para  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Se determinaron experimentalmente 56 isotermas presión-densidad-temperatura-composición, correspondientes a 5 mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y 2 mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  en condiciones que incluyeron las de interés para la tecnología CAC. Las composiciones de las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  fueron de 0.69 a 19.71% en moles de  $\text{SO}_2$ , incluyendo una composición de cocaptura propuesta en la literatura, con  $\approx 5\%$  mol de  $\text{SO}_2$ . Las composiciones de las mezclas ternarias responden a una mezcla propuesta de cocaptura  $\text{CO}_2/\text{SO}_2/\text{CH}_4$  (4.72% mol de  $\text{SO}_2$  y 1.85% mol de  $\text{CH}_4$ ) y una de emisiones (0.09% mol de  $\text{SO}_2$  y 1.54% mol de  $\text{CH}_4$ ), correspondiente a la media de las emisiones de la Unión Europea. Las temperaturas de medida fueron ocho, entre 263.15 y 373.15 K, y las presiones variaron desde la atmosférica hasta 20 MPa para  $263.15 \text{ K} \leq T \leq 313.15 \text{ K}$  y hasta 30 MPa para  $333.15 \text{ K} \leq T \leq 373.15 \text{ K}$ . Estos rangos cubren las condiciones de interés para la tecnología CAC en sus etapas de transporte y almacenamiento y los amplían, para obtener un mejor conocimiento del comportamiento de los sistemas y mejorar el rango de validación de las ecuaciones de estado que se utilizaron. Para todos los resultados experimentales se determinaron sus respectivos valores de incertidumbre estándar combinada cuyo valor promedio para la densidad fue  $0.39 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , que entra dentro de los encontrados en la literatura para instalaciones similares.

La densidad de todas las mezclas aumenta al aumentar la presión y al disminuir la temperatura. Se obtuvo que la presencia de  $\text{SO}_2$ , impureza condensable, hace aumentar la densidad de la mezcla respecto a la del  $\text{CO}_2$  puro, tanto más cuanto mayor es su concentración. El metano, en cambio, impureza no condensable, la disminuye. En las mezclas ternarias ambos efectos compiten, obteniéndose que, en la mezcla de cocaptura, predomina el efecto del  $\text{SO}_2$  (4.72% mol) y la densidad es mayor que la del  $\text{CO}_2$  puro. En la mezcla de emisiones predomina el  $\text{CH}_4$ , y la densidad es menor.

A partir de los datos de densidad se obtuvieron las presiones de burbuja y de rocío y las densidades de las fases líquida y vapor en el equilibrio para las mezclas que resultaron ser subcríticas en las condiciones estudiadas (31 isothermas subcríticas). Los valores promedios de las incertidumbres estándar combinadas fueron:  $u(p_r, p_b) = 0.018$  MPa,  $u(\rho_L, \rho_V) = 0.98$  kg·m<sup>-3</sup>.

La presencia de SO<sub>2</sub> en las mezclas binarias disminuye  $p_b$ ,  $p_r$  y  $\rho_V$  con respecto a  $p_{sat}$  y  $\rho_V$  del CO<sub>2</sub> puro, respectivamente, mientras que aumenta  $\rho_L$ , siendo mayor el efecto al aumentar la proporción de SO<sub>2</sub> en las mezclas. En el caso de la mezcla ternaria de cocaptura, a diferencia de la mezcla de emisiones,  $p_r$  y  $\rho_V$  son menores que para el CO<sub>2</sub> puro, superando, por tanto, la presencia de 4.72% mol de SO<sub>2</sub> el efecto del 1.85% mol del CH<sub>4</sub> en estas propiedades (esta última impureza provoca el aumento de  $p_r$  y  $\rho_V$  de las mezclas en las que se encuentra presente respecto al CO<sub>2</sub> puro). Con respecto a  $p_b$ , tanto la mezcla de cocaptura a 263.15 K y 273.15 K como la de emisiones, a todas las  $T$  subcríticas, presentan valores mayores que  $p_{sat}$  del CO<sub>2</sub> puro, siendo la  $p_b$  de la mezcla de cocaptura a 293.15 K igual que  $p_{sat}$  del CO<sub>2</sub> puro. La  $\rho_L$  en el ELV es mayor en la mezcla de cocaptura que en el CO<sub>2</sub> puro en las temperaturas subcríticas estudiadas, mientras que la mezcla de emisiones presenta valores menores que el CO<sub>2</sub> puro para esta propiedad.

Al intentar medir las velocidades del sonido se detectó que tanto el CO<sub>2</sub> puro como la mayoría de las mezclas ricas en CO<sub>2</sub> de interés para esta tesis eran opacas al sonido a 5 MHz, debido a la elevada absorción sónica del CO<sub>2</sub> a esta frecuencia. Para solucionar este problema se desarrolló un procedimiento experimental de medida consistente en el dopaje de las mezclas bajo estudio con pequeñas cantidades de metanol. Se demostró que, con cantidades de  $\approx 0.8\%$  mol de CH<sub>3</sub>OH, el efecto del dopaje en los sistemas objeto de esta tesis era pequeño en cuanto a los resultados experimentales (0.17%) y despreciable para la modelización, y que permitía realizar las medidas en rangos aceptables de presión. En el curso de este estudio, se determinó, por extrapolación a partir de las medidas de velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, la velocidad del sonido en CO<sub>2</sub> puro, obteniéndose una diferencia de  $\approx 0.4\%$  con la literatura. Asimismo, se elaboró el procedimiento para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada de los valores de velocidad del sonido determinados en la instalación experimental.

El procedimiento de dopaje se utilizó, cuando fue necesario, para la determinación de 56 isothermas presión-velocidad del sonido-temperatura-composición para las mezclas CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, con las mismas composiciones (dentro de la incertidumbre experimental) y a las mismas temperaturas nominales que las densidades, y para presiones hasta 190 MPa. Para cada sistema, se verificó la idoneidad del procedimiento de dopaje, lo que, unido a su desarrollo previo y a la determinación de las incertidumbres experimentales para  $c$ , supuso la medida de 68 isothermas adicionales. El valor promedio de la incertidumbre estándar combinada en la velocidad del sonido fue  $5.9 \cdot 10^{-4} \cdot c$ , igual o mejor que los encontrados en la literatura para sistemas e instalaciones similares.

La velocidad del sonido aumenta en todas las mezclas estudiadas al aumentar la presión y disminuir la temperatura. La presencia de SO<sub>2</sub> hace aumentar  $c$  respecto a la del CO<sub>2</sub> puro, tanto más cuanto mayor es su concentración. En las mezclas ternarias,  $c$  es mayor en la mezcla de cocaptura, con mayor cantidad de SO<sub>2</sub>, que en la de emisiones.

A pesar del dopaje con metanol no se obtuvieron medidas experimentales de velocidades del sonido hasta presiones lo suficientemente bajas como para cubrir todo el rango de aplicación de las etapas de transporte y almacenamiento de la tecnología CAC. Para solventar este problema se ajustaron los datos de cada isoterma mediante polinomios específicos, que permitieron extrapolar los valores de  $c$  hasta presiones más bajas. Las extrapolaciones fueron validadas mediante la versión extendida de la EOS-CG, que fue la ecuación de estado que proporcionó mejores resultados para las velocidades del sonido de entre las utilizadas en este trabajo.

A partir de los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido y de los extrapolados de  $c$  se obtuvieron valores del coeficiente de Joule-Thomson para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  desde 273.15 K a 373.15 K y presiones desde 6 a 30 MPa. La presencia de  $\text{SO}_2$  reduce el valor de  $\mu_{JT}$  y, por tanto, el enfriamiento en la expansión de las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  con respecto al  $\text{CO}_2$  puro, en las condiciones  $T$  y  $p$  evaluadas, coincidentes con las habituales en CAC. Por otro lado, se obtuvo que la presión de inversión disminuye al aumentar la concentración de  $\text{SO}_2$  en las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  estudiadas.

Los resultados experimentales fueron utilizados para evaluar la capacidad predictiva de varias ecuaciones de estado en los rangos de esta tesis. En el desarrollo del procedimiento de dopaje con metanol para las medidas de velocidades del sonido se utilizaron un modelo basado en la EoS GERG-2008, tal y como está implementado en el software REFPROP 9.1, y la EoS PC-SAFT. Para los sistemas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  se empleó una versión extendida de la EOS-CG, que incluye al  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , y la EoS PC-SAFT. Las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  dopadas con metanol se modelizaron como mezclas pseudobinarias y pseudoternarias, respectivamente, en las que se obviaba la presencia del dopante y su fracción molar se sumaba a la de  $\text{CO}_2$ . De los resultados obtenidos se concluyó que las EoS utilizadas predicen adecuadamente el comportamiento de los sistemas en las condiciones estudiadas, siendo la versión extendida de la EOS-CG la que mejor reproduce los valores experimentales tanto de la densidad como de la velocidad del sonido. En cuanto a las propiedades del equilibrio líquido-vapor, EOS-CG se muestra superior a PC-SAFT para las mezclas ternarias estudiadas (excepto en la presión de burbuja, para la que PC-SAFT es ligeramente mejor); para las mezclas binarias, PC-SAFT dio resultados ligeramente superiores a los de EOS-CG. Las desviaciones promedio obtenidas entre los valores calculados con las EoS y los experimentales de esta tesis son:

- Modelo basado en la EoS GERG-2008:

$$\overline{\text{MRD}}_c < 5\%$$

- Versión extendida de la EOS-CG:

$$\overline{\text{MRD}}_\rho < 1.2\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_c < 0.4\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{p_r} \leq 3\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{p_b} \leq 3.2\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{\rho_L} \leq 1.7\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{\rho_V} < 4\%$$

- EoS PC-SAFT:

$$\overline{\text{MRD}}_{\rho} < 1.9\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_c < 4.5\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{p_r} \leq 3.3\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{p_b} \leq 3\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{\rho_L} \leq 1.3\%$$

$$\overline{\text{MRD}}_{\rho_V} < 5.2\%$$

De los valores de las desviaciones se concluye que es la versión extendida de la EOS-CG la EoS que mejores resultados da para la predicción de las propiedades experimentales de esta tesis en los sistemas a los que se aplica:  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$ .

A partir de los datos experimentales de densidad y ELV obtenidos en esta tesis para las mezclas bajo estudio y de otros obtenidos de la bibliografía o calculados, se determinaron varios parámetros operacionales y de diseño para las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CAC. Los parámetros de transporte fueron: presión operacional mínima, caídas de presión y densidad a lo largo de la tubería, diámetro interno de la tubería, distancia máxima de represurización (distancia máxima entre compresores) y potencia de los compresores. Los relativos a la inyección y almacenamiento: capacidad de almacenamiento de los reservorios, velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos y flujo de permeación. Los resultados se compararon con los obtenidos para el  $\text{CO}_2$  puro y, en el caso de las mezclas ternarias, con los de las mezclas binarias cuyos contenidos en impurezas coinciden con los de las ternarias. En el caso de la inyección y almacenamiento, los parámetros se calcularon, además, para siete reservorios reales.

Se encontró que la presencia de  $\text{SO}_2$  favorece casi todos los aspectos estudiados de la etapa de transporte en comparación con el  $\text{CO}_2$  puro, a todas las composiciones, temperaturas y presiones estudiadas: se reduce la presión operacional mínima, la presión y la densidad del fluido caen más lentamente a lo largo de la tubería y el diámetro de tubería necesario para transportar un flujo de masa dado es menor. En las mezclas ternarias compiten los efectos opuestos del  $\text{SO}_2$  (positivo) y del  $\text{CH}_4$  (negativo): en la de cocaptura prevalece la mayor proporción de  $\text{SO}_2$ , y el resultado es favorable para todos los parámetros indicados; en la mezcla de emisiones en cambio, el efecto negativo del  $\text{CH}_4$  es superior.

Se contemplaron dos escenarios de represurización para estudiar la distancia máxima entre compresores y la potencia necesaria para la recompresión: escenario A, represurizar cuando la densidad del fluido transportado cae hasta  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (manteniendo siempre un margen de seguridad de 1 MPa por encima de la presión de burbuja del fluido), y escenario B, represurizar cuando la presión cae hasta 8.5 MPa.

En las mezclas  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  la distancia máxima entre compresores es mayor que para el  $\text{CO}_2$  puro a todas las temperaturas y composiciones en los dos escenarios. La potencia de recompresión es siempre menor que para el  $\text{CO}_2$  puro en el escenario B, mientras que en el escenario A es menor que para el  $\text{CO}_2$  puro hasta 293.15 K, pero mayor a 304.21 K.

En cuanto a las mezclas ternarias, donde compiten dos impurezas de efectos contrapuestos, en el escenario B la mezcla de cocaptura presenta distancias de recompresión mayores y

potencias menores que el CO<sub>2</sub> puro, pero el resultado para la mezcla de emisiones es el opuesto para ambos parámetros. En el escenario A la situación es más compleja, debido a las formas de las curvas  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  y al margen de seguridad de 1 MPa que se ha establecido. Así, la mezcla de emisiones presenta una distancia de recompresión menor que el CO<sub>2</sub> puro a todas las temperaturas, mientras que la de cocaptura la presenta menor a 263.15 y 273.15 K, pero mayor a 293.15 y 304.21 K. La potencia de compresión necesaria para la mezcla de cocaptura es menor que para el CO<sub>2</sub> puro a 263.15, 273.15 y 293.15 K, pero mayor a 304.21 K; la de la mezcla de emisiones es mayor a 263.15 y 273.15 K, pero menor a 293.15 y 304.21 K.

La elección de uno u otro escenario de recompresión, o de otro alternativo, dependerá de los rangos concretos de composición, presión y temperatura de la mezcla, así como de la distancia a recorrer.

Con respecto a la influencia de la presencia de SO<sub>2</sub> en las etapas de inyección y almacenamiento, se encuentran efectos positivos de esta impureza tanto en lo que concierne a la cantidad de fluido almacenado, aumentándola a  $T$  y  $p$  correspondientes a almacenamientos superficiales, como en la velocidad ascensional de la pluma tras la inyección en acuíferos salinos, disminuyéndola en todos los rangos estudiados. La disminución de la velocidad ascensional de la pluma conlleva un incremento en las interacciones que mejora la retención del fluido reduciendo el riesgo de fuga. El flujo de permeación se ve modificado ligeramente, siendo el efecto del SO<sub>2</sub> positivo o negativo en función de las condiciones del reservorio y de la composición de la mezcla binaria. Además, dada la naturaleza de la impureza, su presencia conlleva la reducción de la presión de inyección necesaria con respecto al CO<sub>2</sub> puro.

La presencia de  $\approx$  5% mol de SO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> que modeliza la cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> tiene efectos positivos en la mayoría de los parámetros de estas etapas de la tecnología. Así, aumenta la cantidad de fluido almacenado y su permeación en la roca con respecto al CO<sub>2</sub> puro en los reservorios más superficiales: Sleipner, Nagaoka y Frio, si bien los decrece en Deadwood, Basal Cambrian y Snøhvit. Además, esta cantidad de SO<sub>2</sub> disminuye la velocidad ascensional de la pluma en los siete reservorios reales estudiados, mejorando, por tanto, en todos ellos la seguridad tras la inyección con respecto al CO<sub>2</sub> puro.

La presencia de  $\approx$  5% mol de SO<sub>2</sub> en la mezcla ternaria CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> de cocaptura supera los efectos negativos del metano en gran parte de las condiciones en las que se evaluaron los parámetros de inyección y almacenamiento. Es el caso de la velocidad ascensional en los siete acuíferos salinos evaluados y la capacidad de almacenamiento normalizada en Sleipner, reservorio más superficial estudiado. Con respecto al flujo de permeación normalizado en la inyección, tanto la mezcla de cocaptura como la de emisiones presentan valores prácticamente iguales a la unidad o ligeramente mayores en los reservorios superficiales: Sleipner, Nagaoka, Frio y Nisku, mientras que en el resto de los acuíferos se comporta mejor la mezcla de emisiones que la de cocaptura.

De todo lo anterior se puede concluir que la presencia de  $\approx$  5% mol de SO<sub>2</sub> en el fluido inyectado, correspondiente a un proceso de cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, es beneficiosa en la mayor parte de los aspectos tratados de la tecnología CAC. Asimismo, que el efecto de SO<sub>2</sub> en la mezcla de cocaptura CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> supera el efecto negativo del metano en la mayor parte de

los parámetros técnicos considerados. El co-transporte, co-inyección y co-almacenamiento  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ , con o sin presencia de  $\text{CH}_4$ , evitaría las emisiones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , y  $\text{CH}_4$  (en su caso), a la atmósfera y reduciría los costes de purificación del fluido manejado en la tecnología CAC. Esta tesis aborda los aspectos termodinámicos e hidráulicos de los procesos de cocaptura  $\text{CO}_2$ /impureza. Otros factores no tratados como los efectos químicos de las impurezas, los de seguridad y medioambientales, deben tenerse en cuenta para elaborar conclusiones globales tanto sobre los requisitos de calidad del  $\text{CO}_2$  antropogénico para el diseño y la operación seguros de la tecnología CAC, como sobre la viabilidad de la cocaptura  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  con o sin presencia de  $\text{CH}_4$ .

A faint watermark of a university seal is visible in the background, featuring a central figure holding a book and a staff, surrounded by Latin text including "AVGVSTVS" and "STV".

# **Bibliografía**





- 
- <sup>1</sup> <https://www.pinterest.es/pin/562387072199273705/> (visitada 29/01/2020).
- <sup>2</sup> <https://www.businessinsider.es/cop25-resumen-conclusiones-cumbre-clima-2019-video-548085> visitada 29/01/2020.
- <sup>3</sup> Transporte de CO<sub>2</sub>: estado del arte, alternativas y retos. PTECO<sub>2</sub>, abril (2013).
- <sup>4</sup> Captura de CO<sub>2</sub>: tecnologías para una captación a gran escala. PTECO<sub>2</sub>, junio (2014).
- <sup>5</sup> <https://www.tiempo.com/ram/443011/almacenar-co2/> (visitada 29/01/2020).
- <sup>6</sup> [http://www.pteco2.es/publicacion.asp?id\\_cat=15&pub=9](http://www.pteco2.es/publicacion.asp?id_cat=15&pub=9)
- <sup>7</sup> Global CCS Institute 2018
- <sup>8</sup> Global CCS Institute 2012.
- <sup>9</sup> Global CCS Institute 2013.
- <sup>10</sup> <https://www.ipcc.ch/spanish/> (visitado 29/01/2020).
- <sup>11</sup> <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/ar4-wg1-ts-sp.pdf>
- <sup>12</sup> Oliver J.G.J., Janssens-Maenhout, G., Muntean, M., Peters J.A.H.W. Trends in global CO<sub>2</sub> emissions, 2013 Report. The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Ispra: Joint Research Centre (2013).
- <sup>13</sup> Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., Mcllvried H., Srivastava R. D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology. The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2, (2008) 9-20.
- <sup>14</sup> Florin N., Fenel P. Review of Advanced Carbon Capture Technologies; Grantham Institute for Climate Change. (2010).
- <sup>15</sup> Olajire A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end of-pipe applications- A review. *Energy*, 35 (2010) 2610.
- <sup>16</sup> Bandyopadhyay A. Amine versus ammonia absorption of CO<sub>2</sub> as a measure of reducing GHG emission: A critical analysis. *Clean Technol. Environ. Policy*, 13 (2011) 269.
- <sup>17</sup> Bandyopadhyay A., Biswas M. N. CO<sub>2</sub> capture in a spray column using a critical flow atomizer. *Sep. Purif. Technol.*, 94 (2012) 104-114.
- <sup>18</sup> Anheden M., Andersson A., Bernstone C., Eriksson S., Yan J., Liljemark S., Wall C. CO<sub>2</sub> quality requirement for a system with CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. GHGT-7, Vancouver, (2004).
- <sup>19</sup> Li H., Yan J., Yan J., Anheden M. Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO<sub>2</sub> capture and storage system. *Appl. Energy*, 86 (2) (2009) 202-213.
- <sup>20</sup> ElementEnergy, (2010). CO<sub>2</sub> pipeline infrastructure: an analysis of global challenges and opportunities. In Final Report for IEA Greenhouse Gas Programme, 1-134. EON UK (2011) Kingsnorth Carbon Capture & Storage Project. Post-FEED Project Cost.
- <sup>21</sup> Li H., Jakobsen J.P., Wilhelmsen Ø, Yan J. PVTxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: review of available experimental data and theoretical models. *Appl. Energy*, 88(11) (2011) 3567-79.
- <sup>22</sup> Blanco S.T., Rivas C., Fernández J., Artal M., Velasco I. Influence of methane in CO<sub>2</sub> transport and storage for CCS technology. *Environ Sci Technol*, 46 (2012) 13016-23.
- <sup>23</sup> Knoope M., Ramírez A., Faaij A. A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO<sub>2</sub> pipeline transport. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 16 (2013) 241-270.
- <sup>24</sup> Rivas C., Blanco S.T., Fernández J., Artal M., Velasco I. Influence of methane and carbon monoxide in the volumetric behavior of the anthropogenic CO<sub>2</sub>: Experimental data and modelling in the critical region. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 18 (2013) 264-276.
- <sup>25</sup> Lebedev M., Bilenko O., Mikhaltsevitch V., Pervukhina M., Furevich B. Laboratory measurements of ultrasonic velocities in CO<sub>2</sub> saturated brines. *Energy Proc.*, 63 (2014) 4273-4280.
- <sup>26</sup> Siggins A.F., Lwin M., Wisman P. Laboratory calibration of the seismoacoustic response of CO<sub>2</sub> saturated sandstones. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 4 (2010) 920-927.
- <sup>27</sup> Elmabrouk S.K., Bader H.E., Mahmud W.M. An overview of power plant CCS and CO<sub>2</sub>-EOR projects. Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management. Rabat, Morocco, (2017).
- <sup>28</sup> Almacenamiento de CO<sub>2</sub>: tecnologías, oportunidades y expectativas. PTECO<sub>2</sub>, enero (2012).
- <sup>29</sup> Gil L., Blanco S. T., Rivas C., Laga E., Fernández J., Artal M., Velasco I. Experimental determination of the critical loci for {n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> or CO<sub>2</sub>+alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behaviour using PC-SAFT EoS. *J. of Supercritical Fluids*, 71 (2012) 26-44.

- <sup>30</sup> Bachu S. Drainage and imbibition CO<sub>2</sub>/brine relative permeability curves at in situ conditions for sandstone formations in western Canada. *Energy Proc*, 37 (2013) 4428-4436.
- <sup>31</sup> Li H., Yan J. Impacts of equations of state (EOS) and impurities on the volume calculation of CO<sub>2</sub> mixtures in the applications of CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) processes. *Appl. Energy*, 86 (2009) 2760-2770.
- <sup>32</sup> Kunz, O. y 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*, 57 (2012) 3032-3091.
- <sup>33</sup> Gernet J., Span R. EOS-CG: A helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. *J. Chem Thermodyn*, 93 (2016) 274-93.
- <sup>34</sup> Gross J., Sadowski G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (4) (2001) 1244-1260.
- <sup>35</sup> Mazzocoli M., Bosio B., Arato E. Analysis and comparison of equations of state with *P-d-T* experimental data for CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-mixture pipeline transport. *Energy Procedia*, 23 (2012) 274.
- <sup>36</sup> Wilhekmsen Ø., Skaugen G., Jørstad O., Li H. Evaluation of Spung and other equations of state for use in carbón capture and storage modelling. *Energy Procedia*, 23 (2012) 236-245.
- <sup>37</sup> Lovset, S. W., Skaugen G., Stang H. G. J., Jakobsen J. P., Wilhekmsen Ø., Span R., Wegge R. CO<sub>2</sub> Mix Project: Experimental determination of thermo-physical prop O<sub>2</sub>-rich mixtures. *Energy Procedia*, 37 (2013) 2888-2896.
- <sup>38</sup> Boot-Handford M.E., Abanades J.C., Anthony E.J., Blunt M.J., Brandani S., MacDowell N., Fernández J.R., Ferrari M.C., Gross R., Hallett J.P., Haszeldine R.S., Heptonstall P., Lyngfelt A., Makuch Z., Mangano E., Porter R.T.J., Pourkashanian M., Rochelle G.T., Shah N., Yao J.G., Fennell P.S. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 130-189.
- <sup>39</sup> Dykhno, L., (2011). Quest CCS Project: Quest pipelines flow and flow assurance design and operability report. 07-2-LA- 5507- 0003
- <sup>40</sup> Esteban, A., Hernández, V., Lunsfor, K. (2000). Exploit the benefits of methanol. In: Proceedings of 79th GPA Annual Convention, Atlanta, USA.
- <sup>41</sup> Feng, Y., Hu, S., Liu, X., Luo, G., Zhu, G. Prevention and disposal technologies of gas hydrates in high-sulfur gas reservoirs containing CO<sub>2</sub>. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 19 (2014) 344–349.
- <sup>42</sup> Kemper, J., Sutherland, L., Watt, J., Santos, S. Evaluation and analysis of the performance of dehydration units for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Proc.*, 63 (2014) 7568–7584.
- <sup>43</sup> Kerestecioglu, U., Haberle, T., (2010). Rectisol® Wash Units. Acid gas removal for polygeneration concepts downstream gasification. In: GTC Conference, Washington DC, USA.
- <sup>44</sup> McIntyre, G., Hlavinka, M., Hernandez, V. (2004). Hydrate inhibition with methanol—a review and new concerns over experimental data presentation. In: Proceedings of 83<sup>rd</sup> GPA Annual Convention, New Orleans, USA.
- <sup>45</sup> Perry, M., Eliason, D., (2004). CO<sub>2</sub> recovery and sequestration at Dakota Gasification Company Inc., Technical Report. Gasification Technology Conference [http:// gasification.org](http://gasification.org).
- <sup>46</sup> Peterhead CCS Project, (2015). Well operation guidelines. Doc. No. PCCS-05-PT-ZR-7180- 00003. Shell U.K. Limited.
- <sup>47</sup> Weiss, M.M., Schriebl, A., (2010). Rectisol and oxyclus: mature processes still going strong. In: Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Gasification Conference, Amsterdam, The Netherlands.
- <sup>48</sup> Carter, L. D. Int. Capture and Storage of CO<sub>2</sub> with Other Air Pollutant. CCC/162. Energy Agency Coal Res., (2010).
- <sup>49</sup> Bacon, D. H., Sass B. M., Bhargava M., Sminchak J., Gupta N. Reactive Transport Modeling of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> Injection into Deep Saline Formations and Their Effect on the Hydraulic Properties of Host Rocks. *Energy Procedia*, 1 (2009) 3283.
- <sup>50</sup> Sass, B. M., Farzan H., Prabhakar R., Gerst J. Considerations for Treating Impurities in Oxy-combustion Flue Gas Prior to Sequestration. *Energy procedia*, 1 (2009) 535.
- <sup>51</sup> Corvisier J., Bonvalot A. F., Lagneau V., Chiquet S. R., Sterpenich J., Pironon J. Impact of co-injected gases on CO<sub>2</sub> storage sites: geochemical modeling of experimental results. *Energy Procedia*, 37 (2013) 3699.
- <sup>52</sup> Dugstad A., Halseid M., Morland B. Effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on corrosion and solid formation in dense phase CO<sub>2</sub> pipelines. *Energy Procedia*, 37 (2013) 2877.
- <sup>53</sup> [https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-08/documents/2015\\_full\\_report\\_0.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-08/documents/2015_full_report_0.pdf) (visitada el 23/07/2019).

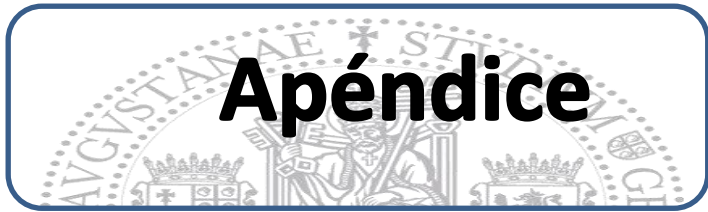
- 
- <sup>54</sup> Ellis B., Beckingham L. E., Peters C. A. Limitations for brine acidification due to SO<sub>2</sub> co-injection in geologic carbon sequestration. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 4 (2010) 575.
- <sup>55</sup> Xiang Y., Wang Z., Xu C., Zhou C., Li Z., Ni W. Impact of SO<sub>2</sub> concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> mixed with SO<sub>2</sub>. *J. Supercritical fluids*, 58 (2011) 286.
- <sup>56</sup> Sayegh, S. G., Krause F. F., Fosti J. E. Miscible displacement of crude oil by CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> mixtures. *SPE Petroleum Reservoir Eng.* (1987) 199.
- <sup>57</sup> Ziabakhsh-Ganji Z., Kooi H. Sensitivity of the CO<sub>2</sub> storage capacity of underground geological structures to the presence of SO<sub>2</sub> and other impurities. *Appl. Energy*, 135 (2014) 43-52.
- <sup>58</sup> Misiak K., Sanchez C., van Osa P., Goetheer E. Next generation post-combustion capture: Combined CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> removal. *Energy Procedia*, 37 (2013) 1150.
- <sup>59</sup> Kaufmann, K-D. Carbon dioxide transport in pipelines – under special consideration of safety-related aspects. Pipeline Technology Conference, (2008) 1.
- <sup>60</sup> Fu D., Feng J. Z., Lu J. Y. Bulk and Interfacial Properties for CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> Binary Mixtures. *Chin. J. Chem.*, 28 (2010) 1885-1889.
- <sup>61</sup> Xu T., Apps J. A., Yamamoto H., Pruess K. Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in a sandstone formation. *Chem. Geology*, 242 (2007) 319.
- <sup>62</sup> Lachet V., de Bruin T., Ungerer P., Coquelet C., Valtz A., Hasanov V., Lockwood F., Richon D. Thermodynamic behavior of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture: experimental and Monte Carlo simulation studies. *Energy Procedia*, 1 (1) (2009) 1641– 1647.
- <sup>63</sup> Patent Number 7,922,792. Method for Sequestering carbón Dioxide and Surlfur Dioxide Utilizing a Plurality of Waste Streams. (2011).
- <sup>64</sup> Patent Number WO 2012152963 A1. CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> capture method. (2012)
- <sup>65</sup> EPA (United States Environmental Protection Agency): Overview of Greenhouse Gases. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. (visitada el 06/06/2019).
- <sup>66</sup> Koenen M., Waldmann S., Hofstee C., Neele F. Effect of SO<sub>2</sub> co-injection on CO<sub>2</sub> storage. In: 2<sup>nd</sup> International forum on recent developments of CCS implementations. Athens, 16–17th December (2015).
- <sup>67</sup> EEA (European Environment Agency). Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2016 and inventory report 2018; EEA Report 2018. <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2018> (visitada el 31/01/2019).
- <sup>68</sup> Michael K., Golab A., Shulakova V., Ennis-King J., Allinson G., Sharma S., et al. Geological storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers-a review of the experience from existing storage operations. *Int. J. Greenh. Gas control*, 4(4) (2010) 659-67.
- <sup>69</sup> Long G., Chierici GL. Compressibilité et masse spécifique des eaux de gisement dans les conditions des gisements. Application a quelques problemes de “reservoir engineering”. In: Proceedings of the fifth world petroleum congress, Section II, paper 16. New York, June (1959).
- <sup>70</sup> Bachu S., Bennion B. Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO<sub>2</sub>-brine systems. *Environ Geol*, 54 (8) (2008) 1707-1722.
- <sup>71</sup> Review of offshore monitoring for CCS projects; IEAGHG, Report: 2015/2, July (2015) <[http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2015-02.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-02.pdf)>.
- <sup>72</sup> Hansen H., Eiken O., Østmo S., Johansen R.I., Smith A. Monitoring CO<sub>2</sub> injection into a fluvial brine-filled sandstone formation at the Snøhvit field, Barents Sea. In: SEG San Antonio (2011) annual meeting.
- <sup>73</sup> Grude S., Landrø M., White J.C., Torsæter O. CO<sub>2</sub> saturation and thickness predictions in the Tubåen Fm., Snøhvit field, from analytical solution and time-lapse seismic data. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 29 (2014) 248-255.
- <sup>74</sup> Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. Technical Monograph GERG TM15 2007. VDI-Verlag GmbH; Dusseldorf (Germany); (2007).
- <sup>75</sup> 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).
- <sup>76</sup> JCGM 100:2008. GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement. *JCGM* (2008). First edition 2008 Corrected version 2010.

- <sup>77</sup> Velasco I., Rivas C., Martínez-López J.F., Blanco S.T., Otín S., Artal M. Accurate Values of Some Thermodynamic Properties for Carbon Dioxide, Ethane, Propane, and Some Binary Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 8216–8230.
- <sup>78</sup> Kratky O. y Leopold H. Determination of density of liquids and gases to an accuracy of  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> with a sample volume of only 0.6cm<sup>3</sup>. *Angew. Phys.*, 27 (1969) 273.
- <sup>79</sup> Bouchot C., Richon D. An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria.*, 191(2001) 189–208.
- <sup>80</sup> Guidelines on the Calibration of Electromechanical and Mechanical Manometers. Euramet Calibration Guide No. 17. Versión 3.0 (04/2017)
- <sup>81</sup> Goncalves D. E. P., Liñeira del Rio J. M., Comuñas M. J. P., Fernandez J., Seabra J. H. O. High Pressure Characterization of the Viscous and Volumetric Behavior of Three Transmission Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 1732–1742.
- <sup>82</sup> Guimarey M. J.G., Salgado M. R., Comuñas M. J. P., López E. R., Amigo A., Cabaleiro D., Lugo L., Fernández J. Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on thermophysical and rheological properties of three synthetic oils. *Journal of Molecular Liquids*, 262 (2018) 126–138.
- <sup>83</sup> Bouchot C., Richon D. Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37 (8), 3295-3304.
- <sup>84</sup> Ball S.J. y Trusler J.P.M. Speed of sound of n-hexane and n-hexadecane at temperatures between 298 and 373 K and pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.*, 22 (2001) 427-443.
- <sup>85</sup> Dávila M. y Trusler J.P.M. Thermodynamic properties of mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone and metanol at temperatures between 298.15 K and 343.15 K and pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 41 (2009) 35.
- <sup>86</sup> Wagner W. y Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31 (2) (2002) 387-535.
- <sup>87</sup> Lin C.W., Trusler J.P.M.. Speed of Sound in (Carbon Dioxide + Propane) and Derived Sound Speed of Pure Carbon Dioxide at Temperatures between (248 and 373) K and at Pressures up to 200 MPa. *J. Chem. and Eng. Data*, 59(12) (2014) 4099-4109.
- <sup>88</sup> Rivas C., Gimeno B., Bravo R., Artal M., Fernández J., Blanco S.T., Velasco M.I. Thermodynamic properties of a CO<sub>2</sub>-rich mixture (CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH) in conditions of interest for carbon dioxide capture and storage technology and other applications. *J. Chem. Thermodynamics.*, 98 (2016) 272-281.
- <sup>89</sup> Pitaevskaya L.L., Bilevich A.V. The velocity of ultrasound in carbon dioxide at pressures up to 4.5 Kbar. *Russ. J. Phys. Chem.*, 47 (1973) 126–127.
- <sup>90</sup> Lin C.W., (2013). Thermophysical Properties of Industrial Fluids at High Pressures from Sound Speed and Density Measurements. Ph.D. Thesis. Imperial College, London, U.K.
- <sup>91</sup> Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Límites de exposición profesional para agentes químicos en España, Madrid, (2017).
- <sup>92</sup> EEA (European Environment Agency). Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2014 and inventory report 2016; EEA Report No 15/2016; 2016 <<http://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhousegas-inventory-2016>>.
- <sup>93</sup> U.S. Environmental Protection Agency. Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990–2014; EPA 430-R-16-002; 2016 < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-04/documents/us-ghg-inventory-2016-main-text.pdf> >.
- <sup>94</sup> Nazeri M., Chapoy A., Valtz A., Coquelet C., Tohidi B. New experimental density data and derived thermophysical properties of carbon dioxide - Sulphur dioxide binary mixture (CO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>) in gas, liquid and supercritical phases from 273 to 353 K and at pressures up to 42 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, 454 (2017) 64– 77.
- <sup>95</sup> Wang J., Wang Z.Y., Ryan D., Lan C. A study of the effect of impurities on CO<sub>2</sub> storage capacity in geological formations. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 42 (2015) 132-137.
- <sup>96</sup> Caubet F. Liquéfaction des mélanges gazeux. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux, France, (1901)
- <sup>97</sup> Waldmann S., Hofstee C., Koenen M., Loeve D., Liebscher A., Neele F. Physicochemical effects of discrete CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures on injection and storage in a sandstone aquifer. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 54 (2016) 640-651
- <sup>98</sup> Blümcke A. Ueber die Bestimmung der spezifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure. *Ann. Phys.*, 270 (5) (1888) 10– 21.
- <sup>99</sup> Caubet, F. Liquéfaction des mélanges gazeux. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux, France, (1901)

- 
- <sup>100</sup> Thiel A., Schulte E. Über binäre Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxyd. *Z. Phys. Chem.*, 96 (3-4) (1920) 312–342.
- <sup>101</sup> Cummings L. W. T. High-pressure rectification I - Vapor-liquid equilibrium relations at high pressures. *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931) 900–902.
- <sup>102</sup> ThermoLit. NIST Literature Report Builder for Thermophysical and Thermochemical Property Measurements. NIST Standard Reference Database. #171.  
<http://trc.nist.gov/thermolit/main/home.html#home> (visitado el 10/05/2018).
- <sup>103</sup> Coquelet C., Valtz A., Arpentinier P. Thermodynamic study of binary and ternary systems containing CO<sub>2</sub> + impurities in the context of CO<sub>2</sub> transportation. *Fluid Phase Equilib.*, 382 (2014) 205–211.
- <sup>104</sup> Span R., Eckermann T., Herrig S., Hielscher S., Jäger A., Thol M. TREND. *Thermodynamic Reference and Engineering Data 2.0.1*; Lehrstuhl fuer Thermodynamik, Ruhr-Universitaet Bochum, (2015).
- <sup>105</sup> 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*, 25(6) (1996) 1509–1596.
- <sup>106</sup> Gil L., Otin S. F., Embid J. M., Gallardo A., Blanco S. T., Artal M., Velasco, I. Experimental setup to measure critical properties of pure and binary mixtures and their densities at different pressures and temperatures. Determination of the precision and uncertainty in the results. *J. Supercrit. Fluids*, 44 (2008) 123–138.
- <sup>107</sup> Xu X., Privat R., Jaubert J.N., Lachet V., Creton B. Phase equilibrium of CCS mixtures: equation of state modeling and Monte Carlo simulation. *J. Supercrit. Fluid.*, 119 (2017) 169-202.
- <sup>108</sup> Wilhelmsen Ø., Skaugen G., Jørstad O., Li H. Evaluation of SPUNG and other equations of state for use in carbon capture and storage modelling. *Energy Proc.*, 23 (2012) 236–45.
- <sup>109</sup> Diamantonis N.I., Boulougouris G.C., Tsangaris D.M., El Kadi M., Saadawi H., Economou I.G. Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO<sub>2</sub> transport. *Chem Eng Res Des*, 91(10) (2013) 1793–806.
- <sup>110</sup> Seevam P.N., Race J.M., Downie J.M., Hopkins P. Transporting the next generation of CO<sub>2</sub> for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO<sub>2</sub> pipelines. In: Proceedings of IPC2008, 7<sup>th</sup> international pipeline conference, Calgary, Alberta, Canada, September 29–October 3, (2008); IPC2008-64063.
- <sup>111</sup> Lemmon E. W., comunicación personal.
- <sup>112</sup> de Reuck K. M., Craven R. J. B. Methanol. IUPAC chemical data series, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 12 (1993).
- <sup>113</sup> Lemmon E. W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 785-850.
- <sup>114</sup> Span R., Eckermann T., Herrig S., Hielscher S., Jäger A., Thol M. TREND. *Thermodynamic Reference and Engineering Data 2.0.1*; Lehrstuhl fuer Thermodynamik, Ruhr-Universitaet Bochum (2015).
- <sup>115</sup> Gao K., Wu J., Zhang P., Lemmon E.W. A Helmholtz Energy Equation of State for Sulfur Dioxide. *J Chem Eng Data*, 61(8) (2016) 2859–72.
- <sup>116</sup> 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*, 20(6) (1991) 1061-151.
- <sup>117</sup> Kleiner M., Sadowski G. Modeling of polar systems using PC-SAFT: an approach to account for induced-association interactions. *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 15544-15553.
- <sup>118</sup> Bachu S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. *Environ. Geol.*, 44 (3) (2003) 277-289
- <sup>119</sup> Michael K., Golab A., Shulakova V., Ennis-King J., Allinson G., Sharma S., et al. Geological storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers-a review of the experience from existing storage operations. *Int. J. Greenh. Gas control*, 4(4) (2010) 659-67.
- <sup>120</sup> Xiang Y., Wang Z., Yang X., Li Z., Ni W. Ther upper limit of moisture content for supercritical CO<sub>2</sub> pipeline transport. *J. Supercrit. Fluids.*, 67 (2012)14-21.
- <sup>121</sup> Cole I. S., Corrigan P., Sim S., Birbilis N. Corrosion of pipelines used for CO<sub>2</sub> transport in CCS: Is it a real problema? *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 5 (2011) 749-756.
- <sup>122</sup> Dugstad A., Morland B., Clausen S. Corrosion of transport pipelines for CO<sub>2</sub>- effect of water ingress. *Energy Procedia.*, 4 (2011) 3063-3070.

- 
- <sup>123</sup> Klein S.A., McLinden M.O., Laesecke A. An improved extended corresponding states method for estimation of viscosity of pure refrigerants and mixtures. *Int. K. Refrig.*, 20 (1997) 208-217.
- <sup>124</sup> Knoope M. M. J., Guijt W., Ramirez A., Faaij A. P. C. Improved cost models for optimizing CO<sub>2</sub> pipeline configuration for point-to-point pipelines and simple networks. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 22 (2014) 25-46.
- <sup>125</sup> Laursen T. VLXE ApS. Diplomvej, Denmark: Scion-DTU; (2012).
- <sup>126</sup> Koenen M., Waldmann S., Hofstee C., Neele F., 2nd International Forum on Recent Developments of CCS Implementation, TNO, Atenas (2015).
- <sup>127</sup> Vandeginste V., Piessens K. Pipeline design for a least-cost router application for CO<sub>2</sub> transport in the CO<sub>2</sub> sequestration cycle. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2(4) (2008)571-581.
- <sup>128</sup> Blanco S., Rivas C., Bravo R., Artal M., Fernández J., Velasco I. Discussion on the influence of CO and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> transport, injection, and storage for CCS technology. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (18) (2014) 10984-10992.
- <sup>129</sup> Grunberg L., Nissan A.H. Mixture Law for Viscosity. *Nature*, 164 (1949) 799-800.
- <sup>130</sup> Shu Q., Yang B., Yang J., Quing S. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. *Fuel*, 86 (2007) 1849-1854.
- <sup>131</sup> Li H., Wilhelmsen Ø., Lv Y., Wang W., Yan J. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> mixtures: Review of experimental data and theoretical models. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 5 (2011) 1119-39.
- <sup>132</sup> Fenghour A., Wakeham W.A., Vesovic V. The Viscosity of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27 (1998) 31-44.
- <sup>133</sup> Farris C. B. Unusual Design Factors for Supercritical CO<sub>2</sub> Pipelines. *Energy Prog.*, 3(3) (1983) 150– 158.
- <sup>134</sup> CO<sub>2</sub> Pipeline Infrastructure. International Energy Agency 2014. IEAGHG Report 2013/18, January 2014. [http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2013-18.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2013-18.pdf) (visitado el 10/05/2018).
- <sup>135</sup> Serpa J., Morbee J., Tzimas E. Technical and Economic Characteristics of a CO<sub>2</sub> Transmission Pipeline Infrastructure; European Commission; Joint Research Centre; Institute of Energy, 2011. JRC62502. [http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/16038/1/regno\\_jrc62502\\_aspublished.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/16038/1/regno_jrc62502_aspublished.pdf) (visitado el 10/05/2018).
- <sup>136</sup> McCoy S.T., Rubin E.S. An engineering-economic model of pipeline transport of CO<sub>2</sub> with application to carbon capture and storage. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2 (2008) 219– 229.
- <sup>137</sup> Mohitpour M., Jenkins A., Nahas G. A generalized overview of requirements for the design, construction, and operation of new pipelines for CO<sub>2</sub> sequestration. *J. Pipeline Eng.*, 7 (4) (2008) 237– 251.
- <sup>138</sup> Wang J., Ryan D., Anthony E.J., Wigston A., Basava-Reddi L., Wildgust N. The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO<sub>2</sub> storage capacity. *Int J Greenh Gas Control*, 11 (2012) 158–62.

# Apéndice







## **8. APÉNDICE**

La normativa que regula la elaboración y defensa de la Tesis Doctoral en la Universidad de Zaragoza indica que “ Podrán optar por la presentación de tesis en la modalidad de compendio de publicaciones aquellos doctorandos que, previamente a la presentación de sus tesis y con la autorización expresa de su director o directores, tengan publicados o aceptados para su publicación, con fecha posterior a la del inicio de sus estudios de doctorado, un número mínimo de cuatro artículos con unidad temática, de los cuales tres habrán de estarlo en revistas científicas cuyo índice de impacto se encuentre incluido en la relación de revistas del Journal of Citation Reports”.

Los artículos que recogen el trabajo realizado en esta tesis doctoral son cuatro, todos ellos se han publicado en revistas de conocido prestigio, cuya temática, índice de impacto y posición (JCR) se indican a continuación.

Se presenta una copia de las 4 publicaciones y la renuncia de los co-autores no doctores a que estos trabajos puedan ser incluidos en otra tesis doctoral presentada en esta modalidad.

### **8.1 Relevancia de las publicaciones y renuncia de los coautores**

#### **International Journal of Greenhouse Gas Control**



La Revista “International Journal of Greenhouse Gas Control” es una publicación revisada por pares, que se centra en temas científicos y de ingeniería relacionados con el control de los gases de efecto invernadero, sobre todo mediante procesos de captura y almacenamiento, en industrias del sector de la energía y de la industria.

El artículo publicado en esta revista es:

**Rivas C., Gimeno B., Artal M., Blanco S. T., Fernández J. High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 54 (2016) 737-751**

Año de publicación: 2016

Categoría de JRC:

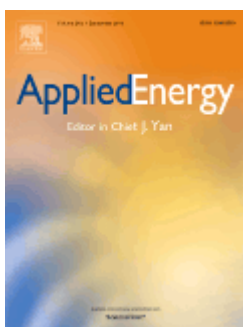
Energy & Fuels: 24 de 92

Engineering, environmental: 13 de 49

Green & sustainable science & technology: 11 de 37

Factor de Impacto = 3.741

## Applied Energy:



“Applied Energy” es una revista revisada por pares, que publica temas relacionados con la conversión y la conservación de la energía, el uso de recursos energéticos, el análisis y la optimización de procesos energéticos, la mitigación de contaminantes ambientales y los sistemas de energía sostenible. Abarca temas tecnológicos e innovadores de energías fósiles y renovables, y también el uso económico industrial y doméstico de la energía con menor impacto en el medio ambiente, con el propósito de la mitigación del cambio climático y la reducción de la contaminación ambiental.

El artículo publicado en esta revista es:

**Gimeno B., Artal M., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Applied Energy*. 206 (2017) 172-180.**

Año de publicación: 2017

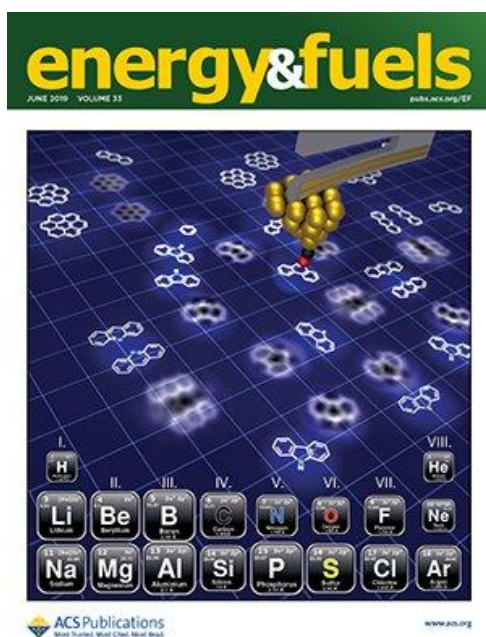
Categoría de JRC:

Energy & Fuels: 8 de 97

Engineering, chemical: 4 de 137

Factor de Impacto = 7.900

## Energy & Fuels:



“Energy & Fuels”, revisada por pares, publica en campos relacionados con la energía, en el área técnica definida por la intersección de las disciplinas de la química y la ingeniería química y el dominio de la aplicación de la energía y los combustibles. Esto incluye la investigación dirigida a la formación, exploración y producción de combustibles fósiles y biomasa; las propiedades y estructura o composición molecular de los combustibles crudos y los productos refinados; la química involucrada en el procesamiento y utilización de combustibles; pilas de combustible y sus aplicaciones; y las técnicas analíticas e instrumentales utilizadas en las investigaciones de las áreas anteriores.

El artículo publicado en esta revista es:

**Gimeno B., Artal M., Velasco I., Fernández J., Blanco S. T. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture. *Energy Fuels*. 32 (2018) 8641-8657.**

Año de publicación: 2018

Categoría de JRC:

Energy & Fuels: 52 de 103

Engineering, chemical: 46 de 138

Factor de Impacto = 3.021

## Fuel:



“Fuel” es una revista revisada por pares, con casi 100 años de publicaciones, siempre relacionadas con la ciencia de los combustibles. Actualmente se interesa cada vez más por los aspectos ambientales y la contaminación. Cubre un amplio rango de combustibles, como grafito, madera y biomasa, el hidrógeno, combustibles derivados de residuos y de desechos, y el carbono con aplicaciones para la energía, entre otros.

El artículo publicado en esta revista es:

**Gimeno B., Martínez-Casasnovas S., Velasco I., Blanco S. T., Fernández J. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS. *Fuel*. 255 (2019) 115800.**

Año de publicación: 2019

Categoría de JRC:

Energy & Fuels: 20 de 103

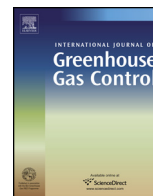
Engineering, chemical: 13 de 138

Factor de Impacto= 5.128



## **8.2 Copia de los trabajos publicados**

A continuación se adjuntan los cuatro trabajos publicados por orden de publicación.



# High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent



Clara Rivas, Beatriz Gimeno, Manuela Artal, Sofía T. Blanco, Javier Fernández, Inmaculada Velasco\*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 March 2016  
Received in revised form  
14 September 2016  
Accepted 28 September 2016  
Available online 13 October 2016

### Keywords:

CCS  
Speed of sound  
CO<sub>2</sub>  
Methanol  
Dopant  
SO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

Reliable speed of sound,  $c$ , values in CO<sub>2</sub>-rich mixtures and pure CO<sub>2</sub> are required for carbon capture and storage (CCS) technology but are difficult to determine, particularly at relatively high frequencies. We tested the suitability of methanol as doping agent to obtain accurate  $c$  values in CCS systems at 5 MHz. We measured  $c$  in seven CO<sub>2</sub>-rich, CO<sub>2</sub> + methanol mixtures between 263.15 and 323.15 K and up to 196.30 MPa, and we extrapolated the values to obtain  $c$  in pure CO<sub>2</sub>. Additionally, we measured  $c$  from 263.15 to 373.19 K and up to 190.10 MPa in two CO<sub>2</sub>-rich, CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures with the same SO<sub>2</sub> composition, which is of interest for CCS, with one mixture doped with methanol. We compared our results for pure CO<sub>2</sub> with the literature and the Span and Wagner equation of state (EoS). We validated the PC-SAFT EoS and the modeling with the REFPROP 9 software for the mixtures by comparing the predicted values with our experimental data under the studied conditions. We conclude that methanol is a suitable doping agent to measure  $c$  in pure CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-rich mixtures. For the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures, the effect of methanol on the experimental values is small and negligible for modeling.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere increased 2.1 ppm/year during the last ten years, exceeding 400 ppm in March 2015 (Mauna Loa Observatory). This value is 15% higher than the recommended upper limit of 350 ppm to avoid dangerous climate effects (Hansen et al., 2008; Allen et al., 2009). Despite political commitments (KP, 1998; UNFCCC, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2015, 2016), fossil fuels are expected to account for 75% of global energy demand by 2035. Global energy demand is expected to grow, mainly in developing countries, and estimations predict that energy-related CO<sub>2</sub> emissions will increase by 20% in the same period. Such increases will lead to a long-term scenario with an average temperature increase of 3.6°C, far above the 2°C target internationally agreed upon in 2009 and ratified in 2015 (UNFCCC, 2010, 2016).

Carbon capture and storage (CCS) technology is a realistic, effective and promising option to significantly reduce large-scale CO<sub>2</sub> emissions. CCS plays an important role in the mitigation of climate change, in combination with increased energy efficiency, fuel

switching and the development of renewable energy sources. In the absence of CCS technology, the additional investment needed to meet the 2°C target would increase by at least USD 2 trillion by 2050 (IEA, 2012).

The most economical and operational means of transporting anthropogenic CO<sub>2</sub> from capture and conditioning facilities to geological storage sites is typically through pipelines as a dense-phase fluid (either liquid or supercritical). Pipeline design must be optimized to ensure cost-effectiveness and safety. The speed of sound,  $c$ , is a useful property to study several aspects of transport, such as detection and monitoring of (undesired) gas bubbles in the dense phase and depressurization and leak checking, because  $c$  determines how fast the pressure will drop (Aursand et al., 2013; Leighton et al., 2012; Lund et al., 2011; Medwin, 1977; Stoianov et al., 2007; Zhang, 1996).

Because of the conditions inside geologic reservoirs, the fluid is usually in the supercritical phase during storage. In this step,  $c$  can be used to monitor the formation of bubbles in leakages (Bergès et al., 2015; Leighton and White, 2012), estimate the seismic properties of hydrocarbon reservoirs, optimize enhanced oil recovery (EOR) processes, and monitor CO<sub>2</sub> plumes in saline aquifers and depleted reservoirs (Lebedev et al., 2014; Siggins et al., 2010).

Anthropogenic CO<sub>2</sub> is not pure CO<sub>2</sub> but contains impurities that can modify its properties and thus influence its behavior in the dif-

\* Corresponding author.

E-mail address: [curra@unizar.es](mailto:curra@unizar.es) (I. Velasco).



ferent steps of CCS technology.  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $SO_2$ ,  $NO_x$ , CO and water are the main impurities (Løvseth et al., 2013; Porter et al., 2015), and methanol can be present because of its use as a hydrate inhibitor and as a residue from pipeline drying. Recent publications suggest that the presence of certain impurities, such as  $SO_2$ , favors some aspects of the CCS process and propose the co-capture of  $CO_2/SO_2$ , which additionally avoids  $SO_2$  emissions to the atmosphere (Elshahomi et al., 2015; Koenen et al., 2015; Wang et al., 2015, 2011; Wolf et al., 2015; Ziabakhsh-Ganji and Kooi, 2014a, 2014b). We are conducting a wide range of research on the determination of values for the thermodynamic properties of  $CO_2$ -rich mixtures containing  $SO_2$  and other impurities. We are studying the influence of these impurities on CCS parameters for transport and storage to determine the feasibility of  $CO_2/SO_2$  co-capture (Gimeno et al., 2015).

Experimental thermodynamic data for the systems and conditions of interest for CCS technology are scarce. For pipeline management and safety, the thermodynamic properties of fluids are often obtained from thermodynamic models, usually equations of state, EoSs (Eiber et al., 1993; Picard and Bishnoi, 1988; Mahgerefteh et al., 2012a, 2012b). For industrial applications, cubic EoSs are preferred due to their simplicity, but deviations from real behavior are often important, particularly when the fluid contains polar components. Multiparametric approaches, such as GERG EoS (Kunz et al., 2007; Kunz and Wagner, 2012), with good accuracy for mixtures containing compounds included in the database, are difficult to expand to other mixtures, and consume more computer time. PC-SAFT EoSs (Gross and Sadowski, 2001, 2002), which is based on perturbation theory, presents intermediate accuracy and complexity. The shortage of experimental thermodynamic data under conditions relevant to CCS technology complicates EoS validation, and there is no reference model to predict the behavior of the transported and stored fluid (Li et al., 2011).

With respect to pure  $CO_2$ , many thermodynamic properties have been accurately determined under wide ranges of temperature and pressure; however,  $c$  data under CCS conditions are not abundant. The reference EoS for  $CO_2$ , SW EoS (Span and Wagner, 1996), collected data from four sources (Herget, 1940; Lemming, 1989; Novikov and Trelin, 1962; Pitaevskaya and Bilevich, 1973), and only those from Pitaevskaya and Bilevich include some temperatures of interest for CCS. More recently, Al-Siyabi (2013) and Lin (2013) reported data under CCS conditions using ultrasonic pulse-echo techniques. Several works have focused on the study of the critical region and/or the use of  $c$  to determine the critical point of pure  $CO_2$  (Herget, 1940; Kordikowski et al., 1996; Oag et al., 2004; Parbrook and Richardson, 1952; Tielsch and Tanneberger, 1954; Trelin and Sheludyakov, 1966; Zevnik et al., 2006).

Experimental determination of  $c$  in pure, dense  $CO_2$  presents serious difficulties due to its high sound absorption,  $\alpha$ , associated with its long vibrational relaxation time,  $\tau$ , which results in poor or no signal detection at relatively high frequencies.  $\tau$  can be reduced by decreasing the working frequency, but this requires a large volume of fluid (not advisable with high-pressures techniques), and echoes and diffraction effects can hinder the interpretation of the results (Lin, 2013; Lin and Trusler, 2014). An alternative is the use of a catalyst or dopant. Knudsen and Fricke (1940) investigated the influence of small amounts of certain impurities ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_3H_7OH$  and  $C_6H_5CH_3$ ) on the acoustic behavior of highly absorptive gases ( $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $COS$  and  $CS_2$ ) at atmospheric pressure and 23 °C. They determined that the impurities accelerate the reaction rate of the transition of these gases from vibrating to non-vibrating molecules, decreasing the time of survival of the activated molecules and decreasing both  $\alpha$  and  $\tau$ . In this way, Lin and Trusler (2014) derived  $c$  in pure  $CO_2$  based on measurements in mixtures of  $CO_2$  containing small amounts of propane as the dopant at 2 MHz, temperatures between 248 and 373 K and pressures up to 200 MPa.

Extrapolation of these measurements to a zero concentration of the dopant enabled the determination of  $c$  in pure  $CO_2$ .

We utilize a double-path, double-echo, ultrasonic pulse facility that functions at 5 MHz. At this frequency, we obtain no signal or a very poor signal in either pure  $CO_2$  or in several  $CO_2$ -rich mixtures of interest for CCS technology, such as  $CO_2 + SO_2$  with  $x_{CO_2} > 0.9$ . In addition, we cannot use propane as a dopant at this frequency (we obtained only a tiny signal for  $CO_2 + C_3H_8$  with  $x_{CO_2} \approx 0.8$ ), and thus we must select another doping compound that is adequate for the features of our measurement device. We selected methanol, an impurity studied by Knudsen and Fricke (1940). Methanol is chemically compatible with the installation, has well-known properties as a modifier in supercritical extraction, is used in industrial processes as Rectisol, and is added as a desiccant and/or hydrate inhibitor (Boot-Handford et al., 2014; Dykhno, 2011; Esteban et al., 2000; Feng et al., 2014; Kemper et al., 2014; Kerestecioglu and Haberle, 2010; McIntyre et al., 2004; Perry and Eliason, 2004; Peterhead CCS Project, 2015; Weiss and Schriefl, 2010).

The aims of this work were as follows: i) to test the suitability of methanol as doping agent to obtain reliable values of  $c$  at 5 MHz in the working ranges of our installation, not only in doped “pure” dense  $CO_2$  but also in acoustically opaque  $CO_2$ -rich mixtures of interest for CCS; ii) to quantify the effect of methanol on  $c$  in pure  $CO_2$  and in a  $CO_2 + SO_2$  mixture of interest for CCS; iii) to validate the PC-SAFT EoS and the modeling implemented in the REFPROP 9 software for  $c$  in  $CO_2$ -rich mixtures with methanol and/or  $SO_2$ , thus contributing to the development and improvement of the models needed for the design of processes in CCS technology.

For this purpose, we determined  $c$  in seven  $CO_2 + CH_3OH$  mixtures with compositions  $0.80 < x_{CO_2} < 0.99$  at  $T = 263.15, 298.15$  and  $323.15$  K and up to approximately 200 MPa. By extrapolation of  $c$  in the five  $CO_2$ -richest mixtures to infinite dilution, we obtained reliable values of  $c$  in pure  $CO_2$  and compared these results with the literature (Al-Siyabi, 2013; Lin, 2013; Lin and Trusler, 2014; Pitaevskaya and Bilevich, 1973). We estimated the effect of methanol by comparing our results for the mixtures of  $CO_2 +$  methanol with those calculated using the reference EoS for pure  $CO_2$  (Span and Wagner, 1996). In addition, we compared the results for binary mixtures with those calculated using the PC-SAFT EoS (Gross and Sadowski, 2001, 2002) and the modeling procedure implemented in the REFPROP 9 software (Lemmon et al., 2010). Finally, we applied the doping to a mixture of  $CO_2 + SO_2$  with  $x_{SO_2} = 0.1031$ . We measured  $c$  in both undoped and doped mixtures of this composition at eight temperatures between 263.15 and 373.19 K and at pressures up to approximately 190 MPa, and we compared the results with each other and with those predicted by the specified models.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Carbon dioxide (mole fraction  $> 0.99998$ ) and sulfur dioxide (mole fraction 0.9990), from Air Liquide, were used as received. Methanol (biotech. grade, mole fraction 0.9993), from Sigma Aldrich, was degassed immediately before use.

### 2.2. Apparatus and procedure

Speed of sound measurements were performed using an installation that employs a pulsed ultrasonic system, which allows measurements in liquids and in compressed gases in dense or supercritical phase with viscosities up to around 100 mPa s (Ball and Trusler, 2001; Dávila and Trusler, 2009; Lin and Trusler, 2014). The main component is a dual-path ultrasonic cell located within a

pressure vessel inside a thermostatic bath. Both ends of the cell are stainless-steel reflectors, and a piezoceramic transducer of lead zirconate titanate ( $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ ) is held between them, at constant and unequal distances of each one, by means of fused quartz spacers. The transducer is operated at its resonance frequency of 5 MHz. Excited by a single five-cycle tone burst (5 MHz, 10 V peak-to-peak amplitude), the transducer emits ultrasonic pulses that propagate into the fluid to either side. The pulses are reflected by the reflectors at the ends of the cell, and the two returning echoes are detected when they reach the transducer again. The speed of sound in the fluid is determined using  $c = 2\Delta L/\Delta t$ , where  $\Delta L$  is the difference between the two path lengths (unequal transducer-reflector distances), determined by previous calibration, and  $\Delta t$  is the difference between the two detection times. The apparatus works from 253.15 K to 473.15 K, and the temperature is measured using a previously calibrated platinum resistor with a standard uncertainty,  $u_T$ , of 0.015 K. The pressure is measured with a pressure transducer Paroscientific Model 430K with a standard uncertainty,  $u_p$ , of 0.05 MPa, and the maximum achievable pressure is 200 MPa. A more detailed description of the apparatus, its calibration, measurement procedure, and calculation of the accuracy for pure compounds has been published elsewhere (Velasco et al., 2011). The procedures for preparing mixtures, performing measurements, and calculating measurement uncertainty are described in Rivas et al. (2016). The standard uncertainty of the experimental  $c$ ,  $u_c$ , was calculated using the propagation uncertainty law

$$u_c^2 = [(\partial c/\partial T)_p u_T]^2 + [(\partial c/\partial P)_T u_p]^2 + [(\partial c/\partial x) u_x]^2 + (u_c^*)^2 \quad (1)$$

where  $u_x$  and  $u_c^*$  are the standard uncertainty of the mole fraction and the standard repeatability uncertainty, respectively, which depend on the studied system (Rivas et al., 2016). For the mixtures in this work,  $u_c = 5.9 \times 10^{-4}c$  for  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  (Rivas et al., 2016),  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$  for  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and  $u_c = 8.1 \times 10^{-4}c$  for  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ . These values lie within the range of standard uncertainties ( $3 \times 10^{-4}c$ – $10 \times 10^{-4}c$ ) obtained by other authors using similar apparatus for liquids and for compressed gases (Ball and Trusler, 2001; Dávila and Trusler, 2009; Lin and Trusler, 2014).

### 3. Modeling

In this work, we compared our experimental data with those obtained from the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software.

#### 3.1. PC-SAFT EoS (Gross and Sadowski, 2001, 2002)

The PC-SAFT EoS describes the dimensionless Helmholtz energy,  $\tilde{a}$ , as the sum of different contributions: ideal-gas ( $id$ ), hard-chain ( $hc$ ), dispersive attraction ( $dis$ ), association ( $assoc$ ), and multipolar interactions ( $DD$ , dipole-dipole,  $QQ$ , quadrupole-quadrupole, and  $QD$ , quadrupole-dipole):

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{id} + \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{dis} + \tilde{a}^{assoc} + (\tilde{a}^{DD} + \tilde{a}^{QQ} + \tilde{a}^{QD}) \quad (2)$$

In this model, three geometric parameters ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ) are needed to describe each non-associated and non-polar pure compound. In the mixtures, for each pair of compounds,  $i$  and  $j$ , classical mixing rules with an adjustable binary interaction parameter,  $k_{ij}$ , are used to calculate  $\sigma_{ij}$  and  $\varepsilon_{ij}$ :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

Two additional parameters ( $\kappa^{A_i B_i}$ ,  $\varepsilon^{A_i B_i}$ ) and an association scheme are required if the molecule is self-associated or undergoes induced association. The latter can be considered in systems containing a self-associated compound and another non-associated

compound that possess either proton donor or proton acceptor sites. Then, the cross-association parameters,  $\kappa^{A_i B_j}$  and  $\varepsilon^{A_i B_j}$ , can be calculated from the Kleiner and Sadowski (2007) approach:

$$\kappa^{A_i B_j} = \kappa^{assoc.comp} \quad \varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{assoc.comp}}{2} \quad (5)$$

In this work, multipolar interactions were not considered, and the calculations were performed using VLXE software (Laursen, 2012).

#### 3.2. REFPROP 9 software (Lemmon et al., 2010)

The software REFPROP (Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database) is a program developed by the National Institute of Standards and Technology (NIST) that calculates the thermodynamic and transport properties of fluids of interest and their mixtures. It uses the most accurate pure fluid and mixture models currently available. For the systems studied in this work, we applied the REFPROP 9 version in its “Calculate properties using default equations” option. It uses pure component reference EoSs by different authors, combined with different mixture models. The pure fluid equations are from Span and Wagner (1996) for  $\text{CO}_2$ , from de Reuck and Craven (1993) for methanol, and from Lemmon and Span (2006) for  $\text{SO}_2$ . According to Dr. E.W. Lemmon (2016, personal communication), the mixture models use the same functional form as that in the GERG-2008 EoS (Kunz and Wagner, 2012); apart from their implementation in REFPROP 9, they are unpublished as far as we know. The mixing parameters are available in the REFPROP 9 program.

## 4. Results

#### 4.1. Speed of sound in the $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ system

$P - c - T - x_{\text{CO}_2}$  measurements for seven  $\text{CO}_2$ -rich,  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  mixtures ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8005, 0.9025, 0.9503, 0.9700, 0.9794, 0.9845, 0.9898$ ) were performed at 5 MHz and at  $T = 263.15, 298.15$  and 323.15 K, with the exception of  $x_{\text{CO}_2} = 0.9700$  at 263.15 K, which we published previously (Rivas et al., 2016). For mole fractions  $x_{\text{CO}_2} > 0.99$ , the results for  $c$  were not reproducible. The maximum pressure for each isotherm and isopleth was delimited by the amount of transferred fluid and the compressibility of the mixture, and the minimum pressure was the lowest at which a clear signal was obtained. The range of pressures was 3.28–196.30 MPa.

The experimental results are listed in Tables 1–3, and their representations are shown in Fig. 1 and Figs. S1–S6 (Supplementary material). For the studied compositions,  $c$  in the fluid increased with increasing pressure and decreasing temperature. We did not identify speed of sound data in the literature for this system, except data published by ourselves (Rivas et al., 2016), which are in agreement with this work.

The experimental values of  $c$  were correlated as a function of pressure using the polynomial (Lin and Trusler, 2014)

$$(P - P^\#) = \sum_{i=1}^3 a_i (c - c^\#)^i, \quad (7)$$

where  $P^\# = 70$  MPa and  $c^\#$  is the speed of sound at  $P = P^\#$ .

The coefficients of Eq. (7) as well as the mean relative deviations  $\overline{MRD}_c$  (%) between the fitted and experimental values for each isotherm and isopleth are shown in Table 4. The overall mean relative deviation was  $\overline{MRD}_c = 0.012\%$ , lower than the relative standard uncertainty of the experimental data (0.059%). No clear trends with

**Table 1**  
Experimental speed of sound,  $c$ , in the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  system at  $T = 263.15 \text{ K}$  and at compositions  $x$  and pressures  $P$ .

$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.8005$							
6.00	715.0	35.20	931.9	64.83	1073.7	110.60	1235.7
9.77	752.1	39.99	958.0	70.01	1094.6	121.71	1269.0
14.79	795.6	44.89	983.3	75.05	1114.2	140.55	1321.7
20.11	836.3	50.00	1008.2	80.11	1133.2	158.97	1369.6
25.13	870.8	54.74	1030.1	90.13	1169.0	179.95	1419.9
29.95	901.1	60.08	1053.5	100.04	1202.2	196.30	1456.9
$x_{\text{CO}_2} = 0.9025$							
10.03	719.6	35.01	902.0	60.03	1026.1	89.88	1141.4
14.94	764.0	39.98	929.6	65.02	1047.3	99.98	1175.3
19.97	803.8	44.95	955.5	70.26	1068.7	109.60	1205.9
24.91	838.9	50.41	982.4	75.17	1087.8	120.18	1237.6
29.86	871.1	55.21	1004.7	80.08	1106.4		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9503$							
3.80	633.5	24.92	829.4	54.91	995.6	110.06	1199.3
6.02	661.8	24.99	830.2	60.01	1018.3	119.96	1228.9
6.17	664.3	29.61	860.8	65.09	1039.8	140.00	1284.7
10.02	706.8	29.96	862.5	69.97	1059.9	159.90	1335.8
14.91	752.6	34.89	892.6	75.00	1079.5	179.99	1383.3
14.96	752.4	39.94	921.0	80.15	1098.9	194.49	1415.5
19.89	792.8	44.89	947.0	90.13	1134.4		
20.10	794.8	49.99	972.3	100.14	1168.0		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9700^a$							
3.28	626.2	24.92	829.4	60.01	1018.3	110.06	1199.3
3.80	633.5	29.96	862.5	65.09	1039.8	119.96	1228.9
5.05	649.7	34.89	892.6	69.97	1059.9	140.00	1284.7
6.02	661.8	39.94	921.0	75.00	1079.5	159.90	1335.8
10.02	706.8	44.89	947.0	80.15	1098.9	179.99	1383.3
14.96	752.4	49.99	972.3	90.13	1134.4	194.49	1415.5
19.89	792.8	54.91	995.6	100.14	1168.0		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9794$							
6.05	662.9	39.59	920.9	75.03	1081.7	160.48	1339.2
9.85	705.2	45.15	950.4	80.36	1101.8	160.48	1339.2
14.60	750.5	50.12	975.6	89.91	1135.9	180.44	1386.1
19.65	792.4	55.18	998.8	100.30	1170.8	195.38	1419.4
24.80	830.2	60.25	1021.4	110.19	1202.0		
29.76	863.1	65.97	1045.7	120.05	1231.5		
34.69	893.2	69.77	1061.1	139.56	1285.8		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9845$							
6.11	665.1	34.84	896.6	65.10	1044.7	110.11	1204.2
9.96	708.0	39.54	923.3	70.08	1064.9	120.77	1236.1
14.64	752.9	44.38	949.0	74.99	1084.3	139.56	1288.3
19.50	793.3	50.19	978.0	79.96	1103.0	159.16	1338.3
24.71	831.8	54.91	1000.2	89.90	1138.5	179.47	1386.5
29.67	865.0	60.05	1023.2	100.07	1172.6		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9898$							
54.793	1003.4	75.44	1089.5	110.07	1207.6	179.81	1390.1
59.665	1025.2	80.43	1108.3	119.47	1235.7		
64.697	1046.6	90.23	1143.0	140.15	1293.1		
70.224	1069.3	101.20	1179.7	159.52	1342.3		

Standard uncertainties:  $u_T = 0.015 \text{ K}$ ,  $u_P = 0.05 \text{ MPa}$ ,  $u_x = 2 \times 10^{-6}$ ,  $u_c^t = 5.3 \times 10^{-4} c$ ,  $u_c = 5.9 \times 10^{-4} c$ .<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Rivas et al. (2016).

composition or temperature were observed, with higher deviations at low pressures (Fig. 2).

#### 4.2. Speed of sound in the $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ and $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ systems

To test and quantify the effect of methanol as a doping agent in the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system, we measured eight  $P - c - T$  isotherms for each of these systems: a binary mixture with composition  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  and a ternary mixture (doped with 0.8% of methanol) with composition  $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ . The measurements were performed at 263.15, 273.15, 293.15, 304.16, 313.15, 333.15, 353.15 and 373.19 K and from 7.99 to 150.00 MPa for the binary mixture and from 8.00 to

190.10 MPa for the ternary mixture. The amount of  $\text{CO}_2$  is sufficiently high to be of interest for CCS, and both mixtures provided reliable values of  $c$  under the studied conditions. All experimental results are presented in Tables 5 and 6, and values at select temperatures are presented in Figs. 3 and 4. The value of  $c$  increased with increasing pressure and decreasing temperature. No data were identified in the literature on  $c$  in these mixtures.

The experimental results of  $c$  for each isotherm and isopleth were correlated to the polynomial (7). Tables 7 and 8 present the values used for  $P^\#$ , the fitting coefficients, and the mean relative deviations for the binary (undoped) and ternary (doped) mixtures, respectively. The overall mean relative deviations of the fittings were 0.025% and 0.010%, respectively, lower than the correspond-

**Table 2**  
Experimental speed of sound,  $c$ , in the  $\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{OH}$  system at  $T=298.15\text{ K}$  and at compositions  $x$  and pressures  $P$ .

$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.8005$							
15.26	580.0	44.89	827.1	75.07	983.0	140.09	1212.0
19.71	629.3	49.68	855.5	80.14	1004.7	159.87	1267.4
24.87	679.9	55.49	888.8	90.51	1046.5	180.76	1321.2
29.92	722.8	60.31	913.7	99.98	1082.0		
34.98	761.4	65.06	937.3	109.95	1117.2		
39.97	795.8	70.08	960.7	120.21	1151.3		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9025$							
14.96	550.1	39.82	772.5	65.00	915.0	109.67	1095.0
19.89	606.5	44.89	805.5	70.21	939.5	120.24	1130.1
24.84	654.9	50.08	836.4	75.28	962.3	139.48	1189.0
29.89	698.4	55.06	864.3	90.39	1024.8		
34.85	737.1	60.11	890.7	99.92	1060.7		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9503$							
15.04	534.4	50.12	831.3	75.27	957.5	120.16	1124.7
24.90	647.1	55.04	858.9	80.29	979.0	140.53	1186.9
34.90	731.4	59.70	883.6	90.09	1018.7	159.68	1240.0
39.97	767.8	65.14	910.6	99.88	1055.4	178.78	1288.7
44.93	800.1	70.32	935.3	109.68	1090.1		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9700$							
20.04	597.6	44.84	802.7	74.99	959.8	110.38	1096.0
24.95	649.5	50.47	836.5	80.32	982.7	120.07	1127.8
29.89	694.4	54.96	861.8	81.42	987.4	140.10	1188.7
34.82	733.7	59.78	887.3	90.50	1023.8	160.14	1244.0
39.83	769.8	64.96	913.4	99.58	1057.9	170.64	1271.3
39.88	770.1	70.20	938.2	109.40	1092.6		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9794$							
29.87	696.2	54.88	863.6	79.93	983.2	140.07	1190.5
34.92	736.5	60.22	891.9	90.55	1026.1	159.98	1245.5
39.97	772.8	65.26	917.0	100.14	1062.0		
44.94	805.4	70.33	940.9	109.99	1096.5		
50.18	837.1	75.17	962.8	120.19	1130.2		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9845$							
44.80	806.6	70.39	943.1	119.43	1129.2	179.95	1297.2
50.19	839.2	80.03	985.5	139.95	1191.4		
59.91	892.2	100.60	1065.3	159.48	1245.3		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9898$							
59.98	892.6	79.93	985.0	120.25	1131.6	160.32	1247.2
65.33	919.3	89.96	1025.5	130.39	1163.1	170.19	1272.8
70.30	942.7	100.24	1063.9	140.04	1191.4		
75.33	965.3	110.18	1098.7	149.87	1219.3		

Standard uncertainties:  $u_T = 0.015\text{ K}$ ,  $u_P = 0.05\text{ MPa}$ ,  $u_x = 2 \times 10^{-6}$ ,  $u_c^* = 5.3 \times 10^{-4}c$ ,  $u_c = 5.9 \times 10^{-4}c^*$

<sup>a</sup>(Rivas et al., 2016).

ing relative standard uncertainties of the experimental data (0.062% and 0.081%).

## 5. Discussion

### 5.1. Estimated speed of sound in dense, pure $\text{CO}_2$

Dense-phase pure  $\text{CO}_2$  exhibits a very long vibrational relaxation time,  $\tau_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} \cong 1.71 \times 10^{-8}\text{ s}$ , at 298 K and 69 atm (Bass and Lamb, 1958) and a high absorption coefficient at high frequencies. The absorption coefficient of pure  $\text{CO}_2$  at several pressures and temperatures can be calculated using the equations collected by Lin and Trusler (2014). Under our working conditions,  $\alpha \cong 100\text{--}1850\text{ m}^{-1}$ , far from the upper detection threshold of our device ( $\alpha \cong 40\text{ m}^{-1}$ );  $\text{CO}_2$  is opaque in our facility. However, we can use the catalytic effect of methanol in the deactivation of the vibrating  $\text{CO}_2$  molecules (Knudsen and Fricke, 1940): a vibrating  $\text{CO}_2$  molecule will survive, on average, 86,000 collisions with other  $\text{CO}_2$  molecules at room conditions but only 36 collisions with methanol molecules. In this way, both  $\alpha$  and  $\tau$  decrease significantly.

In this work, we utilized the experimental values of  $c$  in the five  $\text{CO}_2$ -richest,  $\text{CO}_2$  + methanol mixtures,  $x_{\text{CO}_2} > 0.95$ , and those for

the mixture of composition  $x_{\text{CO}_2}=0.9700$  at 263.15 K previously determined by us (Rivas et al., 2016) to estimate the values of  $c$  in pure  $\text{CO}_2$  by extrapolation to  $x_{\text{CO}_2} = 1$ . For this purpose, we used the coefficients from Table 4 to obtain  $c_{\text{fit}}$  data at round values of  $P$  at each  $T$ . These interpolated values were correlated as a function of the  $\text{CO}_2$  mole fraction (Lin and Trusler, 2014):

$$c_{\text{fit}}(x_{\text{CO}_2}) = c_0 + c_1(1 - x_{\text{CO}_2}) + c_2(1 - x_{\text{CO}_2})^2 \quad (8)$$

where  $c_{\text{fit}}(x_{\text{CO}_2} = 1) = c_0$  is the speed of sound in pure  $\text{CO}_2$ . Table 9 presents the correlated values of  $c_{\text{fit}}$  and, for each correlation, the coefficients of Eq. (8), including the value obtained for  $c_0$  and the standard relative uncertainty of  $c_0$ ,  $u_r(c_0)$ . This uncertainty was calculated by combining the relative standard uncertainty of the experimental  $c$ , 0.059% (Rivas et al., 2016), with the relative standard deviation of  $c_0$  determined by Eq. (8). The overall value,  $\overline{u_r(c_0)} = 0.12\%$ , is similar to that obtained by Lin and Trusler (2014) using the same procedure but with a different dopant (propane) and frequency (2 MHz) and lower than the tolerance margin (0.5–2%) presented by the SW EoS in this region (Span and Wagner, 1996).

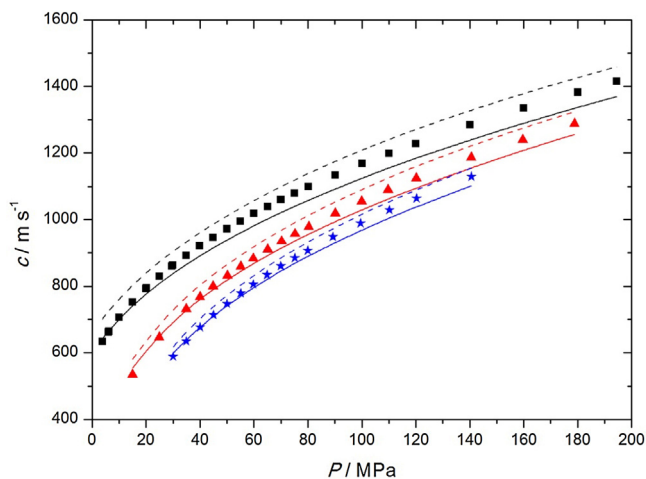
In the literature, experimental data on  $c$  in pure  $\text{CO}_2$  under the same conditions as in this work are scarce. Pitaevskaya and

**Table 3**  
Experimental speed of sound,  $c$ , in the  $\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{OH}$  system at  $T=323.15\text{ K}$  and at compositions  $x$  and pressures  $P$ .

$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.8005$							
24.98	558.1	60.39	832.9	80.33	932.0	120.47	1087.8
30.07	612.5	65.08	858.2	90.06	973.9	140.70	1152.8
50.04	771.9	70.16	884.0	99.72	1012.7	159.50	1207.7
55.40	804.7	75.36	909.1	110.02	1051.2	180.28	1263.6
$x_{\text{CO}_2} = 0.9025$							
24.90	538.9	50.13	750.6	80.16	910.5	140.17	1130.4
29.95	593.0	54.95	780.5	90.12	953.7	160.42	1189.3
34.91	638.4	59.87	808.9	99.79	992.4		
39.98	679.6	65.02	836.9	110.29	1031.6		
45.08	716.9	74.85	885.9	120.09	1065.9		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9503$							
29.99	589.1	50.01	747.2	69.99	860.3	99.49	989.2
34.91	634.9	55.08	778.9	75.12	885.2	110.19	1029.1
40.04	676.9	59.73	805.8	79.95	907.6	120.29	1064.4
45.00	713.4	64.87	833.9	89.27	948.2	140.61	1129.3
$x_{\text{CO}_2} = 0.9700$							
40.00	680.0	64.94	836.9	89.99	953.5	140.13	1129.4
44.88	715.2	70.03	863.0	100.09	993.8	159.98	1186.6
50.07	750.3	74.97	887.0	109.98	1030.5	171.27	1217.0
60.02	810.1	80.16	911.0	120.04	1065.4		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9794$							
54.47	777.7	70.33	864.4	90.57	955.8	119.81	1064.4
60.08	810.4	75.03	887.4	100.13	993.8	139.42	1127.3
65.26	838.5	80.29	911.5	109.91	1030.0	159.41	1184.4
$x_{\text{CO}_2} = 0.9845$							
69.67	860.4	89.68	951.3	120.42	1065.6	150.01	1157.4
75.24	887.4	100.05	992.7	130.13	1097.3	159.54	1184.2
80.28	910.7	110.20	1030.2	140.84	1130.4		
$x_{\text{CO}_2} = 0.9898$							
95.03	971.9	109.51	1026.6	129.94	1095.6	150.71	1158.2
99.68	990.1	119.49	1061.4	139.88	1126.3		

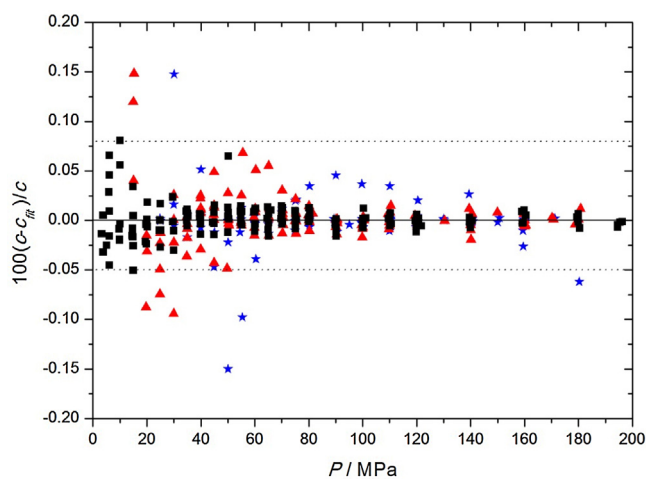
Standard uncertainties:  $u_T = 0.015\text{ K}$ ,  $u_P = 0.05\text{ MPa}$ ,  $u_x = 2 \times 10^{-6}$ ,  $u_c^e = 5.3 \times 10^{-4}c$ ,  $u_c = 5.9 \times 10^{-4}c$ .<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(Rivas et al., 2016)



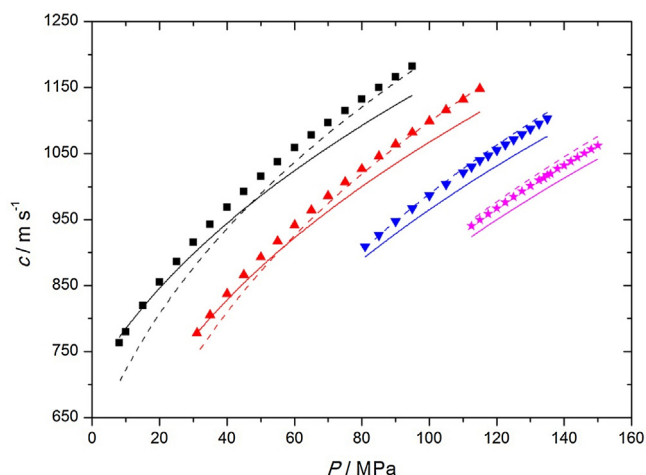
**Fig. 1.** Speed of sound,  $c$ , in  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$  at temperatures  $T$  and pressures  $P$ . Symbols, experimental points:  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15\text{ K}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $T = 298.15\text{ K}$ ;  $\star$ ,  $T = 323.15\text{ K}$ . Solid lines, PC-SAFT EoS; dashed lines, REFPROP 9 software.

Bilevich (1973) determined  $c$  at temperatures  $T = 298\text{--}473\text{ K}$  and pressures  $P = 50\text{--}450\text{ MPa}$  and reported a minimum accuracy of the speed-density equations of 1%. Lin (2013) measured  $c$  at  $263\text{--}363\text{ K}$  and pressures up to  $325\text{ MPa}$  but did not obtain confident values for the uncertainty. Both studies are in good agreement with our results, with overall mean relative deviations  $\overline{MRD}_c = 0.61\%$  and  $\overline{MRD}_c = 0.44\%$ , respectively, when the results at identical temperatures are compared. Al-Siyabi (2013) reported values of  $c$  at



**Fig. 2.** Relative deviations of the experimental speed of sound,  $c$ , from the values obtained from Eq. (7),  $c_{fit}$ , for all experimental points of the studied  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  mixtures.  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15\text{ K}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $T = 298.15\text{ K}$ ;  $\star$ ,  $T = 323.15\text{ K}$ . The deviations of the data used in the Section 5.1 range between  $-0.05\%$  and  $+0.08\%$  (dotted lines).

$T = 268\text{--}301\text{ K}$  and  $P = 3.6\text{--}42\text{ MPa}$  with an accuracy of  $\pm 1\text{ m s}^{-1}$ ; these results are consistent with ours but are not directly comparable because they were measured at different temperatures. In addition, we compared our results with those derived by Lin and Trusler (2014) at the same temperatures using propane as a dopant at  $2\text{ MHz}$ , obtaining  $\overline{MRD}_c = 0.21\%$ . Comparing our results with the values provided by SW EoS, the difference is  $\overline{MRD}_c = 0.43\%$ .

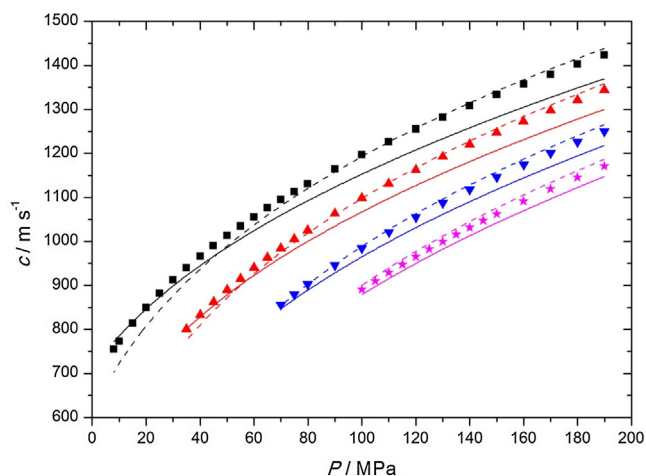


**Fig. 3.** Speed of sound,  $c$ , in  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$  and pressures  $P$ . Symbols, experimental points:  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15$  K;  $\blacktriangle$ ,  $T = 293.15$  K;  $\blacktriangledown$ ,  $T = 333.15$  K;  $\star$ ,  $T = 373.19$  K. Solid lines, PC-SAFT EoS; dashed lines, REFPROP 9 software.

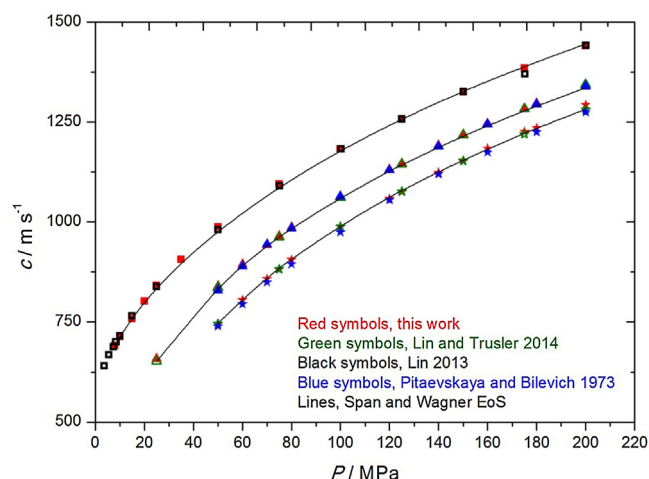
As shown in Figs. 5 and 6, there is good agreement between the whole sets of data. Fig. 7 presents the relative deviations between the literature and this work for  $c$  in pure  $\text{CO}_2$  and those calculated by the SW EoS. The deviations are lower than the tolerance margin of the Span and Wagner equation under these conditions (0.5–2%).

## 5.2. Quantification of the doping effect of methanol in dense, pure $\text{CO}_2$

Fig. 8 presents the mean relative deviations of our experimental values of  $c$  in the  $\text{CO}_2 + \text{methanol}$  mixtures from the values calculated in pure  $\text{CO}_2$  using the SW equation, i.e., the error when the mixtures are considered as pure  $\text{CO}_2$ . For doping at up to 5 mol%, the relative deviations range from  $-1.31\%$  to  $+0.72\%$ , with a  $\overline{\text{MRD}}_c$  of 0.52%. Doping with only 1 mol% of methanol, the sound echoes are clear at 5 MHz in the studied ranges of pressure and temperature, with relative deviations between  $-0.82\%$  and  $+0.52\%$  and  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.38\%$ . These deviations are higher than the experimental



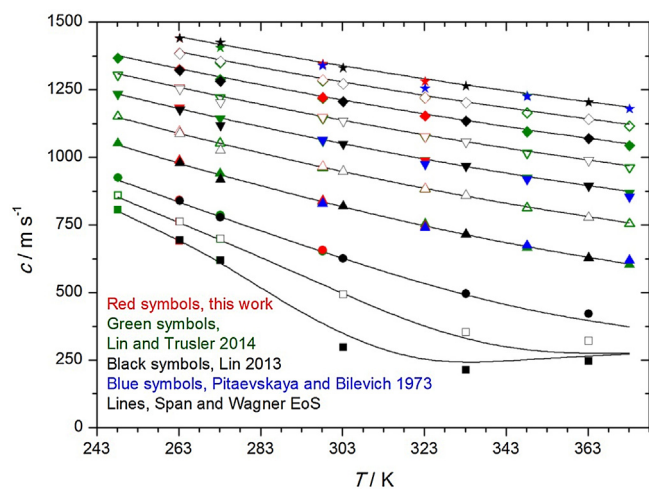
**Fig. 4.** Speed of sound,  $c$ , in  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$  and pressures  $P$ . Symbols, experimental points:  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15$  K;  $\blacktriangle$ ,  $T = 293.15$  K;  $\blacktriangledown$ ,  $T = 333.15$  K;  $\star$ ,  $T = 373.19$  K. Solid lines, PC-SAFT EoS; dashed lines, REFPROP 9 software; system modeled as a binary mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8989$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ .



**Fig. 5.** Speed of sound,  $c$ , in pure  $\text{CO}_2$  versus pressure,  $P$ , at temperatures  $T$ .  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15$  K;  $\blacktriangle$ ,  $T = 298.15$  K;  $\star$ ,  $T = 323.15$  K.

relative standard uncertainty of  $c$  (0.059%) but are almost always within the tolerance margin of the SW equation. Only three of the entire set of experimental points are slightly outside the tolerance margins, and all three are at low pressures (below 10 MPa), low temperature (263.15 K) and high concentrations of methanol.

Fig. 9 shows the correlation of the speed of sound as a function of the composition (Eq. (8), Table 9) at the three studied temperatures and at several pressures. At 263.15 K, every plot (at each of the pressures of Table 9) presents a minimum between  $x_{\text{CO}_2} = 0.960$  and 0.962, inside the studied high-dilution interval ( $x_{\text{CO}_2} > 0.950$ ). At 298.15 K, the plots show either minima (at  $P \leq 80$  MPa) or maxima (at  $P \geq 100$  MPa), being all of them out of the high-dilution interval. Inside this interval,  $c$  increases when the mole fraction of  $\text{CO}_2$  increases for all the plots. At 323.15 K, every plot presents a maximum inside the high-dilution interval, between  $x_{\text{CO}_2} = 0.963$  and 0.972. When comparing each derived speed of sound in pure  $\text{CO}_2$ ,  $c_0$ , with the minimum (at 263.15 K), the maximum (at 323.15 K) or the most different value of  $c$  inside the interval (at 298.15 K), we found that  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.86\%$ , again within the tolerance margin of the SW equation.



**Fig. 6.** Speed of sound,  $c$ , in pure  $\text{CO}_2$  versus temperature,  $T$ , at pressures  $P$ .  $\blacksquare$ ,  $P = 8$  MPa;  $\square$ ,  $P = 15$  MPa;  $\bullet$ ,  $P = 25$  MPa;  $\blacktriangle$ ,  $P = 50$  MPa;  $\triangle$ ,  $P = 75$  MPa;  $\blacktriangledown$ ,  $P = 100$  MPa;  $\triangledown$ ,  $P = 125$  MPa;  $\blacklozenge$ ,  $P = 150$  MPa;  $\lozenge$ ,  $P = 175$  MPa;  $\star$ ,  $P = 200$  MPa.

**Table 4**  
Coefficients of Eq. (7) and the mean relative deviations for the CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH mixtures at compositions  $x$  and temperatures  $T$ .

$x_{\text{CO}_2}$	$T$ (K)	$10 \times a_1$ (MPa m <sup>-1</sup> s)	$10^4 \times a_2$ (MPa m <sup>-2</sup> s <sup>2</sup> )	$10^8 \times a_3$ (MPa m <sup>-3</sup> s <sup>3</sup> )	MRD <sub>c</sub> (%)
0.8005	263.15	2.51877	2.4355	6.345	0.007
	298.15	2.17429	2.2126	7.287	0.033
	323.15	2.00343	2.1208	6.700	0.042
0.9025	263.15	2.50605	2.5074	7.390	0.004
	298.15	2.16483	2.2431	8.072	0.031
	323.15	2.00504	2.1074	6.754	0.005
0.9503	263.15	2.50388	2.5430	7.332	0.019
	298.15	2.16489	2.2715	7.399	0.012
	323.15	2.00015	2.1274	7.100	0.004
0.9700	263.15 <sup>a</sup>	2.50355	2.5400	7.258	0.012
	298.15	2.16314	2.2930	7.535	0.008
	323.15	2.00467	2.1435	7.613	0.009
0.9794	263.15	2.50071	2.5495	7.483	0.009
	298.15	2.16464	2.2995	7.558	0.004
	323.15	2.00334	2.1419	8.354	0.010
0.9845	263.15	2.50066	2.556	7.533	0.008
	298.15	2.16900	2.3230	7.377	0.003
	323.15	2.00545	2.1602	7.498	0.001
0.9898	263.15	2.50598	2.5363	8.680	0.004
	298.15	2.16843	2.3351	7.289	0.006
	323.15	2.06645	1.8687	12.67	0.003

Overall mean relative deviation:  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.012\%$ .

$$\text{MRD}_c (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{c_i - c_{i,\text{fit}}}{c_i} \right|; \overline{\text{MRD}}_c (\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \left| \frac{c_i - c_{i,\text{fit}}}{c_i} \right|.$$

$c_i$ : experimental datum;  $c_{i,\text{fit}}$ : value obtained for the property at the same state point from the correlating Eq. (7);  $N$ : number of points for each isopleth and isotherm;  $N'$ : total number of points.

<sup>a</sup> Rivas et al. (2016).

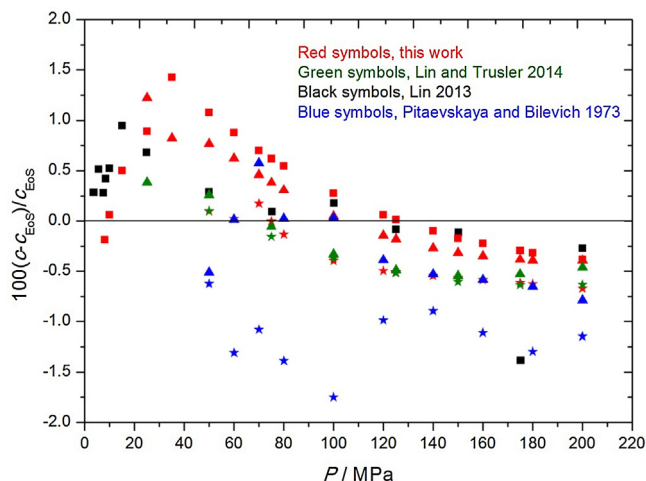
### 5.3. Validation of the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software for the CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH system

A detailed explanation of the application of the PC-SAFT EoS to CO<sub>2</sub> + methanol is given in previous works (Gil et al., 2012; Rivas et al., 2016) in which we studied vapor-liquid equilibrium, critical locus, density and  $c$  over a wide range of temperature and pressure. In these papers, (i) the geometric parameters of the pure compounds were obtained from their critical points; (ii) 2C and 2B association schemes were used for CO<sub>2</sub> and methanol, respectively; (iii) volume translation was included for the density modeling; and (iv) a temperature-dependent binary interaction parameter was necessary. In this work, we maintained the same procedure, and the values of the parameters used are listed in Table S1.

Table 10 reports the mean relative deviations between our experimental data and those calculated using the two models (PC-SAFT and REFPROP 9). Figs. 1 and S1–S6 present our experimental results along with the calculated values for each composition and temperature. The relative deviations between the experimental and calculated values are presented in Figs. S7–S9.

The PC-SAFT EoS relative deviations for each mole fraction and temperature become nearly constant at pressures above approximately 50 MPa at 263.15 K and 90 MPa at 298.15 and 323.15 K; in this region, the deviations increase with increasing CO<sub>2</sub> concentration. At low pressures, the differences are higher at lower concentrations of CO<sub>2</sub> at 298.15 and 323.15 K. The relative deviations obtained using this model range from  $-5.21\%$  to  $+11.4\%$ , with an overall value of  $\overline{\text{MRD}}_c = 2.83\%$ .

The REFPROP 9 software overestimates  $c$  at all studied temperatures, pressures and compositions, with higher deviations at lower working pressures and higher concentrations of methanol. The relative deviations range from 0.3% to 26.3%, and the overall mean relative deviation is  $\overline{\text{MRD}}_c = 4.97\%$ . However, the REFPROP 9 deviations decrease significantly with increasing CO<sub>2</sub>, and for the three CO<sub>2</sub>-richest mixtures,  $\overline{\text{MRD}}_c$  is 1.23%.



**Fig. 7.** Relative deviations of the speed of sound in pure CO<sub>2</sub> obtained in this work and those in the literature,  $c$ , from the values obtained using the Span and Wagner EoS,  $c_{\text{EoS}}$ . ■,  $T = 263.15$  K; ▲,  $T = 298.15$  K; ★,  $T = 323.15$  K.

### 5.4. Effect of methanol on $c$ in a mixture of CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>

To assess the usefulness of doping in a CO<sub>2</sub>-rich mixture of interest for CCS, we used the system CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>. We prepared two mixtures, one without methanol, with composition  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ , and the other doped with 0.8 mol% methanol,  $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ . The amount of methanol was 0.8%, which is lower than the amount required for detecting a signal in pure CO<sub>2</sub> in our facility (Section 4.1). We observed that SO<sub>2</sub> favors the deactivation of the vibrating CO<sub>2</sub> molecules. The value of  $c$  at 5 MHz was measured in both mixtures at eight temperatures between 263.15 and 373.19 K and an overall range of pressures from 7.99 to 190.10 MPa. We obtained good sig-

**Table 5**  
Experimental speed of sound,  $c$ , in the  $\text{CO}_2+\text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$  and pressures  $P$ .

$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
$T = 263.15\text{ K}$							
7.99	763.3	30.00	915.7	55.00	1037.4	80.00	1132.9
9.99	780.2	35.00	943.1	60.00	1059.4	85.00	1149.9
14.99	820.2	40.00	968.8	65.00	1078.0	90.00	1166.5
20.00	855.5	45.00	992.8	70.00	1096.9	95.00	1182.4
25.00	886.2	50.00	1015.6	75.00	1115.2		
$T = 273.15\text{ K}$							
17.99	785.1	40.00	923.2	65.00	1038.9	90.00	1131.3
19.99	800.5	45.00	949.1	70.00	1058.8	95.00	1147.9
25.00	836.0	50.00	973.3	75.00	1078.0	99.99	1163.8
30.00	866.0	55.00	996.2	80.00	1096.4		
34.99	895.6	60.00	1018.1	85.00	1114.2		
$T = 293.15\text{ K}$							
31.03	778.4	55.00	917.5	80.00	1026.9	105.00	1116.1
34.99	805.5	60.01	941.6	85.00	1046.0	110.00	1132.3
39.98	837.6	65.00	964.4	90.00	1064.5	115.01	1148.0
44.99	866.2	70.00	986.2	95.00	1082.2		
49.99	893.3	75.00	1007.0	100.00	1099.4		
$T = 304.16\text{ K}$							
45.97	828.7	65.03	925.9	90.00	1029.8	115.01	1115.9
50.00	851.7	69.99	950.5	95.00	1048.3	119.99	1131.8
55.00	878.6	75.00	972.1	100.00	1066.1		
59.98	903.8	79.99	990.9	105.00	1083.3		
65.00	927.7	85.00	1010.7	110.00	1099.9		
$T = 313.15\text{ K}$							
62.01	882.4	79.99	962.9	100.00	1039.8	120.00	1107.1
64.99	897.1	84.99	983.3	105.00	1057.5	124.99	1122.5
69.99	920.5	90.00	1002.8	110.00	1074.5		
74.99	943.1	95.00	1021.7	115.00	1091.0		
$T = 333.15\text{ K}$							
80.99	909.6	105.00	1003.7	120.00	1055.4	132.49	1095.1
85.00	926.8	110.00	1021.4	122.50	1063.6	135.00	1102.9
90.00	947.5	112.51	1030.1	125.00	1071.7		
94.99	967.5	115.00	1040.0	127.50	1079.6		
99.99	986.5	117.50	1047.1	130.00	1087.5		
$T = 353.15\text{ K}$							
97.99	929.4	113.99	988.7	127.99	1036.3	138.00	1066.7
100.00	936.7	116.00	995.8	129.98	1041.4	140.00	1072.7
101.97	944.4	118.00	1002.7	132.00	1049.1	142.01	1078.9
103.99	952.1	120.00	1009.5	132.49	1049.4	144.00	1084.8
106.01	959.7	122.00	1016.3	133.97	1054.0	145.01	1087.2
108.00	967.1	124.00	1023.0	134.96	1057.3		
109.98	974.3	126.00	1028.4	136.01	1060.4		
111.99	981.6	127.48	1033.3	137.49	1065.0		
$T = 373.19\text{ K}$							
112.49	940.4	125.00	984.6	135.00	1017.7	144.00	1044.3
115.00	949.7	127.51	993.1	135.99	1019.3	145.99	1050.4
117.50	958.5	129.99	1001.3	138.00	1027.1	148.00	1056.4
119.99	967.3	132.49	1009.6	140.00	1032.0	150.00	1062.3
122.50	976.1	133.98	1012.9	141.98	1038.1		

Standard uncertainties:  $u_T = 0.015\text{ K}$ ,  $u_P = 0.05\text{ MPa}$ ,  $u_x = 1 \times 10^{-6}$ ,  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$ ,  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$ .

nals in both mixtures in these ranges, which permitted comparison to quantify the effect of methanol on the experimental values of  $c$ .

To compare the results for both mixtures, we extrapolated the experimental values of  $c$  in the binary mixture at each  $T$  up to 190.0 MPa using Eq. (7) and the coefficients from Table 7. The relative deviations are between  $-0.96\%$  and  $+0.29\%$  (Fig. 10). These deviations are similar to those for the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}(1\%)$  mixture (Section 5.2, Fig. 8). The overall mean relative deviation is only 0.17%, less than half that of the last mixture value (0.38%) and approximately twice the experimental relative standard uncertainty of the measurements for the ternary mixture (0.081%). The trend of the deviations with temperature is not clear, and larger differences are observed at low pressures.

### 5.5. Validation of the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software for the $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ and $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ mixtures

The  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system (two non-associated compounds) was modeled with the PC-SAFT EoS using the original parameters from Gross and Sadowski (2001) and the binary interaction parameter published by Diamantonis et al. (2013) (Table S1).

Both models, PC-SAFT and REFPROP 9, adequately predict  $c$  in this mixture (Table 11), but the trends with pressure are opposite (Figs. 3 and S10). The overall mean relative deviation using PC-SAFT is  $\overline{MRD}_c = 2.19\%$ , and the deviation increases with increasing pressure. However, REFPROP 9 results in higher deviations at lower pressures, with  $\overline{MRD}_c = 1.39\%$ . For both models, higher deviations are observed at lower temperatures.



**Table 6**  
Experimental speed of sound,  $c$ , in the  $\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{OH}+\text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$  and pressures  $P$ .

$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$c$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
$T = 263.15$ K							
8.00	754.8	39.98	965.8	74.98	1113.2	140.00	1308.4
9.99	772.9	44.97	990.0	79.95	1131.1	149.97	1333.0
14.99	813.7	49.97	1013.0	89.98	1164.8	160.00	1357.0
19.95	849.5	54.96	1034.8	99.98	1196.7	170.03	1379.9
24.97	882.2	59.98	1055.8	110.00	1226.7	180.03	1402.2
29.97	912.0	65.00	1075.7	119.96	1255.1	190.00	1423.4
35.01	939.9	69.99	1094.9	129.97	1282.3		
$T = 273.15$ K							
17.97	777.7	49.96	970.7	84.98	1112.3	140.00	1278.1
20.01	794.0	54.97	993.9	89.98	1130.1	149.92	1303.1
24.95	829.6	59.98	1015.9	99.98	1162.5	160.00	1328.2
30.00	862.7	64.97	1036.8	109.95	1193.8	169.96	1351.6
34.97	892.4	70.01	1056.8	114.99	1208.5	179.99	1374.5
40.02	919.4	74.95	1076.2	119.97	1223.4	189.95	1396.0
45.00	946.6	79.98	1094.8	129.98	1251.0		
$T = 293.15$ K							
34.98	801.0	64.98	962.8	110.01	1131.8	169.97	1297.5
40.00	833.1	69.99	984.7	119.98	1162.8	180.01	1321.2
45.00	862.6	75.01	1005.7	129.96	1192.3	189.99	1344.0
49.97	889.8	79.97	1025.9	139.96	1220.3		
54.96	915.4	89.99	1063.8	149.99	1247.2		
59.98	939.7	100.00	1098.8	159.97	1272.8		
$T = 304.16$ K							
47.06	830.9	70.00	947.0	109.98	1099.2	159.99	1244.1
50.02	847.3	74.99	968.8	119.98	1131.2	169.98	1269.2
54.98	874.5	79.95	989.4	130.01	1161.6	179.99	1293.6
59.99	900.0	89.99	1028.9	139.99	1190.2	189.99	1316.8
65.00	924.0	100.01	1065.4	150.00	1217.6		
$T = 313.15$ K							
54.92	843.3	79.99	961.6	129.97	1137.4	179.98	1271.7
60.01	869.2	89.95	1001.5	139.99	1166.8	189.98	1295.2
65.04	894.2	99.96	1039.0	149.93	1194.2		
69.98	917.9	109.95	1073.8	159.94	1221.2		
75.00	940.3	120.01	1106.7	169.95	1247.1		
$T = 333.15$ K							
69.98	856.2	100.03	984.9	140.02	1117.6	180.01	1226.2
74.94	880.1	110.04	1021.0	149.98	1146.6	189.97	1250.5
79.99	903.0	119.96	1055.0	159.99	1174.4		
89.98	945.3	130.00	1087.3	169.96	1200.7		
$T = 353.15$ K							
84.98	872.7	109.97	972.8	134.99	1057.4	170.00	1158.2
90.00	894.4	115.00	991.0	139.97	1072.6	179.93	1184.1
95.00	915.1	119.99	1008.1	144.96	1087.8	190.10	1209.3
100.00	935.1	124.97	1025.0	149.96	1102.5		
105.00	954.3	130.00	1041.3	160.01	1131.0		
$T = 373.19$ K							
99.99	890.5	119.98	965.4	139.95	1031.6	169.95	1119.1
104.96	910.2	124.96	982.7	145.02	1047.2	179.93	1145.5
110.01	929.3	129.96	999.5	150.00	1062.2	189.94	1171.2
115.04	947.7	134.96	1015.9	159.93	1091.2		

Standard uncertainties:  $u_T = 0.015$  K,  $u_P = 0.05$  MPa,  $u_x = 2 \times 10^{-6}$ ,  $u_c^e = 8.1 \times 10^{-4}c$ ,  $u_c = 8.1 \times 10^{-4}c$ .

**Table 7**  
Coefficients and  $P^\#$  of Eq. (7) along with the mean relative deviations for the  $\text{CO}_2+\text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$ .

$T$ (K)	$P^\#$ (MPa)	$10 \times a_1$ ( $\text{MPa m}^{-1} \text{s}$ )	$10^4 \times a_2$ ( $\text{MPa m}^{-2} \text{s}^2$ )	$10^8 \times a_3$ ( $\text{MPa m}^{-3} \text{s}^3$ )	$\overline{MRD}_c$ (%)
263.15	30.00	1.76485	2.2533	10.30	0.030
273.15	30.00	1.64259	2.0347	11.88	0.019
293.15	50.00	1.92170	2.3548	4.024	0.025
304.16	65.00	2.17783	2.5527	-1.847	0.027
313.15	80.00	2.42432	2.3997	6.009	0.020
333.15	100.00	2.70016	2.6889	-1.251	0.022
353.15	110.00	2.78887	2.7460	14.29	0.027
373.19	120.00	2.86153	3.7143	-51.84	0.030

Overall mean relative deviation  $\overline{MRD}_c = 0.025\%$ .

$$\overline{MRD}_c (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{c_i - c_{i,fit}}{c_i} \right|; \overline{MRD}_c (\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \left| \frac{c_i - c_{i,fit}}{c_i} \right|.$$

$c_i$ : experimental datum;  $c_{i,fit}$ : value obtained for the property at the same state point from the correlating Eq. (7);  $N$ : number of points for each isotherm;  $N'$ : total number of points.

**Table 8**

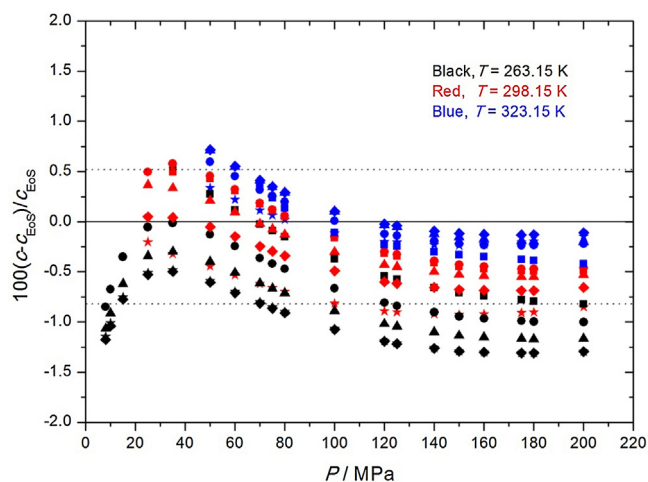
Coefficients and  $P^\#$  of Eq. (7) along with the mean relative deviations for the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at temperatures  $T$ .

$T$ (K)	$P^\#$ (MPa)	$10 \times a_1$ ( $\text{MPa m}^{-1} \text{s}$ )	$10^4 \times a_2$ ( $\text{MPa m}^{-2} \text{s}^2$ )	$10^8 \times a_3$ ( $\text{MPa m}^{-3} \text{s}^3$ )	$\overline{MRD}_c$ (%)
263.15	50.00	2.22847	2.5432	8.303	0.009
273.15	50.00	2.10376	2.4528	7.911	0.017
293.15	80.00	2.54506	2.5949	8.365	0.006
304.16	90.00	2.65293	2.6121	8.018	0.008
313.15	95.00	2.68592	2.5895	8.536	0.015
333.15	100.00	2.65349	2.5408	7.572	0.007
353.15	120.00	2.92232	2.6115	8.911	0.005
373.19	125.00	2.93618	2.5359	9.762	0.006

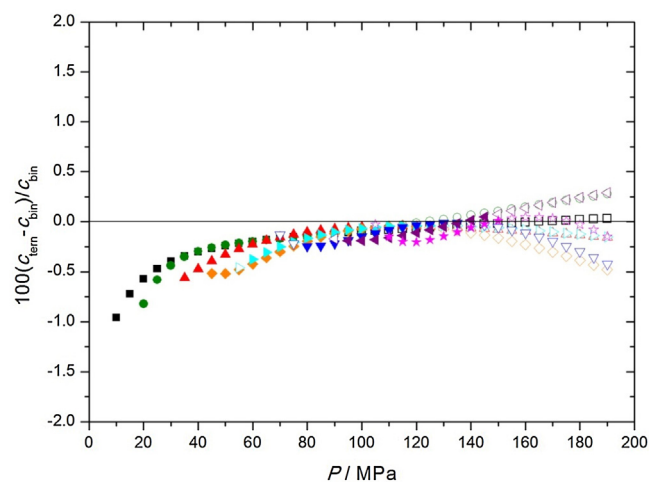
Overall mean relative deviation  $\overline{MRD}_c = 0.010\%$ .

$$\overline{MRD}_c (\%) = \frac{100}{N} \sum_i^N \left| \frac{c_i - c_{i,fit}}{c_i} \right|; \overline{MRD}_c (\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \left| \frac{c_i - c_{i,fit}}{c_i} \right|.$$

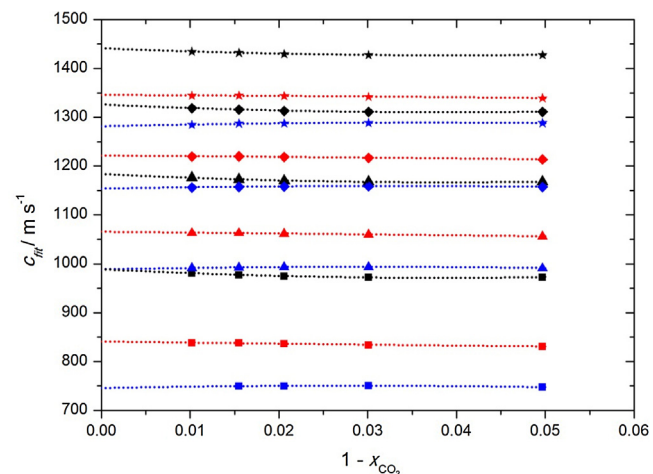
$c_i$ : experimental datum;  $c_{i,fit}$ : value obtained for the property at the same state point from the correlating Eq. (7);  $N$ : number of points for each isotherm;  $N'$ : total number of points.



**Fig. 8.** Relative deviations of the experimental speed of sound in  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  mixtures in this work,  $c$ , from the speed of sound in pure  $\text{CO}_2$  calculated by the Span and Wagner EoS,  $c_{\text{EoS}}$ .  $\star$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$ ;  $\blacklozenge$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9700$ ;  $\blacktriangle$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9794$ ;  $\bullet$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9845$ ;  $\blacksquare$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9898$ . Deviations when doping with 1% of methanol lie between the dotted lines.



**Fig. 10.** Relative deviations between the  $P$ - $c$ - $T$  data in this work for the binary ( $c_{\text{bin}}$ )  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ) and the ternary ( $c_{\text{ter}}$ )  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ) mixtures at temperatures  $T$  and pressures  $P$ .  $\blacksquare$ ,  $T = 263.15$  K;  $\bullet$ ,  $T = 273.15$  K;  $\blacktriangle$ ,  $T = 293.15$  K;  $\blacklozenge$ ,  $T = 304.16$  K;  $\blacktriangleright$ ,  $T = 313.15$  K;  $\blacktriangledown$ ,  $T = 333.15$  K;  $\blacktriangleleft$ ,  $T = 353.15$  K;  $\star$ ,  $T = 373.19$  K. Solid symbols, correlated data; empty symbols, extrapolated data (Eq. (7), Tables 7 and 8).



**Fig. 9.** Correlation of the speed of sound calculated with Eq. (7),  $c_{\text{fit}}$ , as a function of the  $\text{CO}_2$  mole fraction,  $x_{\text{CO}_2}$ , for the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  mixtures at the three studied temperatures and at several pressures (Eq. (8), Table 9).  $\blacksquare$ ,  $P = 50$  MPa;  $\blacktriangle$ ,  $P = 100$  MPa;  $\blacklozenge$ ,  $P = 150$  MPa;  $\star$ ,  $P = 200$  MPa. Black,  $T = 263.15$  K; red,  $T = 298.15$  K; blue,  $T = 323.15$  K.

The  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  mixture was modeled in two different ways:

- Considering the actual composition of the ternary mixture ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ). Modeling with PC-SAFT EoS, the pure compound parameters for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  and its interaction binary parameter,  $k_{ij}$  ( $\text{CO}_2$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ ), were as described in Section 5.3 (mixture  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ). The pure compound parameters for  $\text{SO}_2$  and the  $\text{CO}_2$ – $\text{SO}_2$  binary interaction parameter were taken from the literature, as described above (mixture  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ ). It was assumed  $k_{ij}$  ( $\text{SO}_2$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ ) = 0 due to the small amount of both compounds in the mixture. The parameters are presented in Table S1. The deviations obtained for modeling this mixture as a ternary mixture are presented in Table 11 and Figs. S11 and S12. By comparing our data with the PC-SAFT calculated values, we obtained an overall  $\overline{MRD}_c = 3.24\%$ , and the observed deviations decrease with increasing temperature. From REFPROP 9, the overall  $\overline{MRD}_c = 1.28\%$ , and the deviations are higher at low temperatures and pressures.
- Considering the ternary mixture as a binary mixture in which the methanol mole fraction is added to that of  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8889 + 0.0080$ ;  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ). Both models were applied using the same procedure described above for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture. The deviations obtained are presented in Table 11 and Figs. 4 and S13. The overall deviations obtained

**Table 9**  
Speed of sound in the CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH mixtures calculated using Eq. (7),  $c_{fit}$ , and the coefficients of Eq. (8),  $c_i$ , at temperatures  $T$  and at pressures  $P$ .  $c_0$  is the derived speed of sound in pure CO<sub>2</sub>, and  $u_r(c_0)$  is the standard relative uncertainty of  $c_0$ . Italicized figures are extrapolated values.

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$c_{fit}$ (m s <sup>-1</sup> )					$c_0$ (m s <sup>-1</sup> )	$c_1$ (m s <sup>-1</sup> )	$c_2$ (m s <sup>-1</sup> )	$u_r(c_0)$ (%)
		$x_{CO_2} =$								
		0.9503	0.9700 <sup>a</sup>	0.9794	0.9845	0.9898				
263.15	8	684.93	684.73	685.50	687.00		691.61	-387	5087	0.24
	10	706.15	705.96	706.87	708.57		713.82	-440	5753	0.25
	15	753.13	752.97	754.14	756.18		762.63	-538	6985	0.26
	25	830.13	829.98	831.53	833.92		841.81	-654	8437	0.25
	35	893.30	893.16	894.95	897.51	902.28	910.43	-994	13118	0.08
	50	972.48	972.34	974.35	977.02	980.95	988.79	-927	12092	0.16
	60	1018.25	1018.11	1020.21	1022.90	1026.61	1034.38	-911	11826	0.13
	70	1059.93	1059.80	1061.95	1064.65	1068.24	1075.98	-902	11679	0.12
	75	1079.51	1079.38	1081.55	1084.25	1087.80	1095.53	-899	11626	0.12
	80	1098.35	1098.23	1100.41	1103.11	1106.63	1114.35	-896	11578	0.12
	100	1167.60	1167.50	1169.70	1172.37	1175.81	1183.43	-883	11383	0.11
	120	1229.13	1229.05	1231.23	1233.84	1237.20	1244.67	-864	11118	0.10
	125	1243.54	1243.47	1245.63	1248.24	1251.57	1258.99	-858	11038	0.10
	140	1284.81	1284.76	1286.88	1289.44	1292.67	1299.93	-838	10762	0.10
	150	1310.86	1310.83	1312.92	1315.45	1318.60	1325.73	-823	10550	0.10
	160	1335.88	1335.87	1337.91	1340.42	1343.48	1350.47	-805	10318	0.10
	175	1371.69	1371.70	1373.69	1376.15	1379.06	1385.82	-777	9935	0.10
180	1383.21	1383.23	1385.19	1387.64	1390.49	1397.18	-767	9799	0.09	
200	1427.43	1427.48	1429.35	1431.73	1434.35	1440.69	-724	9216	0.09	
298.15	25	648.39	650.03	652.10	652.94		657.66	-346	3214	0.19
	35	732.30	734.96	737.12	738.89	738.29	740.74	-183	219	0.27
	50	830.58	833.85	836.02	838.07	837.87	840.73	-236	619	0.21
	60	885.13	888.56	890.71	892.73	892.62	895.42	-234	512	0.19
	70	933.76	937.26	939.38	941.32	941.24	943.92	-222	330	0.18
	75	956.32	959.83	961.93	963.83	963.75	966.35	-215	230	0.17
	80	977.88	981.39	983.48	985.32	985.24	987.77	-207	130	0.16
	100	1056.03	1059.48	1061.49	1063.13	1063.01	1065.23	-175	-238	0.15
	120	1124.27	1127.60	1129.55	1130.99	1130.83	1132.76	-146	-528	0.14
	125	1140.13	1143.42	1145.35	1146.75	1146.57	1148.45	-139	-587	0.13
	140	1185.28	1188.45	1190.34	1191.62	1191.40	1193.11	-122	-738	0.13
	150	1213.62	1216.71	1218.56	1219.77	1219.53	1221.14	-112	-817	0.13
	160	1240.73	1243.73	1245.55	1246.70	1246.43	1247.95	-103	-880	0.12
	175	1279.35	1282.22	1284.00	1285.06	1284.76	1286.17	-91	-948	0.12
	180	1291.73	1294.56	1296.32	1297.35	1297.05	1298.42	-88	-964	0.12
	200	1339.10	1341.75	1343.46	1344.39	1344.05	1345.31	-77	-1002	0.12
	323.15	50	747.17	749.99	749.95	749.08		745.36	341	-6138
60		807.33	810.01	809.96	809.20		805.73	317	-5739	0.12
70		860.25	862.82	862.80	862.01	862.45	860.77	170	-3615	0.14
75		884.61	887.12	887.12	886.30	886.13	884.01	308	-4557	0.11
80		907.80	910.26	910.26	909.41	908.84	906.41	285	-5180	0.08
100		991.20	993.39	993.39	992.45	991.30	988.44	350	-5935	0.10
120		1063.37	1065.26	1065.15	1064.20	1063.07	1060.24	343	-5649	0.09
125		1080.07	1081.88	1081.72	1080.79	1079.66	1076.85	340	-5547	0.09
140		1127.49	1129.05	1128.75	1127.89	1126.72	1123.96	333	-5287	0.09
150		1157.16	1158.55	1158.14	1157.34	1156.09	1153.32	334	-5181	0.09
160		1185.49	1186.70	1186.16	1185.45	1184.06	1181.25	341	-5147	0.09
175		1225.77	1226.71	1225.95	1225.40	1223.68	1220.75	361	-5235	0.10
180		1238.66	1239.51	1238.68	1238.19	1236.32	1233.34	370	-5301	0.10
200		1287.91	1288.39	1287.23	1287.00	1284.45	1281.15	420	-5745	0.13

Overall standard relative uncertainty of  $c_0$ ,  $\overline{u_r(c_0)} = 0.12\%$ .

Standard uncertainty of  $c$ :  $u_c = 5.9 \times 10^{-4} c^b$ ,  $\overline{u_r(c_0)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_r(c_0)_i$ ;  $N$ : number of pressures in Table 9.

<sup>a</sup>At 263.15 K, experimental data from Rivas et al. (2016). <sup>b</sup>(Rivas et al., 2016).

using PC-SAFT and REFPROP 9 were  $\overline{MRD_c} = 2.35\%$  and 1.26%, respectively. The trends with  $P$  and  $T$  are similar to those observed in (a).

Regarding the variation of the relative deviations with pressure, for both methods of modeling, (a) and (b), both models exhibited opposite trends (Figs. S12 and S13). Similar behavior was observed in the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture (Fig. S10).

PC-SAFT more accurately reproduces the experimental results of the ternary mixture if it is modeled as binary rather than as ternary, whereas REFPROP 9 produces similar results for binary and ternary modeling.

## 6. Conclusions

Due to the great difficulties in determining  $c$  in pure CO<sub>2</sub> and in many CO<sub>2</sub>-rich mixtures of interest for CCS, we evaluated the suitability of methanol as a doping agent at a frequency of 5 MHz. The addition of methanol between 1% and 5% to pure CO<sub>2</sub> enabled the measurement of  $c$  at the cited frequency in the studied ranges of pressure and temperature. This effect was studied by the measurement of  $c$  in seven CO<sub>2</sub> + methanol mixtures with  $0.8005 < x_{CO_2} < 0.9898$  at temperatures  $T = 263.15, 298.15$  and 323.15 K at a global pressure range of 3.28–196.30 MPa. The standard uncertainty of the experimental results,  $u_c = 5.9 \times 10^{-4} c$ , is within the values reported in the literature. By extrapolation of the experi-

**Table 10**

Comparison between the experimental  $P - c - T - x_{\text{CO}_2}$  data for the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  mixtures studied in this work and those calculated using the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software, at temperatures  $T$ .

$x_{\text{CO}_2}$	$\overline{MRD}_c$ (%) $T = 263.15 \text{ K}$		$\overline{MRD}_c$ (%) $T = 298.15 \text{ K}$		$\overline{MRD}_c$ (%) $T = 323.15 \text{ K}$	
	PC-SAFT	REFPROP 9	PC-SAFT	REFPROP 9	PC-SAFT	REFPROP 9
0.8005	2.12	11.7	2.09	12.9	2.16	11.0
0.9025	2.56	7.12	1.60	7.65	1.57	6.49
0.9503	2.82	4.95	2.05	4.23	1.55	3.16
0.9700	3.08	3.62	2.61	2.29	2.56	1.40
0.9794	3.98	2.15	3.22	1.34	2.95	0.86
0.9845	4.32	1.55	3.66	0.85	3.09	0.74
0.9898	5.01	0.80	3.86	0.64	3.15	0.65

Overall mean relative deviations  $\overline{MRD}_c = 2.83\%$  for PC-SAFT and  $4.97\%$  for REFPROP 9

$$\overline{MRD}_c(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{c_{i,\text{model}} - c_{i,\text{exp}}}{c_{i,\text{exp}}} \right|; \overline{MRD}_c(\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \left| \frac{c_{i,\text{model}} - c_{i,\text{exp}}}{c_{i,\text{exp}}} \right|.$$

$c_{i,\text{exp}}$ : experimental values;  $c_{i,\text{model}}$ : values calculated using the PC-SAFT EoS or the REFPROP 9 software;  $N$ : number of points for each isotherm and isopleth;  $N'$ : total number of points.

**Table 11**

Comparison between the experimental  $P - c - T$  data for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ) and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8889$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0080$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ) mixtures studied in this work and those calculated using the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software at temperatures  $T$ . The ternary mixture was modeled as a ternary (a) and binary mixture of composition  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ (b).

$T$ (K)	$\overline{MRD}_c$ (%) $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$		$\overline{MRD}_c$ (%) $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ (a)		$\overline{MRD}_c$ (%) $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ (b)	
	PC-SAFT	REFPROP 9	PC-SAFT	REFPROP 9	PC-SAFT	REFPROP 9
263.15	2.52	3.19	4.32	2.16	2.83	1.86
273.15	2.32	2.51	4.04	1.66	2.66	1.44
293.15	2.14	1.43	3.49	1.14	2.36	1.02
304.16	2.23	0.92	3.20	0.89	2.29	0.84
313.15	2.28	0.53	3.00	0.75	2.27	0.79
333.15	2.20	0.53	2.55	0.70	2.12	0.96
353.15	2.04	0.87	2.16	0.96	1.94	1.25
373.19	1.88	1.12	1.77	1.23	1.76	1.51
$\overline{MRD}_c$ (%)	2.19	1.39	3.24	1.28	2.35	1.26

$$\overline{MRD}_c(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{c_{i,\text{model}} - c_{i,\text{exp}}}{c_{i,\text{exp}}} \right|; \overline{MRD}_c(\%) = \frac{100}{N'} \sum_{i=1}^{N'} \left| \frac{c_{i,\text{model}} - c_{i,\text{exp}}}{c_{i,\text{exp}}} \right|.$$

$c_{i,\text{exp}}$ : experimental values;  $c_{i,\text{model}}$ : values calculated using the PC-SAFT EoS or the REFPROP 9 software;  $N$ : number of points for each mixture and isotherm;  $N'$ : total number of points for each mixture.

mental results to  $x_{\text{CO}_2} = 1$ , we obtained  $c$  in pure  $\text{CO}_2$ . The derived results exhibited deviations between 0.21% and 0.61% from the literature data and of 0.43% from the Span and Wagner EoS for pure  $\text{CO}_2$ . The quantification of the doping effect was estimated by calculating the error in  $c$  if the mixtures were considered pure  $\text{CO}_2$ . When doping with 1% methanol, we obtained reproducible measures and  $\overline{MRD}_c = 0.38\%$  with respect to pure  $\text{CO}_2$  (Span and Wagner EoS). These deviations are within the tolerance margin of the Span and Wagner equation under the studied conditions (0.5–2%).

The experimental results of the mixtures were compared with those calculated using the PC-SAFT EoS and the REFPROP 9 software, resulting in  $\overline{MRD}_c$  of 2.83% and 4.97%, respectively. The differences with REFPROP 9 decrease significantly with increasing  $\text{CO}_2$  and are 11.9% for  $x_{\text{CO}_2} = 0.8005$  and only 1.23%, on average, for the three  $\text{CO}_2$ -richest compositions.

The effect of methanol on the mixture of interest for CCS technology was studied by comparing the  $c$  results for two  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  (binary, undoped) and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  (ternary, doped) mixtures with the same  $\text{SO}_2$  mole fraction ( $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ), the second one containing 0.8% methanol. The working temperature and pressure ranged from 263.15 to 373.19 K and from 7.99 to 190.10 MPa. The experimental standard uncertainties were  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$  for the undoped mixture and  $u_c = 8.1 \times 10^{-4}c$  for the doped mixture.

When comparing the  $c$  results for both mixtures, we observed that the overall mean relative deviation was  $\overline{MRD}_c = 0.17\%$ , approximately half that observed when 1% methanol was added to pure  $\text{CO}_2$  (0.38%) and approximately twice the experimental rel-

ative standard uncertainty of  $c$  in the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  mixtures (0.081%).

Both mixtures were modeled with PC-SAFT EoS and REFPROP 9 software, and the following overall mean relative deviations were obtained: 2.19% and 1.39%, respectively, for the binary mixture and 3.24% and 1.28%, respectively, for the ternary (doped) mixture. When the ternary mixture was modeled as if it was a binary mixture, the deviations were 2.35% with PC-SAFT and 1.26% with REFPROP 9.

We verified the suitability of methanol as a doping agent to obtain reliable values of  $c$  at 5 MHz in pure dense  $\text{CO}_2$  and in a  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture of interest for CCS. Moreover, we have also quantified the effect of methanol on  $c$  in these systems. The effect of methanol on the experimental values is small, and the effect of methanol on modeling is negligible. These results will allow us to obtain reliable values of  $c$  in  $\text{CO}_2$ -rich mixtures that would otherwise not be possible.

## Acknowledgements

This research received funding from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain ENE2013-44336-R and from the Government of Aragon and the European Regional Development Fund.

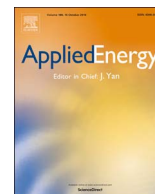
## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.09.014>

## References

- Al- Siyabi, I., 2013. *Effect of Impurities on CO<sub>2</sub> Stream Properties*, Ph.D Thesis. Heriot Watt University, Edinburgh, U.K.
- Allen, M.R., Frame, D.J., Huntingford, C., Jones, C.D., Lowe, J.A., Meinshausen, M., Meinshausen, N., 2009. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. *Nature* 458, 1163–1166, <http://dx.doi.org/10.1038/nature08019>.
- Aursand, P., Hammer, M., Munkejord, S.T., Wilhelmsen, O., 2013. Pipeline transport of CO<sub>2</sub> mixtures: models for transient simulation. *Int. J. Greenh. Gas Control* 15, 174–185, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.02.012>.
- Ball, S.J., Trusler, J.P.M., 2001. Speed of sound of n-hexane and n-hexadecane at temperatures between 298 and 373 K and pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.* 22, 427–443, <http://dx.doi.org/10.1023/A:101077030612>.
- Bass, R., Lamb, J., 1958. Ultrasonic relaxation of the vibrational specific heat of carbon dioxide, sulphur hexafluoride, nitrous oxide, cyclopropane and methyl chloride in the liquid state. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 247, 168–185, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1958.0176>.
- Bergès, B.J.P., Leighton, T.G., White, P.R., 2015. Passive acoustic quantification of gas fluxes during controlled gas release experiments. *Int. J. Greenh. Gas Control* 38, 64–79, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.02.008>.
- Boot- Handford, M.E., Abanades, J.C., Anthony, E.J., Blunt, M.J., Brandani, S., MacDowell, N., Fernández, J.R., Ferrari, M.C., Gross, R., Hallett, J.P., Haszeldine, R.S., Heptonstall, P., Lyngfelt, A., Makuch, Z., Mangano, E., Porter, R.T.J., Pourkashanian, M., Rochelle, G.T., Shah, N., Yao, J.G., Fennell, P.S., 2014. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.* 7, 130–189, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee42350f>.
- Dávila, M.J., Trusler, J.P.M., 2009. Thermodynamic properties of mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone and methanol at temperatures between 298.15 K and 343.15 K and pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 41, 35–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.08.003>.
- de Reuck, K.M., Craven, R.J.B., 1993. *Methanol*. In: *International Thermodynamic Tables of the Fluid State—12*. IUPAC, Blackwell Scientific Publications, London.
- Diamantonis, N.I., Boulougouris, G.C., Mansoor, E., Tsangaris, D.M., Economou, I.G., 2013. Evaluation of cubic, SAFT, and PC-SAFT equations of state for the vapor-liquid equilibrium modeling of CO<sub>2</sub> mixtures with other gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 3933–3942, <http://dx.doi.org/10.1021/ie303248q>.
- Dykhno, L., 2011. Quest CCS Project: Quest pipelines flow and flow assurance design and operability report. 07-2-LA- 5507- 0003.
- Eiber, R.J., Bubnik, T.A., Maxey, W.A., 1993. GASDECOM: Computer code for the calculation of gas decompression speed that is included in fracture control technology for natural gas pipelines. NG-18 Report 208. American Gas Association Catalog N L51691.
- Eshahomi, A., Lu, Ch., Michal, G., Liu, X., Godbole, A., Venton, P., 2015. Decompression wave speed in CO<sub>2</sub> mixtures: CFD modelling with the GERG-2008 equation of state. *Appl. Energy* 140, 20–32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.054>.
- Esteban, A., Hernández, V., Lunsfor, K., 2000. *Exploit the benefits of metanol*. In: *Proceedings of 79th GPA Annual Convention*, Atlanta, USA.
- Feng, Y., Hu, S., Liu, X., Luo, G., Zhu, G., 2014. Prevention and disposal technologies of gas hydrates in high-sulfur gas reservoirs containing CO<sub>2</sub>. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 19, 344–349, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2014.05.024>.
- Gil, L., Blanco, S., Rivas, C., Laga, E., Fernández, J., Artal, M., Velasco, I., 2012. Experimental determination of the critical loci for {n-C6H14 or CO<sub>2</sub> + alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behavior using PC-SAFT EoS. *J. Supercrit. Fluids* 71, 26–44, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.07.008>.
- Gimeno, B., Fernández, J., Artal, M., Blanco, S.T., Velasco, I., 2015. CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> co-capture assessment. Part 1. In: *International Forum on Recent Developments of CCS Implementations*, Athens, 26th–27th March.
- Gross, J., Sadowski, G., 2001. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1244–1260, <http://dx.doi.org/10.1021/ie0003887>.
- Gross, J., Sadowski, G., 2002. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5510–5515, <http://dx.doi.org/10.1021/ie010954d>.
- Hansen, J., Sato, M., Kharecha, P., Beerling, D., Berner, R., Masson-Delmotte, V., Pagani, M., Raymo, M., Royer, D.L., Zachos, J.C., 2008. Target atmospheric CO<sub>2</sub>: where should humanity aim? *Open Atmos. Sci. J.* 2, 217–231, <http://dx.doi.org/10.2174/1874282300802010217>.
- Herget, C.M., 1940. Ultrasonic velocity in carbon dioxide and ethylene in the critical region. *J. Chem. Phys.* 8, 537–542, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1757078>.
- IEA, 2012. *Energy Technology Perspectives*. Pathways to a Clean Energy System. [https://www.iea.org/publications/free\\_publications/publication/energy-technology-perspectives-2012.html](https://www.iea.org/publications/free_publications/publication/energy-technology-perspectives-2012.html).
- KP, 1998. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.
- Kemper, J., Sutherland, L., Watt, J., Santos, S., 2014. Evaluation and analysis of the performance of dehydration units for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Proc.* 63, 7568–7584, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.792>.
- Kerestecioglu, U., Haberle, T., 2010. Rectisol® Wash Units. *Acid gas removal for polygeneration concepts downstream gasification*. In: *GTC Conference*, Washington DC, USA.
- Kleiner, M., Sadowski, G., 2007. Modeling of polar systems using PCP-SAFT: an approach to account for induced- association interactions. *J. Phys. Chem.* 111, 15544–15553, <http://dx.doi.org/10.1021/jp072640v>.
- Knudsen, V.O., Fricke, E., 1940. The absorption of sound in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, COS, and in CS<sub>2</sub>, containing added impurities. *J. Acoust. Soc. Am.* 12, 255–259, <http://dx.doi.org/10.1121/1.1916099>.
- Koehn, M., Waldmann, S., Hofstee, C., Neele, F., 2015. *Effect of SO<sub>2</sub> co-injection on CO<sub>2</sub> storage*. In: *2nd International Forum on Recent Developments of CCS Implementations*, Athens, 16th–17th December.
- Kordikowski, A., Robertson, D.G., Aguiar-Ricardo, A.I., Popov, V.K., Howdle, S.M., Poliakoff, M., 1996. Probing vapor/liquid-equilibria of near-critical mixtures by acoustic measurements. *J. Phys. Chem.* 100, 9522–9526, <http://dx.doi.org/10.1021/jp960010f>.
- Kunz, O., Wagner, W., 2012. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3032–3091, <http://dx.doi.org/10.1021/je300655b>.
- Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., Jaeschke, M., 2007. *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, Düsseldorf.
- Løvseth, S.W., Skaugen, G., Jacob Stang, H.G., Jakobsen, J.P., Wilhelmsen, Ø., Span, R., Wegge, R., 2013. CO<sub>2</sub> Mix Project: experimental determination of thermo physical properties of CO<sub>2</sub> rich mixtures. *Energy Proc.* 37, 2888–2896, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.174>.
- Laursen, T., 2012. *VLXE Aps. Scion-DTU. Diplomvej*, Denmark.
- Lebedev, M., Bilenko, O., Mikhaltsevitch, V., Pervukhina, M., Gurevich, B., 2014. Laboratory measurements of ultrasonic velocities in CO<sub>2</sub> saturated brines. *Energy Proc.* 63, 4273–4280, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.462>.
- Leighton, T.G., White, P.R., 2012. Quantification of undersea gas leaks from carbon capture and storage facilities, from pipelines and from methane seeps, by their acoustic emissions. *Proc. R. Soc. A* 468, 485–510, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2011.0221>.
- Leighton, T.G., Baik, K., Jiang, J., 2012. The use of acoustic inversion to estimate the bubble size distribution in pipelines. *Proc. R. Soc. A* 468, 2461–2484, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2012.0053>.
- Lemming, W., 1989. Experimentelle Bestimmung akustischer und thermischer Virialkoeffizienten von Arbeitsstoffen der Energietechnik. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 19, Nr. 32*.
- Leemmon, E.W., Span, R., 2006. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data* 51, 785–850, <http://dx.doi.org/10.1021/je050186n>.
- Leemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O., 2010. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.0*. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg.
- Li, H., Jakobsen, J.P., Wilhelmsen, Ø., Yan, J., 2011. PVtxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: review of available experimental data and theoretical models. *Appl. Energy* 88, 3567–3579, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.052>.
- Lin, C.W., Trusler, J.P.M., 2014. Speed of sound in (carbon dioxide + propane) and derived sound speed of pure carbon dioxide at temperatures between (248 and 373) K and at pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 59, 4099–4109, <http://dx.doi.org/10.1021/je5007407>.
- Lin, C.W., 2013. *Thermophysical Properties of Industrial Fluids at High Pressures from Sound Speed and Density Measurements*. Ph.D. Thesis. Imperial College, London, U.K.
- Lund, H., Flatten, T., Munkejord, S.T., 2011. Depressurization of carbon dioxide in pipelines—models and methods. *Energy Proc.* 4, 2984–2991, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.208>.
- Mahgerefteh, H., Brown, S., Denton, G., 2012a. Modelling the impact of stream impurities on ductile fractures in CO<sub>2</sub> pipelines. *Chem. Eng. Sci.* 74, 200–210, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.02.037>.
- Mahgerefteh, H., Brown, S., Martynov, S., 2012b. A study of the effects of friction, heat transfer, and stream impurities on the decompression behavior in CO<sub>2</sub> pipelines. *Greenh. Gases Sci. Technol.* 2, 369–379, <http://dx.doi.org/10.1002/ghg.1302>.
- Mauna Loa Observatory, Scripps Institution of Oceanography. <http://co2now.org/>.
- McIntyre, G., Hlavinka, M., Hernandez, V., 2004. *Hydrate inhibition with methanol—a review and new concerns over experimental data presentation*. In: *Proceedings of 83rd GPA Annual Convention*, New Orleans, USA.
- Medwin, H., 1977. Counting bubbles acoustically—review. *Ultrasonics* 15, 7–13, [http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X\(77\)90005-1](http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X(77)90005-1).
- National Institute of Standards and Technology (NIST). <https://www.nist.gov>.
- Novikov, L.I., Trelin, Y.S., 1962. *Teplounergetika* 9, 78–79.
- Oag, R.M., King, P.J., Mellor, C.J., George, M.W., Ke, J., Poliakoff, M., Popov, V.K., Bagratashvili, V.N., 2004. Determining phase boundaries and vapour/liquid critical points in supercritical fluids: a multi-technique approach. *J. Supercrit. Fluids* 30, 259–272, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2003.09.021>.
- Parbrook, H.D., Richardson, E.G., 1952. Propagation of ultrasonic waves in vapours near the critical point. *Proc. Phys. Soc. B* 65, 437–444, <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/65/6/307>.
- Perry, M., Eliason, D., 2004. CO<sub>2</sub> recovery and sequestration at Dakota Gasification Company Inc., Technical Report. Gasification Technology Conference <http://gasification.org>.
- Peterhead CCS Project, 2015. Well operation guidelines. Doc. No. PCCS-05-PT-ZR-7180- 00003. Shell U.K. Limited.
- Picard, D.J., Bishnoi, P.R., 1988. *The Importance of real-fluid behavior and non-isentropic effects in modeling decompression characteristics of pipeline fluids for application in ductile fracture propagation analysis*. *Can. J. Chem. Eng.* 66, 3–12.

- Pitaevskaya, L.L., Bilevich, A.V., 1973. [The velocity of ultrasound in carbon dioxide at pressures up to 4.5 kbar](#). *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 126–127.
- Porter, R.T.J., Fairweather, M., Pourkashanian, M., Woolley, R.M., 2015. The range and level of impurities in CO<sub>2</sub> streams from different carbon capture sources. *Int. J. Greenh. Gas Control* 36, 161–174, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.02.016>.
- REFPROP (NIST), <https://www.nist.gov/srd/refprop>.
- Rivas, C., Gimeno, B., Bravo, R., Artal, M., Fernández, J., Blanco, S.T., Velasco, M.I., 2016. Thermodynamic properties of a CO<sub>2</sub>-rich mixture (CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH) in conditions of interest for carbon dioxide capture and storage technology and other applications. *J. Chem. Thermodyn.* 98, 272–281, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.026>.
- Siggins, A.F., Lwin, M., Wisman, P., 2010. Laboratory calibration of the seismo-acoustic response of CO<sub>2</sub> saturated sandstones. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 920–927, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.06.007>.
- Span, R., Wagner, W., 1996. [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, 1509–1596.
- Stoianov, I., Nachman, L., Madden, S., Tokmouline, T., 2007. PIPENET: a wireless sensor network for pipeline monitoring. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Information Processing in Sensor Networks*, Cambridge, MA, USA, pp. 264–273, <http://dx.doi.org/10.1145/1236360.1236396>.
- Tielsch, H., Tanneberger, H., 1954. [Ultraschallausbreitung in Kohlensäure in der Nähe des kritischen Punktes](#). *Zeitschrift für Physik* 137, 256–264, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01328882>.
- Trelin, Y.S., Sheludyakov, E.P., 1966. [Experimental determination of the speed of sound in the critical region of carbon dioxide](#). *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 3, 63–64.
- UNFCCC, 2006. Report of the Conference of the Parties on its eleventh Session. Montreal (FCCC/CP/2005/5).
- UNFCCC, 2008. Report of the Conference of the Parties on its Thirteenth Session. Bali (FCCC/CP/2007/6).
- UNFCCC, 2010. Report of the Conference of the Parties on its Fifteenth Session. Copenhagen (FCCC/CP/2009/7).
- UNFCCC, 2012. Report of the Conference of the Parties on its seventeenth session. Durban (FCCC/CP/2011/9).
- UNFCCC, 2014. Report of the Conference of the Parties on its nineteenth session. Warsaw (FCCC/CP/2013/10).
- UNFCCC, 2015. Report of the Conference of the Parties on its twentieth session. Lima (FCCC/CP/2014/10).
- UNFCCC, 2016. Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session. Paris (FCCC/CP/2015/L.9. Rev.1).
- Velasco, I., Rivas, C., Martínez-López, J.F., Blanco, S.T., Otín, S., Artal, M., 2011. Accurate values of some thermodynamic properties for carbon dioxide, ethane, propane, and some binary mixtures. *J. Phys. Chem. B* 115, 8216–8230, <http://dx.doi.org/10.1021/jp202317n>.
- Wang, J., Ryan, D., Anthony, E.J., Wildgust, N., Aiken, T., 2011. Effects of impurities on CO<sub>2</sub> transport, injection and storage. *Energy Proc.* 4, 3071–3078, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.219>.
- Wang, J., Wang, Z., Ryan, D., Lan, C., 2015. A study of the effect of impurities on CO<sub>2</sub> storage capacity in geological formations. *Int. J. Greenh. Gas Control* 424, 132–137, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.08.002>.
- Weiss, M.M., Schriefl, A., 2010. [Rectisol and oxyclus: mature processes still going strong](#). In: *Proceedings of the 10th European Gasification Conference*, Amsterdam, The Netherlands.
- Wolf, J.L., Fischer, S., Waldmann, S., Rütters, H., Niemi, A., Bensabat, J., May, F., Rebscher, D., 2015. [Comparison of different numerical and modelling approaches for implementing SO<sub>2</sub> as a flue gas impurity in geochemical simulations in saline sandstone aquifers](#). In: *2nd International Forum on Recent Developments of CCS Implementations*, Athens, 26th–27th March.
- Zevnik, L., Babic, M., Levec, J., 2006. [Ultrasound speed and absorption study in near-critical CO<sub>2</sub>: a sensor for high-pressure application](#). *J. Supercrit. Fluids* 36, 245–253, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2005.06.003>.
- Zhang, J., 1996. [Designing a cost effective and reliable pipeline leak detection system](#). In: *Pipeline Reliability Conference*, Houston, USA, 19th–22th December.
- Ziabakhsh-Ganji, Z., Kooi, H., 2014a. [Sensitivity of Joule-Thomson cooling to impure CO<sub>2</sub> injection in depleted gas reservoirs](#). *Appl. Energy* 113, 434–451, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.059>.
- Ziabakhsh-Ganji, Z., Kooi, H., 2014b. [Sensitivity of the CO<sub>2</sub> storage capacity of underground geological structures to the presence of SO<sub>2</sub> and other impurities](#). *Appl. Energy* 135, 43–52, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.073>.



# Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture



Beatriz Gimeno, Manuela Artal, Inmaculada Velasco, Sofía T. Blanco\*, Javier Fernández

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

## HIGHLIGHTS

- CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture viability from experimental data disregarding chemical reactions.
- Volumetric, acoustic and *VLE* data for five CO<sub>2</sub>-rich mixtures with SO<sub>2</sub>.
- Validation of the EOS-CG and the PC-SAFT EoS for the studied mixtures.
- Co-injection of SO<sub>2</sub> is profitable in most aspects particularly in shallow reservoirs.
- 5 mol% of SO<sub>2</sub> especially benefits Sleipner, Nagaoka and Frio saline aquifers.

## ARTICLE INFO

### Keywords:

CCS  
SO<sub>2</sub>  
Density  
Speed of sound  
Saline aquifer storage  
Equation of state

## ABSTRACT

In this work, we determined the influence of SO<sub>2</sub> as an impurity in anthropogenic CO<sub>2</sub> on carbon capture and storage (CCS) technology. We evaluated the impact on selected injection and storage parameters and the Joule-Thomson coefficient to assess the safety of long-term geological storage of CO<sub>2</sub>. For this purpose, we obtained new pressure-density-temperature-composition, vapor-liquid-equilibrium, and pressure-speed of sound-temperature-composition experimental data for CO<sub>2</sub>-rich mixtures containing SO<sub>2</sub>. To increase the general understanding of the impact of SO<sub>2</sub>, the compositions cover possible co-capture mixtures, SO<sub>2</sub>-enriched mixtures, and mixtures similar to industrial emissions. Temperatures and pressures were based on relevant geological storage site values. Our experimental results were used to validate the EOS-CG and PC-SAFT equations of state (EoS) for CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> under the studied CCS conditions. On the understanding that the chemical reactivity effects due to SO<sub>2</sub> have not been considered, we concluded that the presence of SO<sub>2</sub> is profitable in most of the studied aspects, especially in the case of shallow reservoirs, and that CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture may be considered as an alternative approach to reduce the costs of CO<sub>2</sub> purification. Based on the assessment of the impact of 5 mol% SO<sub>2</sub> in the injected fluid in seven saline aquifers, we determined that the reservoirs that would receive the most benefit were Sleipner, Nagaoka and Frio.

## 1. Introduction

The large amount of CO<sub>2</sub> emitted into the atmosphere via human activity is the main cause of the intensifying greenhouse effect. Given that expecting a reduction in CO<sub>2</sub> production over the next few decades is not realistic, CCS technology (CO<sub>2</sub> capture storage) will become a highly relevant method to avoid emissions into the atmosphere and mitigate climate change. Forecasts indicate that reaching the 2 degrees scenario requires the capture and storage of at least 4 Gt per year of CO<sub>2</sub> in 2040 and 8 Gt per year in 2050. The capture capacity expected to be in operation at the end of 2017 is 40 Mt per year. Thus, a rapid acceleration of current CCS deployment clearly will be essential [1,2]. In

CCS, CO<sub>2</sub> captured at major stationary sources, such as power plants, is transported via pipelines to storage sites and injected into underground geological formations. Saline aquifers, a type of geological reservoir, are common occurrences and can often be found near CO<sub>2</sub> sources, which would limit the cost of transport infrastructure. Over the past several decades, numerous CCS projects involving storage in saline aquifers have been implemented by governments and industries. Regarding commercial operations, the acid-gas disposal operation in the Alberta Basin (Canada) was the first CO<sub>2</sub> injection site in the early 1990s. In 1998, the Sleipner field in the North Sea was the first dedicated CO<sub>2</sub> storage aquifer, and it was followed in 2008 by storage at Snøhvit, Norway. CO<sub>2</sub> injection in saline aquifers was also developed in

\* Corresponding author.

E-mail address: [sblanco@unizar.es](mailto:sblanco@unizar.es) (S.T. Blanco).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>

Received 22 March 2017; Received in revised form 22 July 2017; Accepted 9 August 2017

Available online 04 September 2017

0306-2619/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

pilot projects, such as the Frio Brine Formation on the USA Gulf Coast and at Nagaoka in Japan [3,4].

The injected CO<sub>2</sub> is accompanied by impurities such as H<sub>2</sub>S, CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which modify the properties of the streams, such as the density,  $\rho$ ; the limit of the vapor-liquid equilibrium, *VLE*; and the speed of sound, *c*. Moreover, during the injection process, the fluid expansion (Joule-Thomson effect) under moderate pressure, which is also influenced by the impurities present in the fluid, can modify the temperature at the pipe bottom enough to become a determining factor in the storage process [5,6]. Understanding the impact of these impurities on the cost, safety and efficiency of CCS is essential to determine the purification level required for the stream (estimated to represent approximately 3/4 of the total costs of CCS) [7] and the feasibility of co-injecting impurities with CO<sub>2</sub>. Increasing the purity of CO<sub>2</sub> could prevent potential risks such as pipe corrosion and, depending on the impurities that are eliminated, could improve the storage but greatly increase the cost of capture and conditioning. Conversely, the presence of certain impurities can improve the safety and efficiency of CO<sub>2</sub> storage. For example, recent studies have indicated that SO<sub>2</sub> benefits some aspects of operations at CCS facilities. CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture has been proposed, as this method would also prevent the emission of SO<sub>2</sub> into the atmosphere and reduce the desulfurization costs [8–10]. Some authors have examined the effect of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> trapping in storage reservoirs [7,11–13] based on calculated thermophysical properties, but experimental data on the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system are very scarce. This lack of data makes sense in view of the toxicity of SO<sub>2</sub> and the risk it poses to researchers and facilities. In this paper, we expand the investigation found in the literature to the impact of SO<sub>2</sub> on CCS sites over a more extensive range of compositions, temperatures and pressures using new and accurate experimental values for the pressure–density–temperature–composition, *P* $\rho$ *T**x*<sub>CO<sub>2</sub></sub>; *VLE*; and pressure–speed of sound–temperature–composition, *PcTx*<sub>CO<sub>2</sub></sub>, of CO<sub>2</sub>-rich mixtures containing SO<sub>2</sub>. Based on our experimental results, we demonstrate the effect of SO<sub>2</sub> on several parameters related to the injection and storage of CO<sub>2</sub>, such as the storage capacity, *M*; the rising velocity, *v*; the permeation flux,  $\dot{M}$ ; and the Joule-Thomson coefficient  $\mu_{JT}$ . To the best of our knowledge, this work constitutes the most comprehensive study on the impact of SO<sub>2</sub> on CCS injection and storage based on experimental data to date. Temperatures, pressures and compositions are within the ranges applicable to CCS conditions [4,14–19]. The mineral dissolution and precipitation reactions associated with CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture storage were not addressed in this work [3,13,20,21].

Given the variety of anthropogenic CO<sub>2</sub> sources and the wide range of temperatures and pressures involved in the different phases of the technology, it is essential to have a validated model to calculate the properties of the handled fluid for the ranges used in CCS. Recently, the EOS-CG was developed to improve the prediction of thermodynamic properties of the CO<sub>2</sub>-rich fluids found in CCS technology [22]. In addition, there are several potential thermodynamic models for CCS processes found in the literature [23,24], such as the Spung [25], E-PPR78 [26] and PC-SAFT [27] equations of state (EoS). We use our experimental data to contribute to the validation of the applicability of EoSs to CCS fluids and conditions.

In summary, this work provides new experimental volumetric, *VLE*, and acoustic data for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system at compositions, pressures, and temperatures relevant to CCS technology. These results allow us to evaluate the predictive power of both the EOS-CG and the PC-SAFT EoS models under CCS conditions. In the low pressure range, where the experimental speeds of sound cannot be measured in our installations, we used experimental data to obtain extrapolated values, which were validated by comparison with the values obtained from the EoSs. Based on the experimental and extrapolated data, we drew conclusions about the impact of SO<sub>2</sub> as an impurity in CO<sub>2</sub> on selected engineering parameters related to the injection and geological storage of CO<sub>2</sub> and on the Joule-Thomson coefficient. Finally, we used the experimental data to calculate values for those parameters and  $\mu_{JT}$  under the real *T* and *P*

**Table 1**  
Conditions of the reservoirs studied.

Reservoir	<i>P</i> , MPa	<i>T</i> , K	Depth, m	Salinity, mg l <sup>-1</sup>	$\rho_{brine}$ , kg m <sup>-3</sup>	Refs.
Sleipner	10.3	317	1000	3500	1017	[4,28]
Nagaoka	11.9	319	1100	7113	999	[4,28]
Frio	15.2	329	1546	92633	1048	[4,28]
Nisku Fm. #1	17.4	329	2050	136800	1076	[28,29]
Deadwood Fm. #2	23.6	338	2560	31050	1009	[28,30]
Basal Cambrian Fm.	27.0	348	2734	248000	1137	[28,29]
Snøhvit	29.0	373	2600		1090	[31–33]

conditions in seven saline aquifers [4,28–33] (Table 1) in order to evaluate how these reservoirs would be affected by the presence of 5 mol% of SO<sub>2</sub> in the injected fluid. All this information is necessary to realize the expected development of CCS technology and its contribution to the mitigation of climate change.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Carbon dioxide and sulfur dioxide (mole fraction > 0.99998 and 0.9990, respectively) were purchased from Air Liquide and used as received. Methanol (biotech grade, mole fraction 0.9993) from Sigma Aldrich was degassed immediately before use.

### 2.2. Apparatus and methods

SO<sub>2</sub> is a toxic gas in case of inhalation with a short-term exposure limit (STEL) of 5 ppm. For the purpose of this work, the experimental installations were adapted using extractor hoods, polycarbonate transparent barrier guards placed around the experimental facilities, and individual safety equipment such as portable self-contained breathing apparatuses and leaks detectors.

Given the opacity of CO<sub>2</sub>-rich mixtures to the sound in our 5 MHz speed of sound device, we doped the mixtures with  $x_{CO_2} \geq 0.9$  using  $\approx 0.8$  mol% of methanol in order to obtain proper signals. This method was previously tested by comparing *c* in two CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures with  $\approx 10$  mol% SO<sub>2</sub>, one of which was doped with 0.8 mol% methanol [34]. We found that the differences in the *c* values between the doped and undoped mixtures were small for the experimental values (0.17% on average) and negligible for the modeling values. Therefore, we worked with ternary (doped) CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> mixtures for speeds of sound only when  $x_{CO_2} \geq 0.9$  and with binary CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures for the rest of the experiments.

The mixtures were prepared in a variable-volume cell provided by Top Industrie S.A.S. with a maximum volume of 0.51 L and a maximum working pressure of 30 MPa. For CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub>, the cell was first evacuated and then weighed, and methanol was the first component added into the evacuated cell. This component was injected using a syringe, then degassed via intermittent vacuum with agitation for three hours, and later weighed. Next, SO<sub>2</sub> was introduced using an ISCO model 260D syringe pump and weighed, and CO<sub>2</sub> was added using the same method. A similar procedure was followed for CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures. After the mixture was prepared, it was transferred to a syringe pump by pushing the embolus of the cell with an inert gas and from the syringe pump to the experimental setup (density or speed of sound) in several steps. The mixture was homogenized by stirring inside the variable-volume cell and in the syringe pump. For the speed of sound device, the mixture was also homogenized using a manual pump incorporated into this installation and a recirculation pump inside the setup.



The masses of the different components were determined by successive weighing in a mass comparator from Sartorius, model CCE 2004, with a repeatability better than 0.0002 g. For a ternary mixture, the mole fraction of the component that was first introduced,  $x_1$ , was determined by the relation

$$x_1 = \left[ \frac{(m_2 - m_1)}{M_1} \right] / \left[ \frac{(m_4 - m_3)}{M_3} + \frac{(m_3 - m_2)}{M_2} + \frac{(m_2 - m_1)}{M_1} \right] \quad (1)$$

where  $m_1$  is the empty cell mass;  $m_2$ ,  $m_3$  and  $m_4$  are the masses after the first, second and third components were added, respectively; and  $M_1$ ,  $M_2$  and  $M_3$  are the molar masses of the first, second and third components, respectively. The standard uncertainty in the mole fraction was calculated to be  $u(x) = 2 \times 10^{-4}$  for the mixtures in this work using the following:

$$u^2(x) = [(\partial x / \partial m_1)u(m_1)]^2 + [(\partial x / \partial m_2)u(m_2)]^2 + [(\partial x / \partial m_3)u(m_3)]^2 + [(\partial x / \partial m_4)u(m_4)]^2 \quad (2)$$

where  $u(m_1)$ ,  $u(m_2)$ ,  $u(m_3)$  and  $u(m_4)$  are the uncertainties in  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  and  $m_4$ , respectively, and are calculated as the standard deviation of the repeated weighing operations of  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , and  $m_4$  [35,36]. In case of binary mixtures, Eqs. (1) and (2) are similar but contain only two components.

The experimental installation and procedure used to obtain the  $P\rho T$  data were described in previous publications [37,38]. The  $T$  ranges from 263 to 473 K, and the stability of the temperature during the measurement of a  $P\rho T_{x_{CO_2}}$  isotherm was better than  $\pm 0.04$  K. The  $P$  ranges between atmospheric pressure and 70 MPa. The main component is an Anton Paar DMA HPM vibrating-tube densimeter connected to an MPDS V3 evaluation unit. The fluid flow of  $0.005 \text{ MPa s}^{-1}$  used during the  $P\rho T_{x_{CO_2}}$  isotherm determination leads to quasi-static experiments and then to measurements at thermodynamic quasi-equilibrium. The temperature is measured using two 100  $\Omega$  platinum probes, and the pressure is determined using two pressure transducers (GE Infrastructure model PTX 611). The instruments for measuring the temperature and the pressure and the vibrating tube were calibrated immediately before the experimental measurements in this work. The probes were calibrated by the Centro Español de Metrología, CEM [39]. The pressure transducers were calibrated in our laboratories using a Wika CPH 6000 calibrator with an accuracy of 0.025% in the whole scale, and we found that the main contribution to the uncertainty of the transducers arose from the calibrator [40]. The estimated temperature uncertainty,  $u_T$ , was 0.006 K, and the obtained  $u_P$  was 0.0015 MPa for  $P < 6 \text{ MPa}$  and 0.0175 MPa for  $6 \text{ MPa} \leq P \leq 70 \text{ MPa}$ . The vibrating tube was calibrated with pure  $CO_2$  from 263.15 to 373.15 K and up to 70 MPa. The results obtained from the calibration were similar to those obtained during the start-up of the installation [38].

Considering the uncertainty in the vibrational period,  $\tau$ ,  $u(\tau) = 2 \times 10^{-5} \text{ ms}$  [41], the pure  $CO_2$  calibration data were employed to calculate the standard uncertainty in density,  $u(\rho)$ , for the studied mixtures using the error propagation law and the following equation.

$$\rho(P, T) = \rho_{ref}(P, T) \frac{\left( \frac{K(P, T)}{K_0(T)} \right) \tau^2(P, T) - \tau_0^2(T)}{\left( \frac{K(P, T)}{K_0(T)} \right) \tau_{ref}^2(P, T) - \tau_0^2(T)} \quad (3)$$

where  $\rho(P, T)$  is the density of the inner fluid to be determined at pressure  $P$  and temperature  $T$ ;  $\rho_{ref}(P, T)$  is the density of the reference fluid at pressure  $P$  and temperature  $T$ ;  $K(P, T)$  is the transversal stiffness of the vibrating tube at pressure  $P$  and temperature  $T$ ;  $K_0(T)$  is the transversal stiffness of the vibrating tube under vacuum and at temperature  $T$ ;  $\tau(P, T)$  is the period of the vibrating tube with inner fluid determined at pressure  $P$  and temperature  $T$ ;  $\tau_{ref}(P, T)$  is the period of the vibrating tube with the reference fluid at pressure  $P$  and temperature  $T$ ; and  $\tau_0(T)$  is the period of the vibrating tube under vacuum and at temperature  $T$ .

As recommended by Bouchot and Richon, the temperature contributions to  $u_\rho$  were not taken into account [41], and we found that the pressure contribution was negligible along an isotherm from atmospheric pressure to 30 MPa.

The experimental uncertainties in  $\rho$ ,  $u_\rho$ , are included in the tables of results and range from 0.20 to 0.97  $\text{kg/m}^3$  with an average value of 0.35  $\text{kg/m}^3$ .

The data acquisition occurs in a quasi-continuous way, which allows the determination of the  $VLE$  from the experimental data. The procedure to determine the  $VLE$  limits, the densities of the vapor,  $\rho_V$ , and liquid,  $\rho_L$ , phases in the  $VLE$  and the calculation of their uncertainties were based on the methods proposed by the designers of the experimental setup [41]. For each isotherm and isopleth,  $P$ - $\rho$  data points immediately before and after the dew and bubble zones (which are detected by the strong slope change) were fitted to respective straight lines. The intersection of the two lines provides the dew pressure and the density of the vapor phase at equilibrium or the bubble pressure and the density of the liquid phase in equilibrium. For uncertainty calculations, two new lines that were parallel to each other were drawn for each of the two lines mentioned above. The first parallel line passes through the experimental  $P$ - $\rho$  point with higher positive deviation with respect to the fitted line. The second parallel line passes through the experimental  $P$ - $\rho$  point with higher negative deviation with respect to the fitted line. The four intersects of the four new lines give the limits of the uncertainty intervals for pressure and density. To obtain the total maximized error for the vapor pressure and the density of the phases in equilibrium, the transducer uncertainty and the density uncertainty were each added to the above calculated values. The uncertainties calculated in this manner, which are reported in the tables of results, range between 0.014 and 0.030 MPa for the pressure and between 0.73 and 1.58  $\text{kg/m}^3$  for the density of the phases in equilibrium.

The speed of sound measurements were performed using a previously described 5 MHz pulsed ultrasonic system [34]. The apparatus operates from 253 K to 473 K with a temperature uncertainty,  $u_T$ , of 0.015 K. The maximum achievable pressure is 200 MPa, and the  $u_P$  is 0.02 MPa.  $u_T$  and  $u_P$  were determined from the calibration of the corresponding measuring instruments. The mixtures with more than 90 mol% of  $CO_2$  were doped with  $\approx 0.8$  mol% methanol to obtain proper signals.

The procedures for calculating the measurement uncertainty are described in previous papers [34,42]. The standard uncertainty of the experimental  $c$ ,  $u_c$ , was calculated using the propagation uncertainty law

$$u_c^2 = [(\partial c / \partial T)_{P,x} u_T]^2 + [(\partial c / \partial P)_{T,x} u_P]^2 + [(\partial c / \partial x)_{P,T} u_x]^2 + (u_c^*)^2 \quad (4)$$

where  $u_c^*$  is the standard repeatability uncertainty, which depends on the studied system. For the mixtures in this work,  $u_c = 6.2 \times 10^{-4} c$  for  $CO_2 + SO_2$  and  $u_c = 8.1 \times 10^{-4} c$  for  $CO_2 + CH_3OH + SO_2$ . For both systems, we found that the predominant contribution to  $u_c$  arises from  $u_c^*$ .

### 3. Results and discussion

In this section, we show the experimental and calculated results obtained in this work (Section 3.1), which are used to validate the EOS-CG and PC-SAFT EoSs (Section 3.2) and to evaluate the influence of  $SO_2$  on several storage and injection parameters and on the Joule-Thomson coefficient of the fluid. Moreover, the effect of 5 mol%  $SO_2$  in the  $CO_2/SO_2$  co-injected fluid in selected saline aquifers (Table 1) is discussed (Section 3.3).

#### 3.1. Results

We measured 4  $P\rho T_{x_{CO_2}}$  isotherms per mixture for five  $CO_2 + SO_2$  mixtures ( $CO_2$  mole fraction  $x_{CO_2} = 0.8029, 0.8969, 0.9532, 0.9698,$  and  $0.9931$ ) at temperature  $T = 313.15 \text{ K}$  with pressures up to 20 MPa

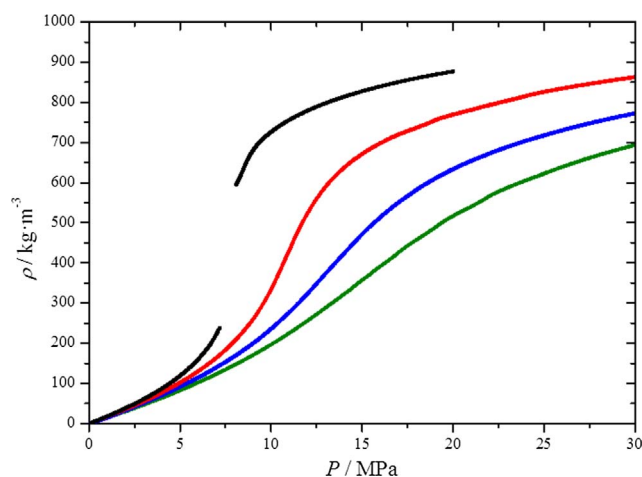


Fig. 1. Experimental densities,  $\rho$ , for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  versus pressure,  $P$  at the following temperatures: (■),  $T = 313.15$  K; (■),  $T = 333.15$  K; (■),  $T = 353.15$  K; and (■),  $T = 373.15$  K.

and at  $T = 333.15$ ,  $353.15$  and  $373.15$  K with pressures up to 30 MPa (Fig. 1, Fig. S1). The total number of points is  $\cong 27500$ , which are available in the Supplementary Material, SM, Table S1. The  $T$  and  $P$  ranges were chosen considering the geothermic and hydrostatic pressure gradients and included the conditions in most geological storage sites [4,16,17,19]. To extend the comparison range for the EoSs and enhance the general understanding of the impact of SO<sub>2</sub>, the range of compositions covers a possible co-capture mixture ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ) [10], SO<sub>2</sub>-enriched mixtures, and CO<sub>2</sub>-rich mixtures, which are closer to industrial emissions [14,15]. The  $\rho$  values of the mixtures increase as  $x_{\text{SO}_2}$  and pressure increase and as temperature decreases.

From the experimental data, we obtained the dew and bubble pressures,  $P_{\text{dew}}$  and  $P_{\text{bubble}}$ , and the densities of the phases in equilibrium for vapor,  $\rho_V$ , and liquid,  $\rho_L$  (Table S2) for mixtures with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ ,  $0.8969$ , and  $0.9532$  at  $313.15$  K and those with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  at  $333.15$  K. The rest of the isotherms were supercritical with continuous lines and a slope that is maximum at the critical conditions of the mixture and diminishes as the temperature increases.

We found only two references on experimental density data for CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>. The first of them from Wang et al. [12] is an isotherm at  $9.0 \text{ MPa} \leq P \leq 20 \text{ MPa}$ ,  $T = 328.15$  K and  $x_{\text{CO}_2} = 0.975$ ; however, the last two conditions were not studied in this work. Based on the comparison between those data and our experimental values obtained under similar conditions ( $333.15$  K and  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ) and with pure CO<sub>2</sub> densities at  $328.15$  K [43], we presumed that the referenced data having experimental error at pressures below 11 MPa was possible. In this pressure range, the literature results overlap with or intersect with the pure CO<sub>2</sub> isotherm and the isotherm presented in this work for  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$  at  $333.15$  K. The second source is Caubet's PhD Thesis (1901) [44]. The author provides density values for  $x_{\text{CO}_2} = 0.8866$  at  $319.15$ ,  $321.45$ , and  $322.95$  K and for  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$  at  $312.15$  K; these conditions are inside our range of composition, pressure, and temperature but are not exactly coincident with ours. For the first composition, the densities of the vapor phase agree with our data, whereas the results for the liquid phase are not highly consistent with our findings. For the  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$  mixture, compared to our results, the reported gas densities are lower, and the liquid densities are much lower.

Ziabakhsh-Ganji and Kooi [7] provided graphical representations of the calculated density values for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system within the whole composition range at five temperatures from  $313.15$  K to  $363.15$  K and at  $7.5$  MPa. We compared our data with the data at  $313.15$  K and  $333.15$  K and obtained differences lower than  $\cong 6\%$ . At  $7.5$  MPa, the authors did not specifically predict the VLE values for

$x_{\text{CO}_2} = 0.8$  at  $333.15$  K and for  $x_{\text{CO}_2} = 0.95$  at  $313.15$  K, whereas we obtained those values experimentally. Waldmann et al. [13] reported the calculated densities for mixtures containing  $0.1$  mol% and  $1$  mol% SO<sub>2</sub> at temperatures not studied here, but their data were in good agreement with our results.

We found VLE experimental data for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system published by different authors [44–49]. From the Coquelet et al. [45] data, only the dew point at  $333.21$  K for a mixture  $x_{\text{CO}_2} = 0.8001$  can be compared with our results, showing a deviation in  $P_{\text{dew}}$  of  $3.7\%$  (Fig. S2). Within the composition and temperature ranges of this work, Caubet [44] determined three dew or bubble points, but none of them are under the same conditions as our experiments. For a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8866$ , the author determined one dew point at  $314.35$  K with values of pressure and vapor phase density that were lower than our results and a bubble point at  $313.95$  K with a pressure value that was highly consistent with our data; however, their liquid density value much lower than ours. For  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$ , a dew point is reported at  $312.15$  K; the pressure is much higher than our results, and the vapor density is lower than expected based on our data. The VLE data from Blumcke [46] and Thiel et al. [47] correspond to mixtures that are beyond the scope of CCS, as the CO<sub>2</sub> is more diluted than ours. The experimental data in Cummings [48] and Lachet et al. [49] are taken directly from Caubet [44] and Coquelet et al. [45], respectively. The only VLE experimental data reported by the NIST Standard Reference [50] are those from Coquelet et al. [45]. The literature results calculated using the Monte Carlo simulation method [23] are in good agreement with ours (Fig. S2).

We determined  $4 P c T x_{\text{CO}_2}$  isotherms per mixture for four CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures with the same SO<sub>2</sub> mole fractions,  $x_{\text{SO}_2}$ , as four of the five mixtures for which the density was determined ( $x_{\text{SO}_2} = 0.1971$ ,  $0.0468$ ,  $0.0302$ , and  $0.0069$ ) at the same temperatures  $T = 313.15$ ,  $333.15$ ,  $353.15$ , and  $373.15$  K and at pressures up to  $190$  MPa (Table S3, Fig. 2, Fig. S3). The three mixtures with  $x_{\text{SO}_2} < 0.1$  were doped with  $\cong 0.8$  mol % of methanol to obtain well-defined signals. The doped and undoped mixtures with  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  at the same  $T$  and  $P$  as those used in this work were previously published [34].

The experimental values of  $c$  were correlated as a function of pressure for each composition and temperature using the following polynomial [34]:

$$(P - P^\#) = \sum_{i=1}^3 a_i (c - c^\#)^i \quad (5)$$

where  $P^\#$  is an appropriate reference pressure and  $c^\#$  is the speed of

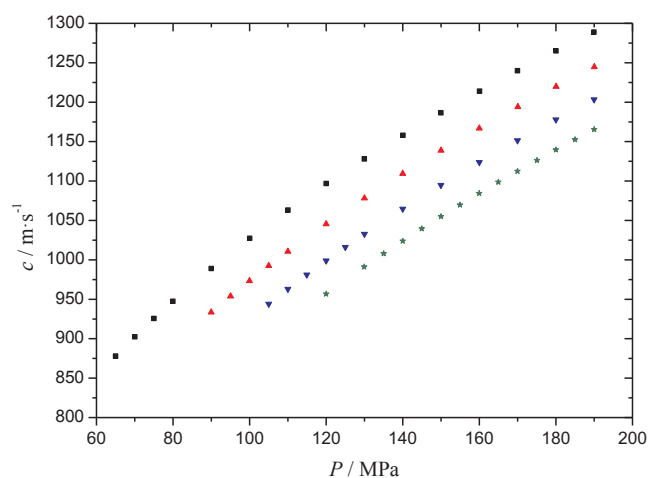


Fig. 2. Experimental speed of sound,  $c$ , for the ternary CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9457$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0075$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  versus the pressure  $P$  at the following temperatures: (■),  $T = 313.15$  K; (▲),  $T = 333.15$  K; (▼),  $T = 353.15$  K; and (★),  $T = 373.15$  K.

sound at  $P = P^\#$ . Table S4 shows the coefficients for Eq. (5), the values of  $P^\#$ , and the mean relative deviations,  $MRD_c$  (%), between the experimental and fitted values. The overall mean relative deviation was  $\overline{MRD}_c = 0.014\%$ , which is lower than the relative standard uncertainty of the experimental data. The values of  $c$  were extrapolated to the low pressure region where no sound-signal was obtained using polynomial (5) and the coefficients from Table S4. The extrapolated values are reported in Table S5.

The values of  $c$  in the mixtures vary with  $T$ ,  $P$  and  $x_{\text{SO}_2}$  in a similar manner to the density. We did not find any literature data on the speed of sound in the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  systems.

### 3.2. Comparison of data with models

CCS technology involves a wide range of fluid conditions that require the use of a predictive tool, such as an EoS, to calculate the necessary properties [17,24,51,52]. The recently published EOS-CG mixture model was developed for humid gases, combustion gases and  $\text{CO}_2$ -rich mixtures of interest for CCS [22]. In this work, we compared our experimental data with the data obtained from this EoS and the PC-SAFT EoS [27], which is widely used for calculations of thermodynamic properties, in terms of the mean relative deviation,  $MRD_X$ . The doped mixtures for the determination of  $c$  were modeled as pseudo-binary mixtures by adding the methanol mole fraction to the  $\text{CO}_2$ .

The EOS-CG mixture model was applied as implemented in TRENDS 2.0.1 software (Thermodynamic Reference & Engineering Data) [53]. The  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture is covered by the extended version of EOS-CG programmed in this software. The quadratic mixing rules described in the GERG-2004 monograph [43] were selected to calculate the mixture reducing parameters. The  $MRD_X$  values are shown in Tables S6 and S7 and in Figs. S4 and S5. The  $MRD_p$  does not show clear trends with the composition or temperature, and its global average value was  $\overline{MRD}_p = 1.59\%$ . Regarding the VLE,  $\overline{MRD}_{P_{\text{dew}}} = 6.30\%$ ,  $\overline{MRD}_{P_{\text{bubble}}} = 1.67\%$ ,  $\overline{MRD}_{\rho_V} = 8.25\%$  and  $\overline{MRD}_{\rho_L} = 5.33\%$ . Figs. S2 and S6 show the comparison between the dew and bubble pressure data from the literature [23,45], this work, and those calculated from the EOS-CG at 333.15 K and 313.15 K, respectively. For the first temperature, a good agreement over the full composition range was found (Fig. S2). By contrast (Fig. S6), we found greater deviations between our experimental data and those predicted by EOS-CG at 313.15 K than at 333.15 K. There were no noticeable trends for  $MRD_c$  with temperature and composition, which was related to the experimental and extrapolated speed of sound. The global average value was  $\overline{MRD}_c = 0.26\%$  for the experimental values and  $\overline{MRD}_c = 0.38\%$  for the extrapolated values.

The calculations with PC-SAFT EoS were performed using VLXE software [54]. The methodology was previously described [34], and a volume translation parameter,  $\Delta v_c$ , was added to better reproduce the density values. The binary interaction parameter was taken from Diamantonis et al. [51]. We attempted to refit a binary interaction parameter using our experimental data, but the results were not particular sensitive to the parameter and we used the binary interaction parameter from the literature. The pure compound parameters, binary interaction parameters and  $\Delta v_c$  values are listed in Table S8. The  $MRD_X$  values are shown in Tables S6 and S7 and Figs. S4 and S5. The  $MRD_p$  increased with the increasing temperature but did not have a clear relationship with the composition. The global average value was  $\overline{MRD}_p = 2.21\%$ . Regarding the VLE,  $\overline{MRD}_{P_{\text{dew}}} = 2.42\%$ ,  $\overline{MRD}_{P_{\text{bubble}}} = 0.92\%$ ,  $\overline{MRD}_{\rho_V} = 2.22\%$  and  $\overline{MRD}_{\rho_L} = 4.11\%$ . The above deviations and Figs. S2 and S6 show that this EoS adequately reproduces our experimental VLE data at 333.15 K and 313.15 K. Moreover, at the first temperature, there was a good agreement with the literature data [23,45] over the entire composition range.  $MRD_c$ , with respect to the experimental results, decreased as  $T$  increased, except for the unclear trend observed for  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ , and increased as  $x_{\text{CO}_2}$  increased with a global average value of  $\overline{MRD}_c = 2.63\%$ . In the extrapolated results,  $MRD_c$  diminished as the  $T$  increased but did not show a

trend with the composition, and  $\overline{MRD}_c = 3.24\%$ .

In a recent publication, Xu et al. [23] performed thermodynamic calculations for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system with PC-SAFT using different parameters from those collected in Table S8. We compared our experimental data with those calculated using the PC-SAFT EoS and the parameters from Xu et al. The deviations obtained were  $\overline{MRD}_p = 3.14\%$ ,  $\overline{MRD}_{P_{\text{dew}}} = 3.86\%$ ,  $\overline{MRD}_{P_{\text{bubble}}} = 3.63\%$ ,  $\overline{MRD}_{\rho_V} = 2.66\%$ ,  $\overline{MRD}_{\rho_L} = 2.98\%$ , and  $\overline{MRD}_c = 2.66\%$ . These deviations were higher than those obtained with PC-SAFT using the parameters from Table S8, except for  $\rho_L$ . The greatest differences were found in the bubble pressure values in the vicinity of the critical point, as shown in Figs. S2 and S6.

### 3.3. Influence of $\text{SO}_2$ on storage and injection

To assess the convenience of storing  $\text{CO}_2$  containing  $\text{SO}_2$ , we evaluated several parameters related to the storage and injection steps for the studied compositions and temperatures of the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system at  $P \geq 7$  MPa. These parameters were the storage capacity,  $M$ ; the rising velocity of the plume inside deep saline aquifers,  $v$ ; and the permeation flux during injection,  $\dot{M}$ . We used normalized parameters,  $X/X_0$ , where  $X$  is the value corresponding to the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures and  $X_0$  corresponds to pure  $\text{CO}_2$ . In addition, for the co-capture composition,  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ , we calculated the above parameters and the Joule-Thomson coefficient,  $\mu_{JT}$ , under actual reservoir conditions (Table 1). The  $\mu_{JT}$  was also calculated at the temperatures used in this work in a pressure range from 10.3 to 29.0 MPa for the co-capture composition and for pure  $\text{CO}_2$ .

The equations used for the normalized parameters were [55]:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 [1 + \sum_i (m_i/m_0)]} \quad (6)$$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{F/(\rho\eta)}{F_0/(\rho_0\eta_0)} = \frac{(\rho_{\text{br}} - \rho)(\rho_0\eta_0)}{(\rho_{\text{br}} - \rho_0)(\rho\eta)} \quad (7)$$

$$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)}{\rho_0 [1 + \sum_i (m_i/m_0)]} \quad (8)$$

where  $m_i/m_0$  is the ratio of the mass of impurity,  $i$ , to the mass of pure  $\text{CO}_2$  in the mixture;  $(\rho, \eta, F)$  and  $(\rho_0, \eta_0, F_0)$  are the density, viscosity and buoyancy force of the mixture and the pure  $\text{CO}_2$  stream, respectively; and  $\rho_{\text{br}}$  is the density of the brine.

The density values for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures and for pure  $\text{CO}_2$  were taken from this work and the literature [43], respectively. The values of 1025  $\text{kg/m}^3$  and 1250  $\text{kg/m}^3$ , which are representative of diluted and highly concentrated brines, were used for  $\rho_{\text{br}}$  [56]. The brine densities of the saline aquifers in Table 1 were estimated using Eq. (9), where  $s$  is the salinity [28].

$$\begin{aligned} \rho_{\text{br}}(s, P, T) / \text{g cm}^{-3} = & 1.0003 - 5.1 \cdot 10^{-5} t / ^\circ\text{C} - 3.8 \cdot 10^{-6} (t / ^\circ\text{C})^2 \\ & + (4.54 - 1.9 \cdot 10^{-2} t / ^\circ\text{C} + 1.8 \cdot 10^{-4} (t / ^\circ\text{C})^2) \cdot \\ & 10^{-5} P / \text{kg cm}^{-2} + (6.88 - 2.1 \cdot 10^{-2} t / ^\circ\text{C} \\ & + 1.49 \cdot 10^{-4} (t / ^\circ\text{C})^2 - 5 \cdot 10^{-4} P / \text{kg cm}^{-2}) \cdot 10^{-4} \text{ s/g dm}^{-3} \end{aligned} \quad (9)$$

The viscosity data were taken from REFPROP 9.1 software [57].

The Joule-Thomson coefficient was calculated using:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha_p T - 1) \quad (10)$$

$$C_p = \frac{\alpha_p^2 T}{\rho (\kappa_T - \kappa_S)} \quad (11)$$

where  $V$  is the molar volume,  $C_p$  is the heat capacity at constant pressure, and  $\alpha_p$ ,  $\kappa_T$ , and  $\kappa_S$  are the isobaric thermal expansivity, and isothermal and isentropic compressibility, respectively.  $\alpha_p$  was calculated

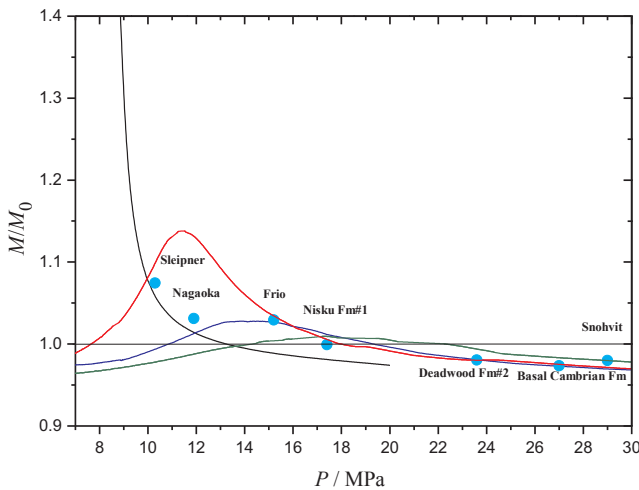


Fig. 3. Normalized storage capacity,  $M/M_0$ , for a  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  versus pressure,  $P$ , at the following temperatures: (—),  $T = 313.15$  K; (—),  $T = 333.15$  K; (—),  $T = 353.15$  K; (—),  $T = 373.15$  K; and at the reservoir conditions presented in Table 1 [4,28–33] (●).

from the experimental density data and some values calculated from the EOS-CG programmed in TRENDS 2.0.1;  $\kappa_T$  was obtained from the experimental  $\rho$ ; and  $\kappa_S$  was determined from the experimental  $\rho$  and experimental and extrapolated  $c$ . For pure  $\text{CO}_2$ , those properties were obtained from the literature [43].

### 3.3.1. Normalized storage capacity, $M/M_0$

The presence of impurities in the stream affects the amount of fluid that can be stored because of density changes with respect to pure  $\text{CO}_2$ . Each  $M/M_0$ – $P$  isotherm exhibits a maximum when the impurity critical temperature is higher than the corresponding  $\text{CO}_2$  critical temperature (Figs. 3 and S7) [58]. A minimum appears in the isotherm when the impurities are non-condensable gases [37,55]. For a given  $x_{\text{CO}_2}$ , the maximum value decreases, and its position shifts to higher pressures as the temperature increases. At a given  $T$ , the maximum value decreases, and its position shifts to higher pressures as the  $\text{CO}_2$  concentration increases. At high pressures, the values for  $M/M_0$  were lower than unity for all the compositions and temperatures studied in this work.

The maximum influence on the storage capacity appeared in the richest  $\text{SO}_2$  mixture at the lowest temperature ( $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  and  $T = 313.15$  K:  $M/M_0 = 3.0$  at  $P = 7.0$  MPa and  $M/M_0 = 0.82$  at  $P = 20.0$  MPa). However, for  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  at  $313.15$  K, the maximum  $M/M_0$  was  $1.2$  at  $P \cong 8.6$  MPa and  $M/M_0 = 1.0$  at  $P = 20.0$  MPa.

In terms of the quantity of the stored fluid, the storage of co-injected  $\text{SO}_2$  is favorable in relatively shallow reservoirs. For a  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  co-injected fluid with 5 mol%  $\text{SO}_2$ , the positive effects of  $\text{SO}_2$  can be profitable in reservoirs with depths lower than  $\cong 1600$  m and  $T < 353.15$  K. The Sleipner, Nagaoka and Frio sites meet those conditions, and the stored mass is improved by the presence of this impurity at 7.5% in the case of Sleipner and 3% in the other two reservoirs. However, the negative effect of  $\text{SO}_2$  at higher injection depths leads to a reduction in the quantity of stored fluid of up to 3%, as is the case in the Basal Cambrian formation (Fig. 3).

The  $\text{SO}_2$  effect on the volumetric storage trapping capacity was already addressed in the literature for  $x_{\text{CO}_2} = 0.975$  at  $T = 328.15$  K using experimental densities by Wang et al. [12]. The authors showed the same shapes for  $M/M_0$ – $P$  as observed in this work, but their values at low pressures appear to be too small. Ziabakhsh-Ganji and Kooi [7] graphically presented results obtained from the calculated densities for all the compositions, temperatures from 273 to 373 K and pressures from 1 to 30 MPa. The trends of  $M/M_0$  with the composition,  $T$  and  $P$  presented by those authors agree with our results and the values for this parameter at common conditions. Nevertheless, we experimentally

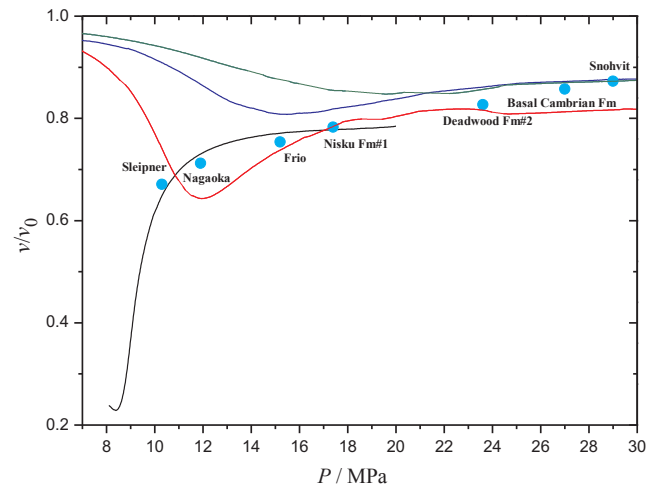


Fig. 4. Normalized rising velocity in saline aquifers,  $v/v_0$ , for a  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  versus pressure,  $P$ , at the following temperatures: (—),  $T = 313.15$  K; (—),  $T = 333.15$  K; (—),  $T = 353.15$  K; (—),  $T = 373.15$  K with  $\rho_{br} = 1.025$  kg/m<sup>3</sup>; and at the reservoir conditions presented in Table 1 [4,28–33] (●).

found the VLE at  $x_{\text{CO}_2} = 0.8$ , 313.15 K, and 7.2 MPa;  $x_{\text{CO}_2} = 0.8$ , 333.15 K, and 8 MPa; and  $x_{\text{CO}_2} = 0.9$ , 313.15 K, and 7.5 MPa, whereas those authors did not specify the existence of two phases in equilibrium. Waldmann et al. [13] assessed the  $\text{SO}_2$  effect on the storage capacity using calculated densities for compositions and temperatures not studied in this work. The authors concluded that there was an improvement in this parameter at shallow depths, but we determined there are positive effects from  $\text{SO}_2$  at greater depths than they calculated.

### 3.3.2. Normalized rising velocity in saline aquifers, $v/v_0$

Figs. 4 and S8 show the values for  $v/v_0$  versus  $P$  at the temperatures assessed in this work. The fluid stored in a saline aquifer pushes up with a buoyancy force,  $F$ , that is governed by the difference between its density and the density of the brine.  $v/v_0$  is directly proportional to  $F/F_0$ ,  $\rho_0/\rho$  and  $\eta_0/\eta$ . The experimental densities obtained for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures in this work are higher than those for pure  $\text{CO}_2$  over the ranges of  $T$  and  $P$  [35]; therefore,  $F/F_0 < 1$  and  $\rho_0/\rho < 1$  for the studied conditions. Although the calculated values for  $\eta_0/\eta$  in this work were higher or lower than unity, depending on  $T$ ,  $P$  and the composition, we obtained  $v/v_0 < F/F_0$  for all cases. Then, we deduced that the influence of the density of the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures is predominant in the  $v/v_0$  results. Thus, a 9.5% increase in the density due to the presence of 5 mol%  $\text{SO}_2$  (at 333.15 K, 14 MPa and  $\rho_{br} = 1025$  kg/m<sup>3</sup>) causes a 16% reduction in the buoyancy force and a 30% reduction in the rising velocity. A lower brine density results in a higher reduction in the rising velocity.

The obtained values for  $v/v_0$ , which were lower than unity, indicate that under the conditions evaluated in this work, the presence of  $\text{SO}_2$  increases the fluid-brine interaction and the lateral spreading of the plume, which increases the amount of trapped fluid. These effects improve the safety of the reservoir and are more important in shallow formations, even for 0.69 mol%  $\text{SO}_2$ . The influence of  $T$  is weaker in deeper reservoirs than in shallow ones.

The safety benefits of  $\text{SO}_2$  as an impurity in  $\text{CO}_2$  could be profitable in the seven studied reservoirs. The presence of 5 mol%  $\text{SO}_2$  reduced the rising velocity by 34% in Sleipner and by 11% in Snohvit and Basal Cambrian Fm, where the effect was the least important.

### 3.3.3. Normalized permeation flux, $\dot{M}/\dot{M}_0$

The presence of  $\text{SO}_2$  in anthropogenic  $\text{CO}_2$  can also affect the  $\text{CO}_2$  injection. We obtained a measure of the relative injectivity of the fluid. Given that the presence of  $\text{SO}_2$  increases the density of the injected fluid, the mass flux will increase at given  $T$  and  $P$ . However,  $\text{SO}_2$  also

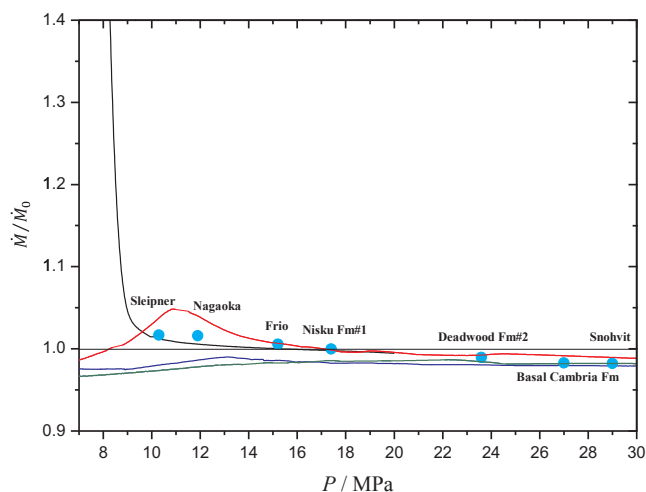


Fig. 5. Normalized permeation flux,  $\dot{M}/\dot{M}_0$ , for a  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  versus pressure,  $P$ , at the following temperatures: (–),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (—),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (—),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; (—),  $T = 373.15 \text{ K}$ ; and at the reservoir conditions presented in Table 1 [4,28–33] (●).

affects the viscosity of the  $\text{CO}_2$  stream. When the impure  $\text{CO}_2$  stream is more viscous than pure  $\text{CO}_2$ , the permeation flux decreases, thus decreasing the penetration of the fluid into the matrix of the rock as well. We observed the same behavior for the studied mixtures in the evaluated pressure ranges, although a higher variation of  $\dot{M}/\dot{M}_0$  with  $P$  was found at relatively low injection pressures (Figs. 5 and S9). At higher injection pressures, we obtained  $\dot{M}/\dot{M}_0$  values very close to those of  $\dot{M}/\dot{M}_0$  because the viscosity of the mixture approaches that of pure  $\text{CO}_2$ . For the studied compositions, the decrease in  $\dot{M}/\dot{M}_0$  due to the presence of  $\text{SO}_2$  in deeper formations diminishes as  $x_{\text{CO}_2}$  increases, and the influence of  $T$  is no longer important.

The effect of 5 mol% of  $\text{SO}_2$  on  $\dot{M}/\dot{M}_0$  in the studied reservoirs is minor: there was a slight improvement in the permeation flux in Sleipner (1.7%), Nagaoka (1.6%) and Frio (0.5%) relative to pure  $\text{CO}_2$  and a slight reduction of up to 1.8% in the other reservoirs. In all cases, the increase in the hydrostatic pressure of the injection well due to the presence of  $\text{SO}_2$  leads to the need for a lower headhole pressure than that needed for pure  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.4. Joule-Thomson coefficient, $\mu_{JT}$

In Fig. 6, four  $\mu_{JT}-P$  isotherms for  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  and those calculated for pure  $\text{CO}_2$  [43] are shown. Because all the calculated values are positive, fluid expansion will cause cooling. This effect is diminished when the injected fluid is a  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture, except at high temperatures and low pressures, where the effect is greater. These findings are consistent with those from ZiaBahsh and Koi [11]. These conditions are not common at the reservoirs when considering the thermal and hydrostatic gradients. Because of the volumetric behavior, the greatest cooling decrease caused by the presence of  $\text{SO}_2$  in the fluid was observed at the lowest temperature and pressure; for example, in Sleipner ( $T = 317 \text{ K}$ ;  $P = 10.3 \text{ MPa}$ ), the coefficient was approximately 37% lower if the fluid contained 5 mol%  $\text{SO}_2$ . Conversely, the difference was minimized at all temperatures for high pressures.

## 4. Conclusions

The present study assessed the feasibility of  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  co-capture by quantifying the influence of  $\text{SO}_2$  on several injection and storage parameters and on the Joule-Thomson coefficient, which are required to ensure the safety and profitability of CCS technology. We determined the impact of  $\text{SO}_2$  on those parameters using the experimental  $P\rho T_{x_{\text{CO}_2}}$ , vapor-liquid equilibrium and  $PcT_{x_{\text{CO}_2}}$  results presented in this work.

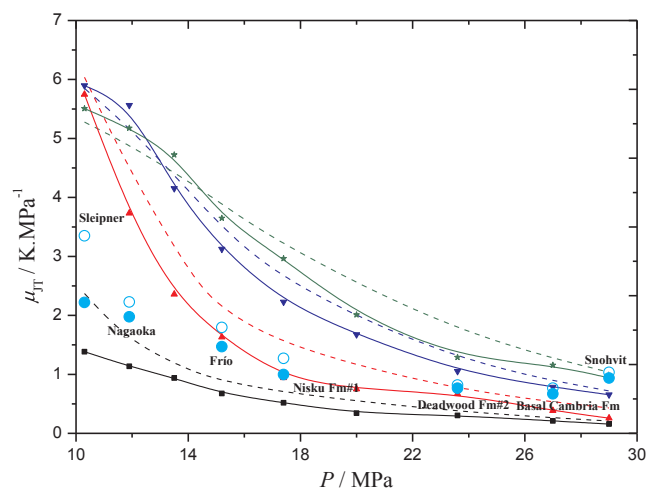


Fig. 6. The calculated Joule-Thomson coefficient,  $\mu_{JT}$ , at several pressures,  $P$ , and temperatures,  $T$ , (symbols other than circles) and at the reservoir conditions presented in Table 1 [4,28–33] (circles). Full symbols and solid lines,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ; empty symbols and dashed lines, pure  $\text{CO}_2$  [35]; (■),  $T = 313.15 \text{ K}$ ; (▲),  $T = 333.15 \text{ K}$ ; (▼),  $T = 353.15 \text{ K}$ ; and (★),  $T = 373.15 \text{ K}$ .

The density was experimentally determined for five  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029, 0.8969, 0.9532, 0.9698,$  and  $0.9931$  at  $T$  and  $P$  ranges that included the conditions at most geological storage sites. From the  $\rho$  experimental data, we obtained the dew and bubble pressures and the densities of the phases in equilibrium for mixtures with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029, 0.8969,$  and  $0.9532$  at  $313.15 \text{ K}$  and for  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  at  $333.15 \text{ K}$ . The speed of sound in the mixtures with  $x_{\text{SO}_2} = 0.1971, 0.0468, 0.0302,$  and  $0.0069$  was measured at the same temperatures as the density and at pressures up to  $190 \text{ MPa}$ . The three mixtures with  $x_{\text{SO}_2} < 0.1$  were doped with  $\cong 0.8 \text{ mol\%}$  of methanol to obtain well-defined signals. The values of  $c$  were extrapolated to the low pressure region where no sound-signal was obtained.

The studied mixtures were modeled using two different formulation EoSs: EOS-CG and PC-SAFT. Based on the obtained deviations, we concluded that EOS-CG and PC-SAFT with the parameters presented in Table S8 are capable of representing the studied thermodynamic properties of this system under the CCS conditions studied in this work. The EOS-CG better predicts the density and the speed of sound than the PC-SAFT EoS, and the latter EoS is the best option for modeling the vapor-liquid equilibrium. The results of the comparison between the extrapolated  $c$  data and those obtained from both EoSs validate the extrapolated values reported for the speed of sound.

To evaluate the convenience of storing  $\text{CO}_2$  containing  $\text{SO}_2$ , we calculated the Joule-Thomson coefficient and several parameters related to the storage and injection steps: normalized storage capacity, normalized rising velocity in saline aquifers and normalized permeation flux. The obtained results verify that the presence of  $\text{SO}_2$  in the studied  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures, disregarding the difference in the chemical reactivity for pure  $\text{CO}_2$ , leads to (i) an increase in the storage capacity that, at low storage temperatures and pressures and  $x_{\text{CO}_2} \leq 0.9532$ , reaches up to double the storage capacity for pure  $\text{CO}_2$  (Fig. S7) and a slight decrease at high pressures. Similar observations are reported in the literature; (ii) a decrease in the rising velocity of the plume in saline aquifers over the entire studied ranges of  $T$ ,  $P$  and composition. This reduction increases the interactions that allow  $\text{CO}_2$  to be trapped and reduces the risk of leakage. Thus, at  $313.15 \text{ K}$ ,  $8 \text{ MPa}$  and  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ , this parameter is reduced to less than one tenth with respect to that of pure  $\text{CO}_2$  (Fig. S8); (iii) a slight variation in the permeation flux, which results in a favorable or an unfavorable effect depending on the injection  $T$ ,  $P$  and composition of the injected stream; (iv) a reduction in the required headhole pressure during injection; and (v) the decrease in the cooling during fluid expansion is minimized at high pressures.

Along with these positive effects, the impact of SO<sub>2</sub> on geochemical reactions must be taken into account, but CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture may be a viable alternative approach to save on the costs of CO<sub>2</sub> purification.

For 5 mol% SO<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-injected fluid in the seven saline aquifers in Table 1, we can conclude that (i) in relation to pure CO<sub>2</sub>, the amount of the stored stream and its penetration into the rock would increase in Sleipner, Nagaoka and Frio and decrease in Deadwood, Basal Cambrian and Snøhvit; (ii) the normalized rising velocity of the plume would decrease and improve the safety of all reservoirs; and (iii) at all the sites, the cooling during fluid expansion would be lower than that for the pure CO<sub>2</sub>. Consequently, 5 mol% SO<sub>2</sub> in the injected fluid could be beneficial for most of the aspects treated, but the difference in the chemical reactivity was not taken into consideration.

## Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain [ENE2013-44336-R], Government of Aragon, European Social Fund, and University of Zaragoza. The authors also would like to thank Dr. Roland Span for making the TREND 2.0.1 software available and Dr. Luis Rández for assistance with computing.

## Appendix A. Supplementary material

Additional tables and figures regarding the experimental data, EoS modeling and injection and storage parameters are presented.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>.

## References

- IEA. Energy technology perspectives 2016: towards sustainable urban energy systems; 2016 < [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyTechnologyPerspectives2016\\_ExecutiveSummary\\_EnglishVersion.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyTechnologyPerspectives2016_ExecutiveSummary_EnglishVersion.pdf) > .
- Global CCS Institute. The global status of CCS. Summary report; 2016 < <http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/201158/global-status-ccs-2016-summary-report.pdf> > .
- Ziabakhsh-Ganji Z. Physical and geochemical impacts of impure CO<sub>2</sub> on storage in depleted hydrocarbon reservoirs and saline aquifers. the Netherlands: University of Amsterdam; 2015. Ph.D. Thesis.
- Michael K, Golab A, Shulakova V, Ennis-King J, Allison G, Sharma S, et al. Geological storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers – a review of the experience from existing storage operations. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4(4):659–67. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2009.12.011>.
- Mathias SA, Gluyas JG, Oldenburg CM, Tsang CF. Analytical solution for Joule-Thomson cooling during CO<sub>2</sub> geo-sequestration in depleted oil and gas reservoirs. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4(5):806–10. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2010.05.008>.
- Oldenburg CM. Joule-Thomson cooling due to CO<sub>2</sub> injection into natural gas reservoirs. *Energy Convers Manage* 2007;48(6):1808–15. <http://dx.doi.org/10.16/j.enconman.2007.01.010>.
- Ziabakhsh-Ganji Z, Kooi H. Sensitivity of the CO<sub>2</sub> storage capacity of underground geological structures to the presence of SO<sub>2</sub> and other impurities. *Appl Energy* 2014;135:43–52. <http://dx.doi.org/10.16/j.apenergy.2014.08.073>.
- Corvisier J, Bonvalot AF, Lagneau V, Chiquet SR, Sterpenich J, Pironon J. Impact of co-injected gases on CO<sub>2</sub> storage sites: geochemical modeling of experimental results. *Energy Proc* 2013;37:3699–710. <http://dx.doi.org/10.16/j.egypro.2013.06.264>.
- Anheden M, Andersson A, Bernstone C, Eriksson S, Yan J, Liljemark S, et al. CO<sub>2</sub> quality requirement for a system with CO<sub>2</sub> capture, transport and storage, GHGT-7. Vancouver; 2004.
- Koehn M, Waldmann S, Hofstee C, Neele F. Effect of SO<sub>2</sub> co-injection on CO<sub>2</sub> storage. In: 2nd International forum on recent developments of CCS implementations. Athens, 16–17th December 2015.
- Ziabakhsh-Ganji Z, Kooi H. Sensitivity of Joule-Thomson cooling to impure CO<sub>2</sub> injection in depleted gas reservoirs. *Appl Energy* 2014;113:434–51. <http://dx.doi.org/10.16/j.apenergy.2013.07.059>.
- Wang J, Wang ZY, Ryan D, Lan C. A study of the effect of impurities on CO<sub>2</sub> storage capacity in geological formations. *Int J Greenh Gas Control* 2015;42:132–7. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2015.08.002>.
- Waldmann S, Hofstee C, Koehn M, Loeve D, Liebscher A, Neele F. Physicochemical effects of discrete CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures on injection and storage in a sandstone aquifer. *Int J Greenh Gas Control* 2016;54:640–51. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2016.07.026>.
- EEA (European Environment Agency). EEA Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2014 and inventory report 2016; EEA Report No 15/2016; 2016 < <http://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2016> > .
- U.S. Environmental Protection Agency. Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990–2014; EPA 430-R-16-002; 2016 < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-04/documents/us-ghg-inventory-2016-main-text.pdf> > .
- Effects of impurities on geological storage of CO<sub>2</sub>; IEAGHG, Report: 2011/04, June 2011 < [http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2011-04.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2011-04.pdf) > .
- Li H, Jakobsen JP, Wilhelmsen Ø, Yan J. PVTxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: review of available experimental data and theoretical models. *Appl Energy* 2011;88(11):3567–79. <http://dx.doi.org/10.16/j.apenergy.2011.03.052>.
- Reference cases and guidelines for technology concepts; ENCAP-WP1.1, Deliverable D1.1.1 & D1.1.2; Vattenfall A/S Report No.: 55431, Issue No. 4, February 2008 < <http://refman.et-model.com/publications/433> > .
- Bachu S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. *Environ Geol* 2003;44(3):277–89. <http://dx.doi.org/10.07/s00254-003-0762-9>.
- Waldmann S, Rütters H. Geochemical effects of SO<sub>2</sub> during CO<sub>2</sub> storage in deep saline reservoir sandstones of Permian age (Rotliegend) - a modeling approach. *Int J Greenh Gas Control* 2016;46:116–35. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2016.01.005>.
- Mandalaparty P, Deo M, Moore J, McPherson B. Carbon dioxide sequestration: effect of the presence of sulfur dioxide on the mineralogical reactions and on the injectivity of CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures. Institute for Clean & Secure Energy. University of Utah. DOE Award Number: DE-FC26-06NT42808, January 2010, Tasks 13 and 14 < [http://repository.icse.utah.edu/dspace/bitstream/123456789/10896/3/Sequestration\\_topicalFeb10kksmall.pdf](http://repository.icse.utah.edu/dspace/bitstream/123456789/10896/3/Sequestration_topicalFeb10kksmall.pdf) > .
- Gernert J, Span R. EOS-CG: a Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. *J Chem Thermodyn* 2016;93:274–93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.015>.
- Xu X, Privat R, Jaubert JN, Lachet V, Creton B. Phase equilibrium of CCS mixtures: equation of state modeling and Monte Carlo simulation. *J Supercrit Fluid* 2017;119:169–202. <http://dx.doi.org/10.16/supflu.2016.09.013>.
- Wilhelmsen Ø, Skaugen G, Jørstad O, Li H. Evaluation of SPUNG and other equations of state for use in carbon capture and storage modelling. *Energy Proc* 2012;23:236–45. <http://dx.doi.org/10.16/j.egypro.2012.06.024>.
- Møllerup J. Unification of the two-parameter equation of state and the principle of corresponding states. *Fluid Phase Equil* 1998;148:1–19. [http://dx.doi.org/10.16/S0378-3812\(98\)00230-1](http://dx.doi.org/10.16/S0378-3812(98)00230-1).
- Jaubert JN, Mutelet F. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equil* 2004;224:285–304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.059>.
- Gross J, Sadowski G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind Eng Chem Res* 2001;40(4):1244–60. <http://dx.doi.org/10.21/ie0003887>.
- Long G, Chierici GL. Compressibilité et masse spécifique des eaux de gisement dans les conditions des gisements. Application a quelques problemes de “reservoir engineering”. In: Proceedings of the fifth world petroleum congress, Section II, paper 16. New York, June 1959.
- Bachu S, Bennion B. Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO<sub>2</sub>-brine systems. *Environ Geol* 2008;54(8):1707–22. <http://dx.doi.org/10.07/s00254-007-0946-9>.
- Bachu S. Drainage and imbibition CO<sub>2</sub>/brine relative permeability curves at in situ conditions for sandstone formations in western Canada. *Energy Proc* 2013;37:4428–36. <http://dx.doi.org/10.16/j.egypro.2013.07.001>.
- Review of offshore monitoring for CCS projects; IEAGHG, Report: 2015/2, July 2015 < [http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2015-02.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-02.pdf) > .
- Hansen H, Eiken O, Østmo S, Johansen RI, Smith A. Monitoring CO<sub>2</sub> injection into a fluvial brine-filled sandstone formation at the Snøhvit field, Barents Sea. In: SEG San Antonio 2011 annual meeting.
- Grude S, Landrø M, White JC, Torsæter O. CO<sub>2</sub> saturation and thickness predictions in the Tubåen Fm., Snøhvit field, from analytical solution and time-lapse seismic data. *Int J Greenh Gas Control* 2014;29:248–55. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2014.08.011>.
- Rivas C, Gimeno B, Artal M, Blanco ST, Fernández J, Velasco I. High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent. *Int J Greenh Gas Control* 2016;54:737–51. <http://dx.doi.org/10.16/j.ijggc.2016.09.014>.
- Ellison SLR, Williams A, editors. Eurachem/CITAC guide: quantifying uncertainty in analytical measurement, 3rd ed.; 2012. ISBN 978-0-948926-30-3 < <http://www.eurachem.org> > .
- European Accreditation. Publication reference EA-4/02 M: 2013. Evaluation of the uncertainty of measurement in calibration.
- Blanco ST, Rivas C, Bravo R, Fernández J, Artal M, Velasco I. Discussion on the influence of CO and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> transport, injection, and storage for CCS technology. *Environ Sci Technol* 2014;48(18):10984–92. <http://dx.doi.org/10.21/es502306k>.
- Velasco I, Rivas C, Martínez-López JF, Blanco ST, Otín S, Artal M. Accurate values of some thermodynamic properties for carbon dioxide, ethane, propane, and some binary mixtures. *J Phys Chem B* 2011;115(25):8216–30. <http://dx.doi.org/10.21/jp202317n>.
- Procedimiento TH-006 para la calibración de termómetros de resistencia de platino. Área de Temperatura. Centro Español de Metrología. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Editorial/NIPO/ISBN: 165-00-006-1; 2000.
- Procedimiento ME-017 para la calibración de transductores de presión con salida eléctrica. Centro Español de Metrología. Ministerio de Industria, Turismo y

- Comercio. NIPO: 706-08-007-9.
- [41] Bouchot C, Richon D. Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: description of the original apparatus and new data. *Ind Eng Chem Res* 1998;37(8):3295–304. <http://dx.doi.org/10.21/ie970804w>.
- [42] Rivas C, Gimeno B, Bravo R, Artal M, Fernández J, Blanco ST, Velasco I. Thermodynamic properties of a CO<sub>2</sub>-rich mixture (CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH) in conditions of interest for carbon dioxide capture and storage technology and other applications. *J Chem Thermodyn* 2016;98:272–81. <http://dx.doi.org/10.16/j.jct.2016.03.026>.
- [43] Kunz O, Klimeck R, Wagner W, Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. Technical Monograph GERG TMI5 2007. VDI-Verlag GmbH; Dusseldorf (Germany); 2007.
- [44] Caubet F. Liquéfaction des mélanges gazeux, Ph.D. Thesis. France: Université de Bordeaux; 1901.
- [45] Coquelet C, Valtz A, Arpentinier P. Thermodynamic study of binary and ternary systems containing CO<sub>2</sub> + impurities in the context of CO<sub>2</sub> transportation. *Fluid Phase Equilib* 2014;382:205–11. <http://dx.doi.org/10.16/j.fluid.2014.08.031>.
- [46] Blümcke A. Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure. *Ann Phys-Leipzig* 1888;34:10–21.
- [47] Thiel A, Schulte E. Über binäre Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxyd. *Z Phys Chem-Stöchiom Verwandtschaftslehre* 1920;96(3/4):312–42.
- [48] Cummings LWT. High-pressure rectification I - Vapor-liquid equilibrium relations at high pressures. *Ind Eng Chem* 1931;23:900–2.
- [49] Lachet V, de Bruin T, Ungerer P, Coquelet C, Valtz A, Hasanov V, et al. Thermodynamic behavior of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture: experimental and Monte Carlo simulation studies. *Energy Proc* 2009;1(1):1641–7. <http://dx.doi.org/10.16/j.egypro.2009.01.215>.
- [50] NIST Standard Reference Database #171. ThermoLit. NIST literature report builder for thermophysical and thermochemical property measurements; 2016 < <http://trc.nist.gov/thermolit/main/home.html#home> > .
- [51] Diamantonis NI, Boulougouris GC, Tsangaris DM, El Kadi M, Saadawi H, Economou IG. Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO<sub>2</sub> transport. *Chem Eng Res Des* 2013;91(10):1793–806. <http://dx.doi.org/10.16/j.cherd.2013.06.017>.
- [52] Seevam PN, Race JM, Downie JM, Hopkins P. Transporting the next generation of CO<sub>2</sub> for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO<sub>2</sub> pipelines. In: Proceedings of IPC2008, 7th international pipeline conference, Calgary, Alberta, Canada, September 29–October 3, 2008; IPC2008-64063.
- [53] Span R, Eckermann T, Herrig S, Hielscher S, Jäger A, Thol M. TREND. Thermodynamic reference and engineering data 2.0.1. Lehrstuhl fuer Thermodynamik, Ruhr-Universitaet Bochum; 2015.
- [54] Laursen T. VLXE ApS. Diplomvej, Denmark: Scion-DTU; 2012.
- [55] Blanco ST, Rivas C, Fernández J, Artal M, Velasco I. Influence of methane in CO<sub>2</sub> transport and storage for CCS technology. *Environ Sci Technol* 2012;46(23):13016–23. <http://dx.doi.org/10.21/es3037737>.
- [56] Some fundamentals of mineralogy and geochemistry. Deepbasins brines I: density, TDS, and chloride; 2016 < <http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/815BrinesDiagrams07IP.pdf> > .
- [57] Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO. 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.
- [58] Wang J, Ryan D, Anthony EJ, Wigston A, Basava-Reddi L, Wildgust N. The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO<sub>2</sub> storage capacity. *Int J Greenh Gas Control* 2012;11:158–62. <http://dx.doi.org/10.16/j.jggc.2012.08.002>.

# Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Cocapture

Beatriz Gimeno,<sup>1</sup> Manuela Artal,<sup>1</sup> Inmaculada Velasco,<sup>1</sup> Javier Fernández,<sup>\*,1</sup> and Sofía T. Blanco<sup>1</sup>

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

## Supporting Information

**ABSTRACT:** CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) is an important technology for avoiding atmospheric CO<sub>2</sub> emissions, which are principally originated from fossil fuels combustion. Anthropogenic CO<sub>2</sub> contains impurities that can strongly modify the properties of the stream. Several authors have shown that some of these impurities, such as SO<sub>2</sub> present in emissions from sulfur-containing fuels, could be favorable for some steps of the process, and the possibility of cocapture has been proposed. To assess this possibility with regard to the transport stage of CCS, we determined the influence of SO<sub>2</sub> on selected parameters of transport by pipeline (minimal operational pressure, pressure and density drops, distance between boosters, booster power, and inner diameter of the pipeline, and the Joule-Thomson coefficient). For this purpose, we obtained new and accurate experimental data for the density and vapor–liquid equilibrium of five CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures under conditions of interest for CCS and speed of sound data for four of them. We compared our results to those found in the literature and to the values calculated using two equations of state for their validation: perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) and an extended version of equation of state for combustion gases (EOS-CG) that includes a binary model for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture. Allowing for the fact that chemical effects due to the presence of SO<sub>2</sub>, such as pipeline corrosion, have not been considered, we conclude that CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cocapture might favor and decrease the costs of the transport step of this technology, helping to avoid emissions of a highly toxic gas to the atmosphere without high desulfuration expenses.

## 1. INTRODUCTION

The globally averaged monthly mean concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere overtook the symbolic barrier of 400 ppm in March 2015.<sup>1</sup> This value is 15% higher than the recommended upper limit of 350 ppm to avoid dangerous climate change.<sup>2,3</sup> Nonetheless, the annual mean global CO<sub>2</sub> growth rates in 2015 and 2016 were the highest ever measured (3.01 and 2.98 ppm/year), and after an increment of 1.95 ppm in 2017, the average CO<sub>2</sub> concentration was 407.5 ppm in April 2018.<sup>1</sup> The central aim of the Paris Agreement<sup>4</sup> is to mitigate climate change by keeping the global temperature rise this century less than 2 °C above preindustrial levels (2 degrees scenario, 2DS). Moreover, this agreement pursues efforts to limit the temperature increase even further to 1.5 °C. At minimum, this scenario requires maintaining the global CO<sub>2</sub> concentration below 450 ppm throughout the century,<sup>5</sup> but at the current rate of growth, this level will be reached before 2040.

Emissions of CO<sub>2</sub> from stationary sources arise mainly from fossil fuel combustion in the power generation sector, and significant amounts of CO<sub>2</sub> are produced as well in the oil and gas processing industrial sectors.<sup>6</sup> Given that the use of fossil fuels is not expected to decrease in the next few decades and that the production of anthropogenic CO<sub>2</sub> is expected to grow, CCS (carbon capture and storage) appears to be one of the most important technologies for avoiding CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere and thus mitigating climate change. In the case of the power generation sector, many sources have large emission volumes that make them amenable to the addition of CO<sub>2</sub> capture technology. CCS consists of the capture of anthropogenic CO<sub>2</sub> at the emitting power plants or industrial sites, its conditioning, its transport, and finally its injection and

storage underground. CO<sub>2</sub> capture can be achieved using different techniques, such as postcombustion, precombustion, and oxy-fuel combustion. Conditioning is carried out by dehydration, noncondensable gas separation and/or liquefaction, and compression pumping.<sup>6–9</sup> For transport, the use of high-pressure pipelines is accepted as the most practical method to move large amounts of CO<sub>2</sub> over long distances.<sup>10–13</sup> The fluid is transported in the dense or supercritical phase, thereby avoiding phase changes and two-phase flow, which produces cavitation and turbulence and reduces the quantity of fluid transported.<sup>14</sup> Although transporting CO<sub>2</sub> in the gaseous phase may be useful for low mass flow rates and short distances,<sup>15</sup> this case was not considered in this work. The storage occurs in geological reservoirs, such as depleted oil and gas fields, deep saline aquifers, or deep unmineable coal seams.<sup>16</sup>

It is impossible to implement least-cost emissions reduction scenarios, consistent with the Paris Agreement, that do not include wide deployment of CCS.<sup>5</sup> International Energy Agency (IEA) and Global CCS Institute projections indicate that 2DS would require the capture and storage of approximately 4 Gt per year of CO<sub>2</sub> in 2040, which is about 100 times the annual CO<sub>2</sub> capture capacity expected to be in operation by 2018; in 2050, the amount required to be stored will be 5 Gt per year.<sup>17,18</sup> To reach these targets, a rapid acceleration of current CCS deployment will be essential. First estimations indicate that between 200 000 and 360 000 km of

Received: May 14, 2018

Revised: July 13, 2018

Published: July 13, 2018



high-pressure CO<sub>2</sub> pipelines will be required worldwide in 2050.<sup>19</sup> Comparatively, the currently existing network comprises approximately 6500 km of pipelines, most of which are dedicated to enhanced oil recovery and located in the United States.<sup>20</sup>

It is well-known that the fluid transported in these pipelines, anthropogenic CO<sub>2</sub>, contains impurities such as N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>O that are derived from the emission sources and the capture and conditioning processes.<sup>21,22</sup> The presence of these impurities, even at low concentrations, can strongly affect the properties of the fluid (density,  $\rho$ ; vapor–liquid equilibrium, VLE; speed of sound,  $c$ ; viscosity,  $\eta$ ; etc.) and therefore the pipeline hydraulics and the design and operation of the pipeline network. Thus, knowledge of the properties of the impure stream is essential to determine the required purification level and to study the possibility of cocapturing impurities with CO<sub>2</sub>. Increasing the purity of CO<sub>2</sub> could prevent potential risks such as pipeline corrosion and could provide streams with properties more similar to those of pure CO<sub>2</sub>; however, purification greatly increases the costs of the process. High-level purification is technically available but economically infeasible.<sup>8</sup> Moreover, purification may not always be desirable. Several authors<sup>23–32</sup> have suggested that the presence of certain impurities, such as SO<sub>2</sub> generated in the case of sulfur-containing fuels, may favor some steps of the CCS process, mainly because of the effect of SO<sub>2</sub> on the density and the Joule-Thomson coefficient of the fluid. Additionally, CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cocapture helps avoid the emission of SO<sub>2</sub> into the atmosphere. Thus, the viability of the CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cocapture is an interesting issue worthy of being studied. However, we have not found literature reports on the effect of SO<sub>2</sub> on the hydraulic and thermodynamic aspects of transport for CCS, and experimental data on the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system are very limited. This could be due to the risks to researchers and facilities arising from the toxicity of SO<sub>2</sub>.

This work is a part of a wider project that studies the feasibility of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cocapture, focusing on the transport, injection, and storage steps and on the simultaneous presence of other impurities, such as CO and CH<sub>4</sub>. Its first aim was to study those CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures with compositions, temperatures, and pressures of interest for CCS technology. We previously published two papers<sup>33,34</sup> on experimentally determining the thermodynamic properties of these mixtures at temperatures and pressures relevant to injection and storage. We found that the presence of SO<sub>2</sub> is profitable in most of the considered aspects (permeation flux, reservoir capacity, rising velocity of the plume inside deep saline aquifers, and cooling during fluid expansion) especially in the case of shallow reservoirs. Now, in this work, the temperatures and pressures studied are relevant to the transport step. In this regard, we experimentally determined new and accurate pressure–density temperature,  $p\rho T$ , and VLE data for five CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures, as well as  $pcT$  for four of them (given that the speed of sound of the remaining mixture was previously published,<sup>33</sup> although it is included in the discussion of this work). The studied compositions (mole fraction of CO<sub>2</sub>,  $x_{\text{CO}_2}$ ) range from 0.80 to 0.99, including a proposed cocapture mixture of 0.95 that is particularly considered throughout this work.<sup>25</sup> The working temperatures vary from 263 to 304 K. Pressures reach up to 20 MPa for densities and up to 190 MPa for speeds of sound. These ranges include the conditions of interest for the pipeline transport step of CCS and extend them to improve the

knowledge of the behavior of the system and to reach the second aim of the work: equation of state (EoS) validation over broader ranges than those found in CCS. Given the wide ranges of compositions, pressures, and temperatures involved in CCS processes, an accurate predictive tool such as an EoS will be extraordinarily useful. In this paper, we contribute to finding such a predictive tool by comparing our experimental data with those provided by two EoS of different formulations: an extended equation of state for combustion gases (EOS-CG) and perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT).<sup>35</sup> The extended EOS-CG is a recent and unpublished version of the original EOS-CG<sup>36</sup> that covers the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture (absent in the original model) which is used as implemented in the TREND 2.0.1 software.<sup>37</sup>

The speed of sound of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures with  $x_{\text{CO}_2} \geq 0.9$  cannot be determined in our device because of the acoustical opacity of CO<sub>2</sub> at 5 MHz.<sup>33</sup> To obtain proper signals, we doped the mixtures with small amounts of methanol, following a previously tested method.<sup>33</sup> In the low-pressure range, where signals were not obtained despite the doping, we used our experimental data to obtain extrapolated speed of sound values, which were validated by comparisons with the values obtained from the EoS.

Finally, as the third aim of the work, we determined several parameters related to the transport step of CCS technology, and we demonstrated the effect of the presence of SO<sub>2</sub> on them to evaluate the possibility of cocapture: minimum operational pressure; pressure and density drops along the pipeline,  $p(d)$  and  $\rho(d)$ , respectively; maximum repressurization distance,  $L$ ; power of the booster stations,  $W$ ; and inner diameter of the pipeline,  $D$ . In addition, we calculated the Joule-Thomson coefficient,  $\mu_{\text{JT}}$ , of the mixtures, which determines the thermal behavior of the fluid during depressurization, either operational or accidental, and is therefore important in both operations and hazard and risk studies.

Only the thermodynamic and hydraulic aspects were taken into account in this work; the chemical effects due to the presence of SO<sub>2</sub>, such as the possibility of pipeline corrosion, primarily in the presence of water,<sup>29,38–46</sup> were not considered. It is well-known that while dry CO<sub>2</sub> does not react with steel, the presence of water, even in small amounts, highly increases corrosion. Moreover, if the stream contains other impurities, they will contribute according to their nature and concentration. SO<sub>2</sub>, in the presence of water, leads to sulfurous acid, and in the presence of oxygen, SO<sub>2</sub> can be oxidized to sulfur trioxide and sulfuric acid can be formed. Even if it is clear that the presence of SO<sub>2</sub> intensifies the corrosiveness of wet CO<sub>2</sub>, some authors have shown that corrosion is lower than expected, adducing principally the formation of protective layers of iron sulfate/sulfite hydrates<sup>40</sup> and the low mobility of sulfuric acid in supercritical CO<sub>2</sub>.<sup>42</sup> In which authors agree is that the determining factor for corrosion is the amount of water, and some of them claim that reducing water content is a more favorable option compared to reducing SO<sub>2</sub> content to minimize corrosion.<sup>46</sup> Corrosion is important, but also other effects have to be considered. The assessment of the viability of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cocapture must be carried out, taking into account thermodynamic, hydraulic, and chemical effects. Conclusions must be derived from the balance of all of them, including technical, economic, and safety factors, as well as environmental considerations.

Table 1.  $p\rho T x_{\text{CO}_2}$  Experimental Data for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  Mixtures ( $u_p$ : Combined Uncertainty)

$T = 263.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 273.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 293.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 304.21 \pm 0.05 \text{ K}$		
$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.8029$											
0.100	2.50	0.24	0.100	1.50	0.23	0.100	2.11	0.24	0.100	1.86	0.23
0.156	3.82	0.24	0.182	4.03	0.23	0.230	4.68	0.24	0.277	5.16	0.23
0.212	5.10	0.23	0.263	5.86	0.23	0.361	7.36	0.24	0.454	8.65	0.23
0.268	6.36	0.23	0.345	7.65	0.23	0.491	10.06	0.24	0.630	12.21	0.23
0.323	7.62	0.23	0.427	9.49	0.23	0.621	12.82	0.24	0.807	15.91	0.23
0.379	8.98	0.23	0.508	11.34	0.23	0.751	15.60	0.24	0.984	19.63	0.23
0.435	10.40	0.23	0.590	13.26	0.23	0.882	18.54	0.24	1.161	23.40	0.23
0.491	11.72	0.23	0.672	15.21	0.23	1.012	21.48	0.24	1.338	27.40	0.24
2.134	1101.18	0.61	0.767	17.46	0.22	1.142	24.45	0.24	1.515	31.45	0.24
2.569	1102.93	0.61	3.013	1059.70	0.59	1.273	27.55	0.24	1.691	35.59	0.24
3.005	1104.57	0.61	3.447	1061.84	0.59	1.403	30.81	0.24	1.868	39.83	0.24
3.441	1106.25	0.61	3.881	1064.00	0.59	1.631	36.49	0.24	2.045	44.26	0.24
3.877	1107.88	0.61	4.315	1066.17	0.59	4.395	972.88	1.87	2.222	48.77	0.24
4.312	1109.54	0.61	4.750	1068.26	0.59	4.821	977.32	1.64	2.318	51.29	0.24
4.748	1111.09	0.61	5.184	1070.33	0.59	5.247	981.38	1.41	2.415	53.90	0.24
5.184	1112.65	0.61	5.618	1072.34	0.60	5.673	985.19	1.19	5.633	887.53	1.26
5.620	1114.19	0.61	6.052	1074.27	0.60	6.100	988.77	0.56	6.061	894.39	1.11
6.056	1115.76	0.61	6.486	1076.22	0.60	6.526	992.35	0.56	6.490	900.35	0.96
6.491	1117.22	0.62	6.920	1078.10	0.60	6.952	995.71	0.56	6.918	905.87	0.81
6.927	1118.73	0.62	7.355	1079.86	0.60	7.378	998.97	0.56	7.347	910.89	0.70
7.363	1120.17	0.62	7.789	1081.60	0.60	7.804	1002.02	0.57	7.776	915.43	0.54
7.799	1121.50	0.62	8.223	1083.40	0.60	8.231	1005.04	0.57	8.204	919.65	0.54
8.234	1122.94	0.62	8.657	1085.12	0.60	8.657	1008.18	0.57	8.633	924.05	0.54
8.670	1124.39	0.62	9.091	1086.86	0.60	9.083	1011.20	0.57	9.062	928.35	0.54
9.106	1125.82	0.62	9.526	1088.54	0.60	9.509	1014.01	0.57	9.490	932.35	0.54
9.542	1127.20	0.62	9.960	1090.18	0.60	9.935	1016.82	0.57	9.919	936.18	0.54
9.977	1128.49	0.62	10.394	1091.88	0.60	10.362	1019.53	0.57	10.347	939.99	0.54
10.413	1129.84	0.62	10.828	1093.60	0.60	10.788	1022.19	0.57	10.776	943.71	0.54
10.849	1131.15	0.62	11.262	1095.26	0.60	11.214	1024.93	0.57	11.205	947.23	0.54
11.285	1132.49	0.62	11.696	1096.90	0.61	11.640	1027.52	0.57	11.633	950.60	0.54
11.720	1133.79	0.62	12.131	1098.48	0.61	12.066	1030.04	0.58	12.062	953.80	0.54
12.156	1135.07	0.62	12.565	1100.07	0.61	12.492	1032.51	0.58	12.491	956.99	0.54
12.592	1136.38	0.62	12.999	1101.63	0.61	12.919	1034.95	0.58	12.919	960.09	0.54
13.028	1137.61	0.62	13.433	1103.14	0.61	13.345	1037.33	0.58	13.348	963.01	0.54
13.464	1138.86	0.62	13.849	1104.58	0.61	13.771	1039.62	0.58	13.776	965.95	0.55
13.899	1140.11	0.62	14.283	1106.08	0.61	14.197	1041.96	0.58	14.205	968.75	0.55
14.335	1141.34	0.63	14.718	1107.50	0.61	14.623	1044.12	0.58	14.634	971.51	0.55
14.771	1142.57	0.63	15.152	1108.98	0.61	15.050	1046.30	0.58	15.062	974.25	0.55
15.207	1143.78	0.63	15.586	1110.36	0.61	15.476	1048.45	0.58	15.491	976.86	0.55
15.642	1145.02	0.63	16.020	1111.82	0.61	15.902	1050.58	0.58	15.920	979.48	0.55
16.078	1146.19	0.63	16.454	1113.20	0.61	16.328	1052.69	0.58	16.348	981.95	0.55
16.514	1147.40	0.63	16.888	1114.58	0.61	16.754	1054.71	0.59	16.777	984.48	0.55
16.950	1148.56	0.63	17.323	1115.95	0.61	17.181	1056.74	0.59	17.205	986.90	0.55
17.385	1149.69	0.63	17.757	1117.36	0.61	17.607	1058.72	0.59	17.634	989.33	0.55
17.821	1150.85	0.63	18.191	1118.72	0.62	18.033	1060.64	0.59	18.063	991.67	0.56
18.257	1152.01	0.63	18.625	1120.07	0.62	18.459	1062.54	0.59	18.491	993.94	0.56
18.693	1153.10	0.63	19.059	1121.36	0.62	18.885	1064.39	0.59	18.920	996.22	0.56
19.128	1154.25	0.63	19.493	1122.69	0.62	19.312	1066.20	0.59	19.348	998.52	0.56
19.564	1155.32	0.63	19.928	1123.99	0.62	19.738	1068.04	0.59	19.777	1000.79	0.56
20.000	1156.42	0.63	20.000	1124.19	0.62	20.000	1069.11	0.59	20.000	1001.87	0.56
$x_{\text{CO}_2} = 0.8969$											
0.100	2.43	0.24	0.107	2.37	0.23	0.100	1.89	0.23	0.100	1.95	0.24
0.214	4.95	0.23	0.239	5.14	0.23	0.362	7.22	0.23	0.394	7.61	0.23
0.328	7.49	0.23	0.371	7.91	0.23	0.624	12.67	0.23	0.687	13.34	0.23
0.442	10.16	0.23	0.489	10.44	0.23	0.886	18.20	0.23	0.981	19.41	0.23
0.557	12.84	0.23	0.655	14.08	0.23	1.148	23.73	0.23	1.274	25.73	0.23
0.671	15.59	0.23	0.796	17.24	0.23	1.410	29.66	0.23	1.568	32.29	0.24
0.785	18.38	0.23	0.919	20.09	0.23	1.671	35.81	0.23	1.861	39.21	0.24

Table 1. continued

$T = 263.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 273.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 293.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 304.21 \pm 0.05 \text{ K}$		
$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.8969$											
0.866	20.67	0.23	1.115	24.84	0.23	1.933	42.18	0.23	2.155	46.53	0.24
2.512	1057.15	0.58	1.293	29.12	0.23	2.195	48.75	0.23	2.449	54.23	0.24
2.954	1059.28	0.59	3.319	1005.14	0.56	2.457	55.53	0.23	2.742	62.22	0.24
3.397	1061.16	0.59	3.748	1008.36	0.56	2.719	62.75	0.23	3.036	70.27	0.24
3.839	1063.04	0.59	4.182	1011.18	0.56	2.865	66.92	0.23	3.329	78.32	0.24
4.281	1064.84	0.59	4.616	1013.84	0.56	5.107	895.64	1.30	3.623	86.69	0.24
4.723	1066.66	0.59	5.050	1016.54	0.57	5.514	900.68	1.16	3.917	95.47	0.24
5.166	1068.48	0.59	5.483	1019.06	0.57	5.929	906.25	0.52	4.126	102.16	0.24
5.608	1070.15	0.59	5.917	1021.49	0.57	6.343	911.11	0.52	6.199	795.76	0.93
6.050	1071.83	0.59	6.351	1023.94	0.57	6.741	915.24	0.52	6.617	808.73	0.88
6.492	1073.53	0.59	6.785	1026.36	0.57	7.155	919.56	0.52	7.035	819.52	0.76
6.935	1075.13	0.59	7.219	1028.71	0.57	7.570	923.61	0.52	7.454	829.05	0.50
7.377	1076.72	0.59	7.653	1031.11	0.57	7.984	927.48	0.53	7.872	837.18	0.50
7.819	1078.39	0.59	8.087	1033.33	0.57	8.398	931.33	0.53	8.290	844.72	0.50
8.261	1079.94	0.59	8.521	1035.52	0.57	8.813	934.97	0.53	8.708	851.59	0.50
8.704	1081.51	0.60	8.954	1037.69	0.58	9.227	938.50	0.53	9.126	858.03	0.50
9.146	1083.04	0.60	9.388	1039.81	0.58	9.641	941.91	0.53	9.545	863.92	0.50
9.588	1084.49	0.60	9.822	1041.84	0.58	10.056	945.29	0.53	9.963	869.50	0.50
10.031	1085.99	0.60	10.256	1043.86	0.58	10.470	948.52	0.53	10.381	874.78	0.50
10.473	1087.44	0.60	10.690	1045.82	0.58	10.884	951.56	0.54	10.799	879.77	0.51
10.915	1088.90	0.60	11.124	1047.82	0.58	11.299	954.42	0.54	11.218	884.47	0.51
11.357	1090.33	0.60	11.558	1049.79	0.58	11.713	957.27	0.54	11.636	888.93	0.51
11.800	1091.75	0.60	11.991	1051.68	0.58	12.127	960.07	0.54	12.054	893.21	0.51
12.242	1093.18	0.60	12.425	1053.63	0.58	12.542	962.78	0.54	12.472	897.43	0.51
12.684	1094.58	0.60	12.859	1055.44	0.58	12.956	965.47	0.54	12.890	901.43	0.51
13.126	1095.90	0.60	13.293	1057.17	0.58	13.370	968.14	0.54	13.309	905.29	0.51
13.569	1097.27	0.60	13.727	1058.97	0.58	13.785	970.76	0.54	13.727	909.03	0.52
14.011	1098.54	0.60	14.161	1060.71	0.59	14.199	973.33	0.54	14.145	912.64	0.52
14.453	1099.88	0.60	14.595	1062.50	0.59	14.613	975.86	0.55	14.563	916.07	0.52
14.895	1101.16	0.60	15.029	1064.23	0.59	15.028	978.30	0.55	14.981	919.39	0.52
15.338	1102.49	0.60	15.462	1065.98	0.59	15.442	980.70	0.55	15.400	922.65	0.52
15.780	1103.73	0.61	15.896	1067.65	0.59	15.857	983.01	0.55	15.818	925.86	0.52
16.222	1105.05	0.61	16.330	1069.37	0.59	16.271	985.34	0.55	16.236	928.98	0.52
16.665	1106.33	0.61	16.764	1071.00	0.59	16.685	987.52	0.55	16.654	931.99	0.53
17.107	1107.47	0.61	17.198	1072.70	0.59	17.100	989.59	0.55	17.073	934.97	0.53
17.549	1108.71	0.61	17.632	1074.27	0.59	17.514	991.77	0.55	17.491	937.86	0.53
17.991	1109.94	0.61	18.066	1075.88	0.59	17.928	993.86	0.55	17.909	940.68	0.53
18.434	1111.09	0.61	18.500	1077.45	0.59	18.343	995.82	0.55	18.327	943.38	0.53
18.876	1112.25	0.61	18.933	1078.95	0.59	18.757	997.95	0.55	18.745	946.05	0.53
19.318	1113.38	0.61	19.367	1080.49	0.59	19.171	999.97	0.56	19.164	948.69	0.53
19.760	1114.51	0.61	19.801	1081.96	0.59	19.586	1001.95	0.56	19.582	951.15	0.53
19.871	1114.83	0.61	19.928	1082.39	0.59	19.785	1002.93	0.56	19.808	952.43	0.53
20.000	1115.11	0.61	20.000	1082.61	0.59	20.000	1003.92	0.56	20.000	953.37	0.53
$x_{\text{CO}_2} = 0.9532$											
0.100	2.43	0.25	0.100	2.27	0.24	0.100	2.01	0.24	0.100	1.80	0.23
0.300	6.69	0.23	0.358	7.55	0.23	0.501	9.78	0.24	0.512	9.49	0.23
0.499	11.10	0.23	0.616	13.05	0.23	0.881	17.45	0.24	0.924	17.34	0.23
0.699	15.67	0.23	0.897	19.30	0.23	1.261	25.57	0.23	1.336	25.76	0.23
0.898	20.55	0.23	1.178	25.89	0.23	1.641	34.03	0.24	1.747	34.69	0.23
1.098	25.52	0.23	1.436	32.24	0.23	2.021	43.02	0.23	2.159	44.06	0.23
1.328	31.57	0.23	1.694	38.92	0.23	2.401	52.62	0.23	2.571	53.90	0.23
1.559	38.28	0.23	1.952	45.98	0.23	2.780	62.90	0.23	2.983	64.18	0.23
2.718	1018.24	0.39	2.280	55.72	0.23	3.160	74.19	0.23	3.395	75.40	0.23
3.142	1020.89	0.39	3.620	968.41	0.38	3.540	86.56	0.23	3.807	87.54	0.23
3.586	1023.20	0.39	4.042	971.45	0.38	3.920	100.50	0.23	4.218	100.94	0.24
4.010	1025.43	0.39	4.464	974.26	0.38	4.300	116.65	0.23	4.630	116.02	0.24
4.454	1027.67	0.39	4.886	977.42	0.38	5.330	828.42	1.09	5.042	133.28	0.24
4.878	1029.71	0.39	5.308	980.07	0.38	5.731	837.31	0.35	5.454	153.59	0.25

Table 1. continued

$T = 263.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 273.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 293.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 304.21 \pm 0.05 \text{ K}$		
$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.9532$											
5.322	1031.78	0.39	5.729	982.81	0.38	6.134	844.79	0.35	5.895	181.21	0.26
5.746	1033.79	0.39	6.133	985.40	0.38	6.537	851.68	0.35	6.748	722.45	0.68
6.190	1035.75	0.39	6.537	987.87	0.38	6.940	857.73	0.35	7.146	744.47	0.58
6.614	1037.67	0.39	6.958	990.41	0.38	7.343	863.48	0.35	7.545	760.68	0.46
7.058	1039.63	0.39	7.380	992.83	0.38	7.746	868.95	0.35	7.943	772.96	0.46
7.482	1041.51	0.39	7.802	995.27	0.38	8.149	874.06	0.35	8.342	784.45	0.46
7.926	1043.40	0.39	8.224	997.59	0.38	8.552	878.82	0.36	8.740	794.48	0.47
8.350	1045.22	0.39	8.646	999.87	0.38	8.955	883.43	0.36	9.139	803.35	0.47
8.794	1047.08	0.39	9.068	1002.07	0.38	9.358	887.75	0.36	9.538	811.29	0.47
9.218	1048.79	0.40	9.490	1004.27	0.38	9.761	891.86	0.36	9.936	818.56	0.48
9.662	1050.58	0.40	9.912	1006.45	0.39	10.164	895.73	0.36	10.335	825.37	0.48
10.105	1052.35	0.40	10.333	1008.50	0.39	10.567	899.57	0.36	10.733	831.77	0.48
10.530	1054.02	0.40	10.755	1010.62	0.39	10.970	903.27	0.36	11.132	837.66	0.48
10.973	1055.73	0.40	11.177	1012.66	0.39	11.373	906.90	0.36	11.530	843.35	0.49
11.398	1057.36	0.40	11.599	1014.64	0.39	11.776	910.39	0.36	11.929	848.64	0.49
11.841	1059.03	0.40	12.021	1016.62	0.39	12.179	913.70	0.36	12.311	853.52	0.49
12.285	1060.68	0.40	12.443	1018.59	0.39	12.582	916.99	0.36	12.710	858.34	0.49
12.709	1062.24	0.40	12.846	1020.39	0.39	12.985	920.11	0.36	13.108	863.01	0.49
13.153	1063.81	0.40	13.268	1022.23	0.39	13.388	923.19	0.36	13.507	867.42	0.50
13.577	1065.40	0.40	13.690	1024.09	0.39	13.791	926.19	0.37	13.905	871.71	0.50
14.021	1066.97	0.40	14.112	1025.91	0.39	14.194	929.13	0.37	14.304	875.78	0.50
14.445	1068.49	0.40	14.516	1027.65	0.39	14.597	932.06	0.37	14.702	879.77	0.50
14.889	1070.03	0.40	14.937	1029.39	0.39	15.000	934.91	0.37	15.101	883.54	0.50
15.332	1071.58	0.40	15.359	1031.10	0.39	15.403	937.58	0.37	15.500	887.27	0.50
15.757	1072.96	0.40	15.781	1032.81	0.39	15.806	940.29	0.37	15.898	890.86	0.51
16.200	1074.52	0.40	16.203	1034.52	0.39	16.208	942.90	0.37	16.297	894.36	0.51
16.625	1075.88	0.40	16.625	1036.19	0.39	16.611	945.47	0.37	16.695	897.70	0.51
17.068	1077.36	0.40	17.047	1037.84	0.39	16.996	947.88	0.37	17.094	900.90	0.51
17.512	1078.79	0.40	17.469	1039.49	0.39	17.399	950.24	0.37	17.492	904.06	0.51
17.936	1080.17	0.40	17.891	1041.08	0.39	17.802	952.71	0.37	17.891	907.13	0.51
18.303	1081.29	0.40	18.312	1042.66	0.39	18.205	955.03	0.37	18.289	910.09	0.51
18.843	1082.95	0.40	18.808	1044.53	0.39	18.608	957.33	0.37	18.688	912.96	0.51
19.190	1083.98	0.40	19.120	1045.65	0.39	19.011	959.56	0.37	19.087	915.88	0.52
19.441	1084.73	0.40	19.395	1046.63	0.39	19.304	961.14	0.37	19.485	918.63	0.52
19.730	1085.56	0.40	19.670	1047.58	0.39	19.707	963.33	0.37	19.768	920.49	0.52
20.000	1086.34	0.40	20.000	1048.75	0.39	20.000	964.83	0.37	20.000	922.01	0.52
$x_{\text{CO}_2} = 0.9698$											
0.100	2.43	0.25	0.100	2.11	0.23	0.100	2.16	0.25	0.100	1.99	0.24
0.356	7.81	0.23	0.417	8.53	0.23	0.526	10.21	0.23	0.544	9.92	0.23
0.612	13.48	0.23	0.733	15.27	0.23	0.952	19.04	0.23	0.989	18.41	0.23
0.869	19.37	0.23	1.050	22.72	0.23	1.378	27.96	0.23	1.433	27.47	0.23
1.125	25.59	0.23	1.366	30.02	0.23	1.803	37.58	0.23	1.877	36.97	0.23
1.381	32.25	0.23	1.683	38.12	0.23	2.253	48.33	0.23	2.322	46.90	0.23
1.617	38.86	0.23	2.000	46.78	0.23	2.702	60.00	0.23	2.766	57.54	0.23
1.913	48.13	0.23	2.316	56.70	0.23	3.128	72.09	0.23	3.242	69.74	0.23
2.701	1007.43	0.56	2.581	65.83	0.23	3.554	85.57	0.23	3.718	83.15	0.23
3.125	1009.66	0.56	3.916	958.46	0.54	3.980	100.64	0.23	4.163	96.93	0.23
3.549	1011.82	0.56	4.794	965.62	0.54	4.406	118.36	0.23	4.607	112.20	0.24
3.973	1014.04	0.56	5.197	968.52	0.54	4.822	139.27	0.24	5.051	129.78	0.24
4.396	1016.24	0.56	5.581	971.30	0.54	5.479	816.46	1.01	5.496	150.15	0.24
4.820	1018.42	0.56	5.965	973.96	0.54	5.882	824.86	0.34	5.940	174.86	0.25
5.244	1020.52	0.56	6.368	976.53	0.54	6.284	833.40	0.35	6.384	209.86	0.26
5.668	1022.57	0.56	6.752	978.87	0.54	6.686	840.37	0.35	7.708	734.63	0.44
6.092	1024.61	0.57	7.136	981.17	0.55	7.089	847.14	0.35	8.068	747.17	0.45
6.515	1026.57	0.57	7.521	983.48	0.55	7.491	853.33	0.35	8.444	759.88	0.45
6.939	1028.52	0.57	7.905	985.81	0.55	7.893	859.19	0.35	8.804	769.91	0.45
7.363	1030.45	0.57	8.289	988.07	0.55	8.296	864.71	0.35	9.181	779.63	0.46
7.787	1032.33	0.57	8.692	990.36	0.55	8.698	869.93	0.35	9.541	787.56	0.46

Table 1. continued

$T = 263.15 \pm 0.05$ K			$T = 273.15 \pm 0.05$ K			$T = 293.15 \pm 0.05$ K			$T = 304.21 \pm 0.05$ K		
$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.9698$											
8.191	1034.10	0.57	9.094	992.62	0.55	9.100	874.79	0.35	9.917	794.81	0.46
8.615	1035.94	0.57	9.497	994.83	0.55	9.503	879.30	0.35	10.277	801.89	0.47
9.039	1037.70	0.57	9.899	996.97	0.55	9.905	883.66	0.36	10.654	808.58	0.47
9.463	1039.49	0.57	10.302	999.07	0.55	10.307	887.80	0.36	11.014	814.77	0.47
9.887	1041.21	0.57	10.705	1001.08	0.55	10.710	891.81	0.36	11.390	820.60	0.47
10.310	1042.94	0.57	11.107	1003.18	0.56	11.112	895.68	0.36	11.751	825.96	0.48
10.734	1044.63	0.57	11.510	1005.15	0.56	11.514	899.41	0.36	12.127	831.10	0.48
11.158	1046.27	0.57	11.912	1007.13	0.56	11.917	903.08	0.36	12.487	835.86	0.48
11.582	1047.98	0.58	12.315	1009.07	0.56	12.319	906.61	0.36	12.864	840.64	0.48
12.006	1049.56	0.58	12.717	1010.99	0.56	12.721	910.04	0.36	13.224	845.05	0.48
12.429	1051.16	0.58	13.120	1012.94	0.56	13.124	913.41	0.36	13.600	849.33	0.49
12.853	1052.79	0.58	13.522	1014.82	0.56	13.526	916.65	0.36	13.960	853.41	0.49
13.277	1054.34	0.58	13.925	1016.59	0.56	13.928	919.83	0.36	14.337	857.52	0.49
13.701	1055.89	0.58	14.328	1018.47	0.56	14.331	922.88	0.36	14.713	861.47	0.49
14.125	1057.43	0.58	14.730	1020.20	0.56	14.733	925.87	0.36	15.073	865.14	0.49
14.548	1058.92	0.58	15.133	1022.02	0.56	15.135	928.75	0.37	15.450	868.81	0.49
14.972	1060.44	0.58	15.535	1023.67	0.57	15.538	931.58	0.37	15.810	872.24	0.50
15.396	1062.00	0.58	15.938	1025.43	0.57	15.940	934.34	0.37	16.186	875.70	0.50
15.820	1063.43	0.58	16.340	1027.07	0.57	16.342	936.95	0.37	16.546	878.89	0.50
16.244	1064.87	0.58	16.743	1028.75	0.57	16.745	939.54	0.37	16.923	882.21	0.50
16.667	1066.34	0.58	17.145	1030.36	0.57	17.147	942.02	0.37	17.283	885.25	0.50
17.091	1067.71	0.58	17.548	1032.00	0.57	17.549	944.46	0.37	17.659	888.26	0.50
17.515	1069.09	0.59	17.951	1033.61	0.57	17.952	946.80	0.37	18.019	891.19	0.50
17.939	1070.48	0.59	18.353	1035.15	0.57	18.354	949.14	0.37	18.396	894.13	0.51
18.363	1071.82	0.59	18.756	1036.68	0.57	18.756	951.35	0.37	18.756	896.76	0.51
18.786	1073.17	0.59	19.103	1038.04	0.57	19.122	953.27	0.37	19.083	899.25	0.51
19.210	1074.48	0.59	19.396	1039.14	0.57	19.433	954.94	0.37	19.427	901.72	0.51
19.634	1075.81	0.59	19.744	1040.42	0.57	19.726	956.34	0.37	19.722	903.72	0.51
20.000	1076.87	0.59	20.000	1041.34	0.57	20.000	957.70	0.37	20.000	905.60	0.51
$x_{\text{CO}_2} = 0.9931$											
0.100	2.41	0.25	0.100	1.95	0.22	0.100	1.81	0.22	0.100	1.72	0.22
0.406	8.90	0.23	0.470	9.43	0.22	0.615	11.59	0.22	0.568	10.17	0.22
0.712	15.68	0.23	0.861	17.83	0.22	1.130	21.86	0.22	1.035	19.06	0.22
1.018	22.92	0.23	1.252	26.74	0.22	1.618	32.30	0.22	1.503	28.34	0.22
1.324	30.58	0.23	1.622	35.81	0.23	2.106	43.71	0.23	1.971	38.23	0.23
1.630	38.75	0.23	2.014	46.20	0.23	2.675	57.74	0.23	2.438	48.68	0.23
1.936	47.65	0.23	2.405	57.67	0.23	3.136	70.56	0.23	2.906	59.79	0.23
2.242	57.59	0.23	2.818	71.30	0.23	3.488	81.12	0.23	3.374	71.85	0.23
2.788	988.48	0.55	3.290	89.81	0.23	3.895	94.56	0.23	3.841	84.86	0.23
3.211	992.02	0.55	3.608	934.02	0.52	4.328	110.74	0.23	4.309	99.24	0.23
3.634	994.55	0.55	4.015	937.75	0.52	4.898	136.45	0.24	4.777	115.18	0.23
4.057	997.02	0.55	4.440	940.79	0.53	5.494	174.06	0.24	5.244	133.51	0.24
4.480	999.40	0.55	4.866	944.42	0.53	5.726	787.14	0.91	5.712	154.91	0.24
4.903	1001.66	0.55	5.292	947.74	0.53	6.120	796.99	0.46	6.290	188.48	0.25
5.307	1003.80	0.55	5.718	950.87	0.53	6.514	806.65	0.47	6.958	250.74	0.26
5.730	1006.04	0.56	6.143	953.89	0.53	6.908	815.22	0.47	8.149	711.65	0.44
6.153	1008.20	0.56	6.569	956.81	0.53	7.302	822.50	0.47	8.354	722.16	0.44
6.577	1010.33	0.56	6.995	959.73	0.53	7.696	829.61	0.48	8.728	736.08	0.44
7.000	1012.43	0.56	7.421	962.56	0.54	8.090	836.37	0.48	9.174	748.97	0.44
7.403	1014.33	0.56	7.846	965.35	0.54	8.484	842.04	0.48	9.529	759.15	0.45
7.827	1016.39	0.56	8.272	968.06	0.54	8.878	847.70	0.48	9.883	768.37	0.45
8.250	1018.40	0.56	8.698	970.64	0.54	9.272	852.96	0.49	10.238	776.48	0.45
8.673	1020.37	0.56	9.104	973.03	0.54	9.666	858.07	0.49	10.593	784.19	0.46
9.096	1022.21	0.56	9.530	975.47	0.54	10.060	862.77	0.49	10.947	791.11	0.46
9.519	1024.10	0.56	9.956	977.78	0.54	10.454	867.10	0.49	11.302	797.53	0.46
9.942	1025.97	0.56	10.382	980.13	0.54	10.848	871.28	0.49	11.657	803.31	0.46
10.365	1027.75	0.57	10.807	982.46	0.54	11.242	875.44	0.50	12.011	809.06	0.47
10.788	1029.56	0.57	11.233	984.78	0.55	11.636	879.41	0.50	12.366	814.51	0.47

Table 1. continued

$T = 263.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 273.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 293.15 \pm 0.05 \text{ K}$			$T = 304.21 \pm 0.05 \text{ K}$		
$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$p$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$u_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$x_{\text{CO}_2} = 0.9931$											
11.211	1031.23	0.57	11.659	986.95	0.55	12.030	883.07	0.50	12.721	819.51	0.47
11.634	1032.95	0.57	12.085	989.14	0.55	12.424	886.61	0.50	13.075	824.13	0.47
12.057	1034.75	0.57	12.510	991.26	0.55	12.818	890.28	0.50	13.430	828.67	0.48
12.481	1036.38	0.57	12.936	993.38	0.55	13.212	893.80	0.50	13.785	833.10	0.48
12.904	1038.07	0.57	13.362	995.42	0.55	13.606	897.17	0.51	14.139	837.31	0.48
13.327	1039.71	0.57	13.788	997.45	0.55	14.000	900.40	0.51	14.494	841.26	0.48
13.750	1041.31	0.57	14.214	999.50	0.55	14.394	903.44	0.51	14.849	844.88	0.48
14.173	1042.90	0.57	14.639	1001.46	0.55	14.788	906.45	0.51	15.203	849.44	0.48
14.596	1044.54	0.57	15.065	1003.43	0.55	15.182	909.27	0.51	15.558	853.17	0.49
15.019	1046.08	0.57	15.491	1005.37	0.56	15.576	912.32	0.51	15.913	856.71	0.49
15.442	1047.54	0.57	15.917	1007.25	0.56	15.970	915.21	0.51	16.267	860.21	0.49
15.865	1049.06	0.58	16.342	1009.13	0.56	16.364	917.94	0.52	16.622	863.48	0.49
16.288	1050.51	0.58	16.768	1010.91	0.56	16.758	920.64	0.52	16.977	866.80	0.49
16.711	1052.02	0.58	17.194	1012.70	0.56	17.152	923.23	0.52	17.348	870.10	0.49
17.135	1053.43	0.58	17.465	1013.86	0.56	17.546	925.79	0.52	17.703	873.19	0.50
17.558	1054.90	0.58	17.755	1015.03	0.56	17.940	928.37	0.52	18.075	876.31	0.50
17.981	1056.33	0.58	18.142	1016.64	0.56	18.334	930.88	0.52	18.446	879.36	0.50
18.404	1057.71	0.58	18.529	1018.20	0.56	18.728	933.38	0.52	18.801	882.26	0.50
18.827	1059.09	0.58	18.936	1019.78	0.56	19.015	935.11	0.52	19.156	884.97	0.50
19.250	1060.46	0.58	19.323	1021.27	0.56	19.373	937.24	0.52	19.426	887.01	0.50
19.673	1061.85	0.58	19.729	1022.82	0.56	19.731	939.35	0.52	19.747	889.44	0.50
20.000	1062.87	0.58	20.000	1023.79	0.56	20.000	940.84	0.53	20.000	891.26	0.50

All the evaluations were performed in this work using new and accurate experimental values for the pressure–density–temperature composition,  $p\rho T x_{\text{CO}_2}$ , and VLE and experimental and extrapolated values for the pressure–speed of sound–temperature–composition,  $p c T x_{\text{CO}_2}$ , of  $\text{CO}_2$ -rich mixtures containing  $\text{SO}_2$ . Thus, to the best of our knowledge, this work constitutes so far the most comprehensive study on the impact of  $\text{SO}_2$  on thermodynamic and hydraulic aspects of CCS transport based on experimental data. The results reported are necessary to establish the quality requirements/specifications of anthropogenic  $\text{CO}_2$  and to provide realistic values of the parameters needed for the safe and efficient design and operation of the pipeline network. All this information is essential to reach the needed deployment of CCS to accomplish the 2DS in the medium term.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Materials.** Carbon dioxide and sulfur dioxide (mole fraction  $>0.99998$  and  $0.9990$ , respectively) were purchased from Air Liquide and used as received. Methanol (biotech grade, mole fraction  $0.9993$ ) from Sigma-Aldrich was degassed immediately before use.

**2.2. Apparatus and Methods.** Given the toxicity of  $\text{SO}_2$ , even in small amounts, and the inherent risk of working under high-pressure conditions, the laboratory was equipped with the necessary safety measures: all apparatuses were enclosed by safety polycarbonate panels, and fume hoods, gas masks, supplied-air hoods, and gas detectors were used.

The mixtures were prepared in a variable volume cell manufactured by Top Industrie S.A.S. with a maximum volume of  $0.51 \text{ L}$  and a maximum working pressure of  $30 \text{ MPa}$ , as described previously.<sup>34</sup> The components of the mixture were introduced into the cell in the order of increasing volatility. For mixtures with methanol (a dopant used, when necessary, for speed of sound determination), this component was added into the evacuated cell first and then degassed via intermittent vacuum with agitation for  $3 \text{ h}$ . The masses of the different components were determined by successive weighing of the cell in a

mass comparator Sartorius CCE 2004, with repeatability better than  $0.0002 \text{ g}$ . The standard uncertainty in the mole fraction,  $u_x$ , was determined to be  $2 \times 10^{-4}$ .<sup>34</sup>

To obtain the  $p\rho T$  experimental data, we used an installation with an Anton Paar DMA HPM vibrating-tube densimeter connected to an MPDS V3 evaluation unit as the main component.<sup>47,48</sup> It operates at temperatures  $T$  from  $263$  to  $423 \text{ K}$  and at pressures  $p$  from atmospheric pressure to  $70 \text{ MPa}$ . The temperature uncertainty,  $u_T$ , is  $0.006 \text{ K}$  and the pressure uncertainty,  $u_p$ , is  $0.0015 \text{ MPa}$  for  $p < 6$  and  $0.018 \text{ MPa}$  for  $6 \leq p \leq 70 \text{ MPa}$ . The probes used to measure the temperature were calibrated by the Centro Español de Metrología, CEM,<sup>49</sup> and the pressure transducers were calibrated in our laboratories via a WIKA CPH 6000 calibrator.<sup>34</sup>

The quasi-continuous acquisition of the data (approximately  $6000$   $p\rho T$  points per isotherm, evenly reduced to approximately  $1000$  for easier handling) is achieved using a fluid flow of  $0.005 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , which allows measurements at thermodynamic quasi-equilibrium, as the designers of the apparatus indicate.<sup>50</sup> A detailed explanation of apparatus and procedures can be found in previous publications.<sup>34,47,48</sup> The high number of points with small separations allows the determination of the limits of the vapor–liquid equilibrium and the derivative properties from the experimental data.

The stability of the temperature during the measurement of each  $p\rho T x_{\text{CO}_2}$  isotherm was better than  $\pm 0.05 \text{ K}$ . The experimental combined uncertainties in  $\rho$ ,  $u_\rho$ , were calculated using the propagation uncertainty law according to the procedure detailed in a previous publication.<sup>34</sup> These values are included in the tables of results, and their global average value was  $0.49 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . The procedure to determine the VLE limits,  $p_{\text{dew}}$  and  $p_{\text{bubble}}$ , and the densities of the vapor,  $\rho_V$ , and liquid,  $\rho_L$ , phases in the VLE and the calculation of their uncertainties were based on the methods proposed by the designers of the experimental setup<sup>50</sup> and are explained elsewhere.<sup>34</sup> The combined uncertainties in the VLE data, which are reported in the tables of results, exhibit global average values of  $0.017 \text{ MPa}$  for pressure and  $1.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  for density.

The speed of sound measurements were performed with an installation that employs a  $5 \text{ MHz}$  pulsed ultrasonic system.<sup>33</sup> It allows measurements in liquids and in compressed gases in the dense

or supercritical phase. The main component is a dual-path ultrasonic cell located within a pressure vessel inside a thermostatic bath. The apparatus works from 253 to 473 K with a temperature uncertainty,  $u_T$ , of 0.015 K. The maximum achievable pressure is 200 MPa, and the  $u_p$  is 0.02 MPa.

The mixtures with greater than 90 mol % of CO<sub>2</sub> were found to be opaque to sound at 5 MHz. Consequently, we doped them with  $\approx 0.8$  mol % methanol to obtain proper signals. This method was tested in a previous work.<sup>33</sup> In that study, which was conducted on the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{SO}_2} = 0.1032$  in the same  $T$  and  $p$  ranges as in this work, we showed that the difference in  $c$  between the doped and the undoped mixtures is small in terms of experimental results (0.17% on average) and is negligible for modeling.

The combined uncertainties in  $c$ ,  $u_c$ , calculated using the propagation uncertainty law according to the procedure described in a previous paper,<sup>34</sup> were  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$  for CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> and  $u_c = 8.1 \times 10^{-4}c$  for CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub>.

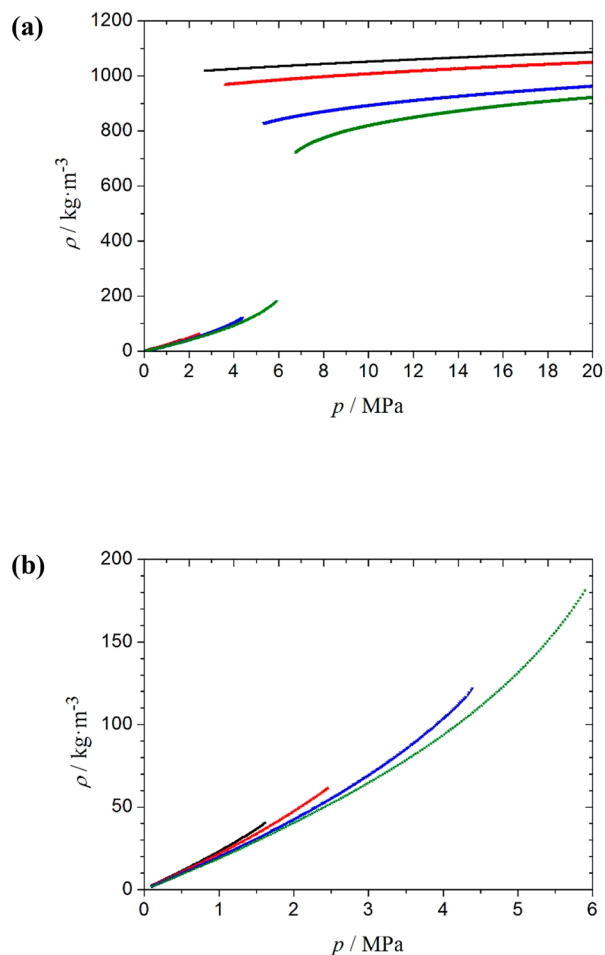
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental and extrapolated thermodynamic results obtained in this work are shown in this section (subsection 3.1); they are subsequently compared to those calculated with the extended EOS-CG and PC-SAFT EoS to evaluate their predictive capability (3.2) and used to determine the influence of SO<sub>2</sub> on several transport parameters (3.3) and on the Joule-Thomson coefficient of the fluid (3.4).

**3.1. Results.** We measured 20  $p\rho T x_{\text{CO}_2}$  isotherms (four isotherms per mixture) for five CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixtures (CO<sub>2</sub> mole fraction  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029, 0.8969, 0.9532, 0.9698,$  and  $0.9931$ ) at temperatures  $T = 263.15, 273.15, 293.15,$  and  $304.21$  K and pressures up to 20 MPa. This provides a total of  $\approx 20\,000$  points, which are available in the Supporting Information (SI), Table S1. A reduced number of points is presented in Table 1. The corresponding graphics are shown in Figure 1 and Figure S1. The  $T$  and  $p$  ranges were chosen considering the operating conditions during transport by the pipeline.<sup>20,31,52</sup> The range of compositions encompasses a possible cocapture mixture<sup>25</sup> ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ) and spans from a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$  to CO<sub>2</sub>-rich mixtures more similar to industrial emissions<sup>53,54</sup> to extend the validation range for the EoS and enhance the general understanding of the impact of SO<sub>2</sub>.

The presence of SO<sub>2</sub> increases the density of the mixture relative to that of pure CO<sub>2</sub><sup>55</sup> under all the studied conditions, and the  $\rho$  values of the mixtures increase with increasing  $x_{\text{SO}_2}$  and pressure and with decreasing temperature. All the studied isotherms were subcritical, and we used the experimental data to obtain the dew and bubble pressures,  $p_{\text{dew}}$  and  $p_{\text{bubble}}$  and the densities of the phases in equilibrium for vapor,  $\rho_V$ , and liquid,  $\rho_L$ . The results are collected in Table S2 and presented in Figure 2 and Figures S2 and S3. For comparison, Table S2 and Figure 2 also include the saturation pressures, phase densities, or critical data of pure CO<sub>2</sub>.<sup>55,56</sup>

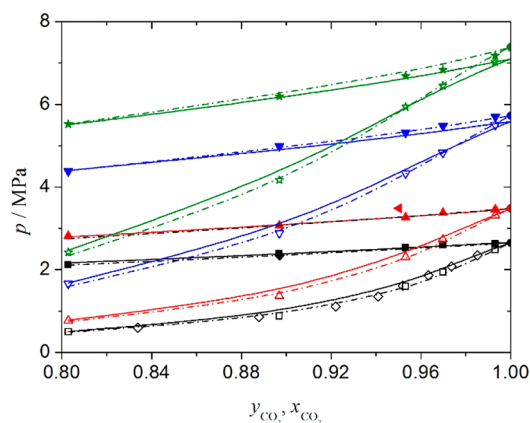
In the literature, we found only one reference on experimental volumetric data for CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> under the studied conditions. Nazeri et al.<sup>32</sup> presents pressure–temperature–density data for a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$  at 273 and 283 K, and for a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9478$  at 298 K, at pressures up to approximately 42 MPa. The first composition is very close to our mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ , even though the difference is higher than the experimental composition uncertainties reported in both works. The 273 K temperature



**Figure 1.** Experimental densities,  $\rho$ , of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  versus pressure,  $p$ , at several temperatures: (■),  $T = 263.15$  K; (▲),  $T = 273.15$  K; (▼),  $T = 293.15$  K; and (★),  $T = 304.21$  K. (a) Whole studied range of pressures. (b) Enlargement of the gas-phase region.

is also very similar to one of this work (273.15 K), but again the difference is higher than the temperature uncertainties: Nazeri et al. measured nine experimental points in the vapor phase at 272.65 K and 77 points in the liquid phase between 273.54 and 273.60 K. Our experimental density data (about 1000 experimental points, including both phases) were measured at  $273.15 \pm 0.05$  K. The deviations, expressed as MRD, are very small along the coincident range of pressure: 0.85% for the vapor phase and 0.46% for the liquid phase, with an average value of 0.54%. The rest of the data presented by Nazeri et al., even if not directly comparable, are in good agreement with ours.

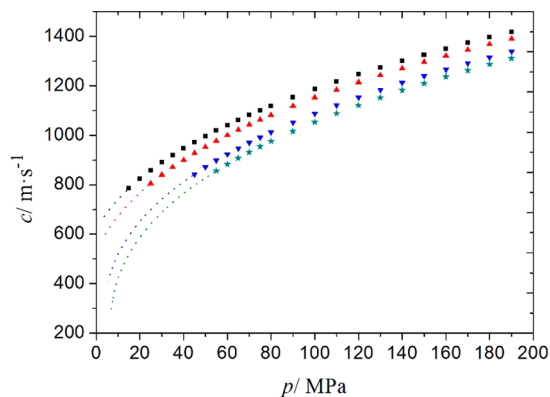
About VLE experimental data, several references were found.<sup>32,34,57–62</sup> The data from Coquelet et al. at 263.15 and 333.15 K<sup>62</sup> are the only values reported by the NIST Standard Reference.<sup>63</sup> Data at 263.15 K, which are represented in Figure 2 and Figure S2, include a bubble point and a dew point which can be compared exactly with our results since the temperatures and compositions match. The average difference in pressure is 1.3%. The rest of the points from Coquelet et al. obtained at 263.15 K show good agreement with our data (Figure 2 and Figure S2). Nazeri et al.<sup>32</sup> give two bubble points for their mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9503$ , at 273.56 and 283.33 K.



**Figure 2.** VLE for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> system. Dew and bubble pressures versus composition of the vapor,  $y_{\text{CO}_2}$ , and liquid,  $x_{\text{CO}_2}$ , phases. Experimental data obtained in this work at several temperatures: (■),  $T = 263.15$  K; (red ▲),  $T = 273.15$  K; (blue ▼),  $T = 293.15$  K; and (green ★),  $T = 304.21$  K. (◆), Experimental data at  $T = 263.15$  K from Coquelet et al.<sup>62</sup> (sideways red triangle), Experimental data at  $T = 273.56$  K from Nazeri et al.<sup>32</sup> Empty symbols, dew points; full symbols, bubble points. Solid lines: PC-SAFT EoS using the coefficients from Table S8. Dashed-dotted lines: extended EOS-CG. Full circles: saturation pressures of pure CO<sub>2</sub> at 263.15 K (●), 273.15 K (red ●), and 293.15 K (blue ●),<sup>55</sup> and critical pressure at 304.21 K (green ●).<sup>56</sup>

At 273.56 K, the reported bubble pressure is about 7% higher than our bubble pressure for  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  at 273.15 K (Figure 2). However, liquid-phase densities at equilibrium are very similar, with a difference of 0.16%. The values for both properties at 283.33 K are not directly comparable with ours, but they are in good agreement. The data from Gimeno et al.<sup>34</sup> were measured at the same compositions and higher temperatures than ours and are in good agreement with our results (Figures S2 and S3). Caubet<sup>58</sup> determined several bubble points for a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.8866$  at temperatures ranging from 295.15 to 313.95 K, as well as some dew points from 300.15 to 322.95 K for the aforementioned mixture and from 299.15 to 310.15 K for a mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9265$ . None of these points are directly comparable to those in this work because of the different compositions and/or temperatures, but they are consistent with our data. The VLE data from Bluemcke<sup>57</sup> and Thiel and Schulte<sup>59</sup> correspond to mixtures with more dilute CO<sub>2</sub> than ours. The experimental data in Cummings<sup>60</sup> and Lachet et al.<sup>61</sup> are the same as those from Caubet<sup>58</sup> and Coquelet et al.,<sup>62</sup> respectively.

We determined 16  $pcTx_{\text{CO}_2}$  isotherms (four isotherms per mixture) for one CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> and three CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> mixtures, all of which had the same SO<sub>2</sub> mole fractions,  $x_{\text{SO}_2}$ , as four of the five mixtures for which the density was determined ( $x_{\text{SO}_2} = 0.1971, 0.0468, 0.0302,$  and  $0.0069$ ) at the same temperatures  $T = 263.15, 273.15, 293.15,$  and  $304.21$  K and at pressures up to 190 MPa (Table S3, Figure 3, Figure S4). The data for the mixture with  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$  were previously published,<sup>33</sup> and they are discussed below. Given that the three mixtures with  $x_{\text{SO}_2} < 0.1$  were essentially opaque to sound in most of the studied range of pressures, we doped them with  $\approx 0.8$  mol % of methanol to obtain proper signals according to the method described in Rivas et al.<sup>33</sup> The lower pressure limit



**Figure 3.** Experimental and extrapolated speed of sound,  $c$ , for the ternary CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9457, x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0075,$  and  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$  versus pressure,  $p$ , at several temperatures: (■),  $T = 263.15$  K; (red ▲),  $T = 273.15$  K; (blue ▼),  $T = 293.15$  K; and (green ★),  $T = 304.21$  K. Symbols: experimental; dotted lines: extrapolated.

of each isotherm was determined based on the point at which sound absorption became too large to receive the signal.

For each composition and temperature, a polynomial model was fitted to the experimental speed of sound measurements:<sup>33</sup>

$$(p - p^\#) = \sum_{i=1}^3 a_i (c - c^\#)^i \quad (1)$$

where  $p^\#$  is a reference pressure appropriate for each isotherm and  $c^\#$  is the speed of sound at  $p = p^\#$ . Table S4 shows the coefficients for eq 1, the values of  $p^\#$ , and the mean relative deviations,  $\text{MRD}_c$  (%), between the experimental and fitted values. The overall mean relative deviation was  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.010\%$ , which is lower than the relative combined uncertainty of the experimental data.

Most of the lowest values of pressure of the  $pcTx_{\text{CO}_2}$  isotherms are higher than the usual pressure range during transport by pipeline. For this reason, polynomials (1) with coefficients from Table S4 were used to extrapolate the  $c$  values to the low-pressure region where no signal was obtained. The extrapolated values are reported in Table S5 and Figure 3 and were validated with the two studied EoS, as explained in the next section.

The  $c$  values in the mixtures vary with  $T, p,$  and  $x_{\text{SO}_2}$  in a similar way to the density, increasing with increasing  $x_{\text{SO}_2}$  and pressure and with decreasing temperature. We found no literature data for the speed of sound in the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH + SO<sub>2</sub> systems.

**3.2. Comparison of the Data with Models.** The fluids handled in CCS technology are CO<sub>2</sub>-rich mixtures with different impurities at variable concentrations and are used in wide ranges of pressure and temperature. Predictive tools such as EoS are required to obtain adequate knowledge of their properties.<sup>51,64–66</sup> Recently, a new EoS based on the basic mathematical approach of the GERG EoS<sup>67</sup> was developed principally for application to humid gases, combustion gases, and CO<sub>2</sub>-rich mixtures of interest for CCS: the original EOS-CG mixture model.<sup>36</sup> This original model does not include SO<sub>2</sub>. In this work, we evaluate both an unpublished extended EOS-CG that includes a binary model for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture and the PC-SAFT EoS,<sup>35</sup> which is widely used for



calculations of thermodynamic properties, by comparing the values obtained from them with our experimental data. The differences are presented as the mean relative deviations,  $\overline{\text{MRD}}_x$ . The methanol-doped mixtures used for  $c$  measurements were modeled as pseudobinary  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures with the same  $\text{SO}_2$  concentrations: the mole fractions of  $\text{SO}_2$  used were those existing in the ternary mixtures,  $x_{\text{SO}_2}$ , and the mole fractions of  $\text{CO}_2$  were considered to be  $x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{SO}_2}$ .

The EOS-CG was applied as implemented in TREND 2.0.1 software (Thermodynamic Reference & Engineering Data).<sup>37</sup> In TREND the original EOS-CG model of Gernert and Span<sup>36</sup> is extended to additional minor components of typical CCS mixtures. The implemented binary model for  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  was developed at Ruhr University Bochum and is so far unpublished. Because of the limited amount of experimental data that was available prior to our publication, the binary model contains only two adjusted parameters (of the temperature-reducing function). For the  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  pure fluids, the model uses the Span and Wagner<sup>55</sup> and the Gao et al.<sup>68</sup> EoS, respectively. The  $\overline{\text{MRD}}_x$  values are shown in Tables S6 and S7 and in Figures S5 and S6. The  $\overline{\text{MRD}}_\rho$  values decreased upon increasing the mole fraction of  $\text{CO}_2$  and did not show a clear trend with the temperature; the global average value was  $\overline{\text{MRD}}_\rho = 0.54\%$ . Regarding the VLE,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{dew}}} = 2.07\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{bubble}}} = 0.88\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_v} = 2.91\%$ , and  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_l} = 0.73\%$ . The mean relative deviations on densities of the phases at equilibrium do not include the mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$  at 304.21 K. Although the dew and bubble pressures of this mixture are well reproduced (deviations of 0.87% and 0.61%, respectively), the EoS shows anomalous behavior in the prediction of the phase densities with very high deviations from our experimental data (25.6% for vapor and 9.46% for liquid), which is probably due to the close proximity to the critical point of the mixture. Figure 2 and Figures S2 and S3 include the experimental VLE data from this work and Coquelet et al.<sup>62</sup> and those calculated from the extended EOS-CG at the studied temperatures. When we compared the deviations between our experimental  $c$  data and those calculated by the EoS, we did not find remarkable trends with the temperature or composition, and the global average value was  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.40\%$ . For the extrapolated values,  $\overline{\text{MRD}}_c = 0.39\%$ .

The calculations with the PC-SAFT EoS were performed using VLXE software.<sup>69</sup> The methodology employed was previously described,<sup>33</sup> and a volume translation parameter,  $\Delta v_c$ , was added to better reproduce the density values.<sup>34,70</sup> We took a binary interaction parameter from the literature<sup>71</sup> since using a binary interaction parameter obtained from fitting our experimental data did not significantly modify the results. The pure compound parameters, the binary interaction parameters, and the  $\Delta v_c$  values are listed in Table S8, and the  $\overline{\text{MRD}}_x$  values are shown in Tables S6 and S7 and Figures S5 and S6. The  $\overline{\text{MRD}}_\rho$  increased with the increasing temperature, and there was no clear trend with the composition. The global average value was  $\overline{\text{MRD}}_\rho = 0.56\%$ . Regarding the VLE,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{dew}}} = 2.44\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{bubble}}} = 1.07\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_v} = 2.77\%$ , and  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_l} = 0.64\%$ . Comparison of the experimental VLE results with these EoS predictions is shown in Figure 2 and Figures S2 and S3.  $\overline{\text{MRD}}_c$  relative to the experimental results decreased with

increasing  $T$  and increased with increasing  $x_{\text{CO}_2}$  with a global average value of  $\overline{\text{MRD}}_c = 3.71\%$ . In the extrapolated results,  $\overline{\text{MRD}}_c$  increased with increasing  $T$  and with decreasing  $x_{\text{CO}_2}$ , and  $\overline{\text{MRD}}_c = 3.70\%$ .

In a recent publication, Xu et al.<sup>72</sup> presented thermodynamic calculations for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system using the PC-SAFT EoS but with different parameters from those utilized in this study. Comparing our experimental data to those calculated using the PC-SAFT EoS and the parameters from Xu et al., we found the following deviations:  $\overline{\text{MRD}}_\rho = 0.93\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{dew}}} = 4.10\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{p_{\text{bubble}}} = 1.82\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_v} = 6.26\%$ ,  $\overline{\text{MRD}}_{\rho_l} = 0.71\%$ , and  $\overline{\text{MRD}}_c = 2.46\%$ . These deviations were higher than those obtained using the parameters from Table S8, except for the deviation in speed of sound.

**3.3. Influence of  $\text{SO}_2$  on Transport.** Studies about the chemical effect of  $\text{SO}_2$  on the transport of the CCS stream, especially in the presence of water, can be found in the literature.<sup>38–46</sup> However, we were unable to find studies about how  $\text{SO}_2$  influences pipeline design and operating parameters. In this work, we paid attention to the influence of the presence of  $\text{SO}_2$  on the transport of anthropogenic  $\text{CO}_2$  by pipeline. This was achieved by calculating the minimum operational pressure and several selected transport parameters related to this step of the CCS technology: pressure and density drops along the pipeline,  $p(d)$  and  $\rho(d)$ ; maximum repressurization distance (maximum separation distance between boosters),  $L$ ; power of the booster stations,  $W$ ; and inner diameter of the pipeline,  $D$ . These parameters, as well as other required ones (Reynolds number,  $Re$ ; friction factor,  $f$ ; and pressure drop per meter,  $\Delta p/d$ ), were calculated using the equations presented in Table S9, which have been reviewed and accepted by the industrial and engineering community.<sup>73,74</sup> For these calculations, we used our experimental  $\rho$  values, whereas the needed viscosity values of the mixtures were calculated using an improved extended corresponding states method for estimation of viscosity<sup>75</sup> as implemented in the REFPROP 9.1 software<sup>76</sup> because of the lack of experimental data. In addition, we calculated the Joule-Thomson coefficient,  $\mu_{\text{JT}}$ , via the equations

$$\mu_{\text{JT}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha_p T - 1) \quad (2)$$

$$C_p = \frac{\alpha_p^2 T}{\rho(\kappa_T - \kappa_S)} \quad (3)$$

where  $V$  is the molar volume,  $C_p$  is the heat capacity at constant pressure, and  $\alpha_p$ ,  $\kappa_T$ , and  $\kappa_S$  are the isobaric thermal expansivity and isothermal and isentropic compressibility, respectively.  $\alpha_p$  was calculated from our experimental density data (263.15–304.21 K); to improve the calculations at the temperatures of the extremes of the interval, experimental values from Gimeno et al.<sup>34</sup> at 313.15 K and values calculated using the extended EOS-CG at 253.15 K were also used.  $\kappa_T$  was obtained from the experimental  $\rho$  values, and  $\kappa_S$  was determined from the experimental  $\rho$  data and experimental and extrapolated  $c$  data. For pure  $\text{CO}_2$ , these properties were obtained using the reference EoS of Span and Wagner<sup>55</sup> as implemented in REFPROP 9.1.<sup>76</sup> The Joule-Thomson coefficient is necessary for understanding the thermal behavior

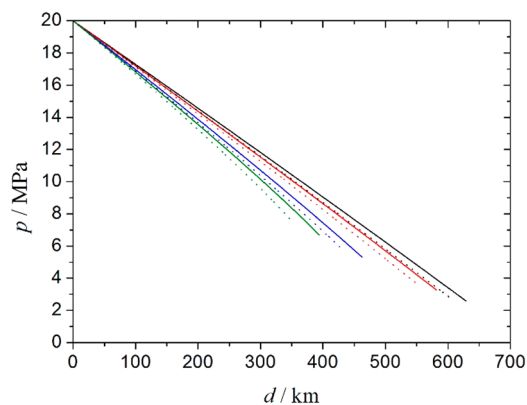
of the fluid in pipeline depressurization or release (operational or accidental) because its value determines whether the stream cools or warms up upon pressure drop.

All the aforementioned factors must be considered in the design and operation of the pipeline network and balanced to obtain the most practical, safe, and cost-effective conditions.

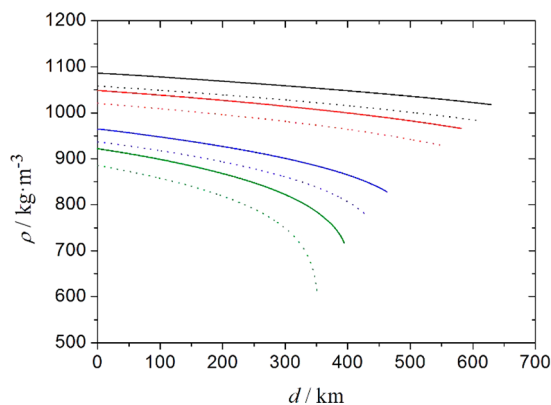
**3.3.1. Minimum Operational Pressure.** The estimated operating conditions of anthropogenic CO<sub>2</sub> transport by pipeline range from 7.5 to 20 MPa and from 273.15 to 303.15 K.<sup>51</sup> Some authors<sup>65,77</sup> proposed an operating pressure above 8.6 MPa to ensure that the fluid will always be in a single phase, dense or supercritical, over the whole range of temperatures that the anthropogenic CO<sub>2</sub> in the pipeline may experience. Nevertheless, the lower limit for the operating pressure to avoid the undesired formation of a vapor phase is given by the bubble pressure of the fluid at the transport temperature (plus a margin for safety). Table S10 shows the  $p_{\text{bubble}}$  and  $\rho_L$  of the studied mixtures, as well as the saturation pressures of pure CO<sub>2</sub> at the same temperatures<sup>55</sup> and the critical point of pure CO<sub>2</sub>.<sup>56</sup> Clearly, the presence of SO<sub>2</sub> causes the bubble pressure of the fluid to diminish at a given temperature, allowing transport at lower pressures. The effect increases with increasing temperature. For the proposed cocapture mixture ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ), the differences in pressure with respect to pure CO<sub>2</sub> were 4.5% at 263.15 K and 7.2% at 293.15 K.

Instead of a minimum pressure, other studies propose a minimum reference value for the density of the transported fluid, suggested to be 800 kg·m<sup>-3</sup>.<sup>73,74</sup> Fifteen of the 20 studied isotherms–isopleths present  $\rho_L$  values above 800 kg·m<sup>-3</sup> (Tables S2 and S10). Because vapor-phase formation must be avoided, recompression must be carried out before reaching the bubble pressure, even if the density of the fluid is higher than the reference value of 800 kg·m<sup>-3</sup>. Table S10 also includes the minimum experimental pressures to obtain densities  $\geq 800$  kg·m<sup>-3</sup>, avoiding vapor-phase formation,  $p_{800}$ , and the densities at these pressures,  $\rho_{800}$ . We define  $p_{\text{saf}}$  as the minimum safe operating pressure considered in this work, and  $\rho_{\text{saf}}$  as the density at  $p_{\text{saf}}$  (Table S10). If  $\rho_{\text{saf}} \geq 800$  kg·m<sup>-3</sup>, then  $p_{\text{saf}} = p_{800}$ . If  $\rho_{\text{saf}} < 800$  kg·m<sup>-3</sup>, then  $p_{\text{saf}}$  will be equal to  $p_{\text{bubble}}$  plus a safety margin of 1 MPa ( $p_{\text{saf}} = p_{\text{bubble}} + 1$  MPa). For comparison, the same parameters determined for pure CO<sub>2</sub> are also included.<sup>55,56</sup> We found that all the different pressure values shown in Table S10 for the mixtures are lower than those for pure CO<sub>2</sub> at each temperature, thereby allowing transport at lower pressures, which is favorable for pipeline operation. The differences in  $p_{\text{saf}}$  increase as the amount of SO<sub>2</sub> and the temperature increase. For the cocapture mixture  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ , we observed decreases in  $p_{\text{saf}}$  compared to those of pure CO<sub>2</sub> of 3.3% at 263.15 K and 6.1% at 293.15 K.

**3.3.2. Pressure,  $p(d)$ , and Density,  $\rho(d)$ , Profiles along the Pipeline.** The presence of impurities also affects the pressure drop—and therefore the density drop—along the pipeline. When the pressure or density reaches the minimum established values, repressurization is mandatory. In this paper, we work with two repressurization scenarios: when the pressure reaches a minimum value of  $p_{\text{saf}}$  at each temperature (scenario A, Table S10) and 8.50 MPa (scenario B). Figure 4 and Figure S7 show the pressure profiles, and Figure 5 and Figure S7 show the density profiles as a function of the distance traveled by the stream.



**Figure 4.** Comparison of pressure profiles along the pipeline for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  (solid lines) and pure CO<sub>2</sub> (dotted lines) at several transport temperatures: (—),  $T = 263.15$  K; (red —),  $T = 273.15$  K; (blue —),  $T = 293.15$  K; and (green —),  $T = 304.21$  K. Mass flow  $m = 317.1$  kg/s, inner diameter of the pipeline  $D = 0.508$  m, and roughness height  $e = 4.6 \times 10^{-5}$  m were used along with a pipeline inlet pressure of 20.00 MPa.



**Figure 5.** Comparison of density profiles along the pipeline for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  (solid lines) and pure CO<sub>2</sub> (dotted lines) at various transport temperatures: (—),  $T = 263.15$  K; (red —),  $T = 273.15$  K; (blue —),  $T = 293.15$  K; and (green —),  $T = 304.21$  K. Mass flow  $m = 317.1$  kg/s, inner diameter of the pipeline  $D = 0.508$  m, and roughness height  $e = 4.6 \times 10^{-5}$  m were used along with a pipeline inlet pressure of 20.00 MPa.

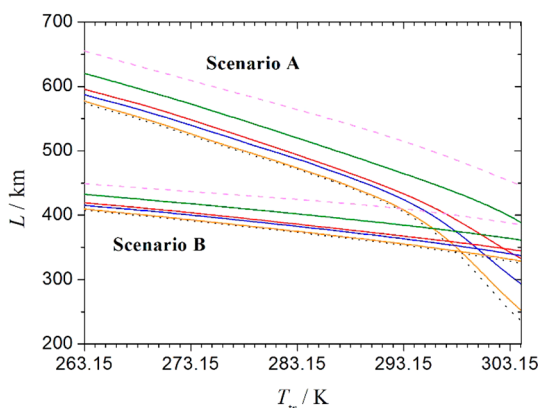
We considered a pipeline with intermediate characteristics among those found in the literature,<sup>20</sup> namely, with an inner diameter  $D = 0.508$  m (20 in.) and a capacity (mass flow)  $m = 317.1$  kg·s<sup>-1</sup> (10 Mt/year). The inlet pressure,  $p_{\text{in}}$ , was taken as 20.00 MPa, and the roughness height used was  $4.6 \times 10^{-5}$  m (0.00015 ft).<sup>52,73</sup> No differences in altitude were taken into account in the route of the pipeline.

As seen in Figures 4 and 5 and Figure S7, both the pressure and density drop more slowly for the mixtures than for pure CO<sub>2</sub>, which is due to their density and viscosity values. The differences are higher at higher concentrations of SO<sub>2</sub> and higher temperatures. For the cocapture mixture ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ) at 293.15 K and a distance,  $d$ , of 300 km, the pressure drops from 20.00 to 10.71 MPa (46%); the density, from 964.7 to 900.9 kg·m<sup>-3</sup> (6.6%). When the fluid is pure CO<sub>2</sub>, the pressure drops from 20 to 10.37 MPa (48%), and the density, from 937.1 to 860.7 kg·m<sup>-3</sup> (8.2%). The slower decreases in the fluid pressure and density favor the transport operations

because they allow the stream to travel a longer distance without repressurization.

**3.3.3. Maximum Repressurization Distance,  $L$ , and Booster Station Power,  $W$ .** The pressure drop, itself a function of the inlet pressure, the diameter of the pipeline, the mass flow, and the properties of the transported fluid, determines the placement and number of pumping (booster) stations if necessary.

Figure 6 shows the maximum repressurization distance (maximum distance between boosters),  $L$ , versus the transport

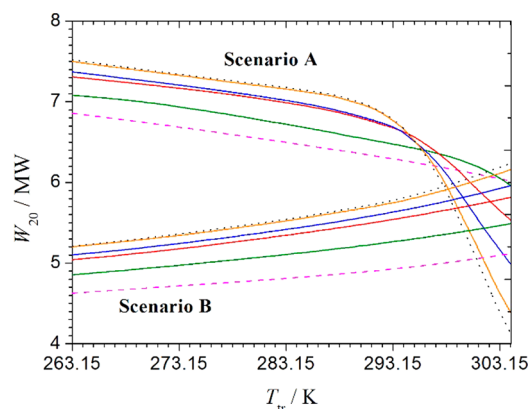


**Figure 6.** Maximum repressurization (pumping) distances,  $L$ , versus transport temperature,  $T_{tr}$ , for the  $\text{CO}_2$  +  $\text{SO}_2$  studied mixtures and pure  $\text{CO}_2$ : (pink ---),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ ; (green —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ; (red —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ; (blue —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ; (yellow —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ ; (···), pure  $\text{CO}_2$ . Scenario A:  $L$  required to maintain the pressure above  $p_{\text{saf}}$ . Scenario B:  $L$  required to maintain the pressure above 8.5 MPa. Mass flow was taken to be  $m = 317.1$  kg/s, inner diameter of the pipeline  $D = 0.508$  m, and roughness height  $e = 4.6 \times 10^{-5}$  m. The pipeline inlet pressure was set at 20.00 MPa.

temperature,  $T_{tr}$ , in scenarios A and B. In both scenarios, the distance before repressurization is longer for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$ , indicating that the transport of the mixtures is favored over that of pure  $\text{CO}_2$ . The higher the mole fraction of  $\text{SO}_2$  and the temperature, the higher the difference in  $L$  between the mixtures and pure  $\text{CO}_2$ .

Comparing the two scenarios with each other shows that, at low temperatures (below approximately 298 K), the distances for repressurization  $L$  are longer at  $p_{\text{saf}}$  (scenario A) than at 8.5 MPa (scenario B). Nevertheless, between  $\approx 298$  and 304 K, the trend progressively reverses for pure  $\text{CO}_2$  and for the mixtures with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ , 0.9698, and 0.9532. For the cocapture mixture at 293.15 K,  $L$  is 433.4 km in scenario A and 368.0 km in B; at 304.21 K, the distances in scenarios A and B are 332.7 and 346.1 km, respectively.

Figure 7 presents the estimated booster power needed to repressurize the fluid up to a booster outlet pressure of  $p_{\text{out}} = 20.00$  MPa,  $W_{20}$ , versus the booster inlet temperature,  $T_{in}$ . It was assumed that  $T_{in}$  coincides with the transport temperature,  $T_{tr}$ , and that the outlet temperature,  $T_{\text{out}}$ , is 38 °C (311 K).<sup>66,74,77–79</sup> The considered inlet pressure and density were those given by each of the above presented scenarios: either  $p_{in} = p_{\text{saf}}$  and  $\rho_{in} = \rho_{\text{saf}}$  (scenario A) or  $p_{in} = 8.50$  MPa and  $\rho_{in} = \rho_{8.50}$  MPa (scenario B). The booster efficiency was assumed to be 75%.<sup>74</sup> In scenario A,  $W_{20}$  decreases with increasing temperature. It also decreases with increasing  $\text{SO}_2$  mole fraction for temperatures up to  $\approx 295$  K, but this trend reverses



**Figure 7.** Booster station power,  $W_{20}$ , required to repressurize the fluid up to an outlet pressure and temperature of 20.00 MPa and 311 K versus the transport (= inlet) temperature,  $T_{tr}$ , for the  $\text{CO}_2$  +  $\text{SO}_2$  studied mixtures and pure  $\text{CO}_2$ : (pink ---),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8029$ ; (green —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.8969$ ; (red —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ; (blue —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9698$ ; (yellow —),  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ ; (···), pure  $\text{CO}_2$ . Scenario A:  $W_{20}$  necessary to repressurize from  $p_{\text{saf}}$  at  $T_{tr}$ . Scenario B:  $W_{20}$  necessary to repressurize from 8.5 MPa at  $T_{tr}$ . Mass flow was taken to be  $m = 317.1$  kg/s, inner diameter of the pipeline  $D = 0.508$  m, roughness height  $e = 4.6 \times 10^{-5}$  m, and booster efficiency  $\eta_{\text{booster}} = 0.75$ .

at higher temperatures. In scenario B,  $W_{20}$  increases with increasing temperature and decreasing  $\text{SO}_2$  concentration.

Below  $\approx 298$  K,  $W_{20}$  is always lower in scenario B than in A; between  $\approx 298$  and 304 K, the trend reverses progressively for pure  $\text{CO}_2$  and for the mixtures with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9931$ , 0.9698, and 0.9532.

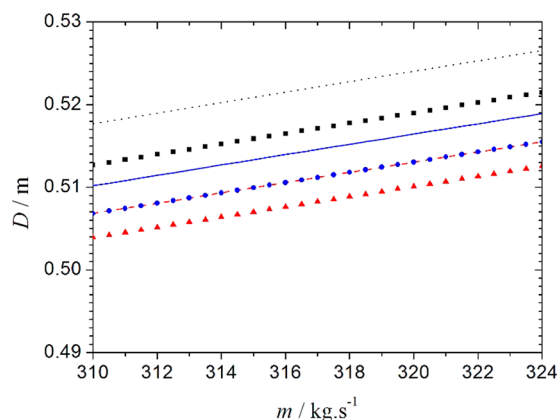
In scenario A, the repressurization distances are always longer for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$  in the studied range of temperatures. Conversely, compared to pure  $\text{CO}_2$ , the needed booster power is lower for the mixtures at temperatures below approximately 295 K but is higher at higher temperatures.

In scenario B, under all the studied conditions, the repressurization distances are longer for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$ , and the booster powers are lower.

For the cocapture mixture ( $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$ ) at 293.15 K, repressurization must be performed at  $L = 433.4$  km in scenario A and  $L = 368.0$  km in scenario B compared to 405.2 and 354.9 km, respectively, for pure  $\text{CO}_2$ . The booster power needed is  $W_{20} = 6.68$  MW in scenario A and  $W_{20} = 5.52$  MW in scenario B for the mixture compared to 6.79 and 5.77 MW, respectively, for pure  $\text{CO}_2$ .

**3.3.4. Pipeline Inner Diameter,  $D$ .** Figure 8 and Figures S8 and S9 show the inner diameter of a pipeline,  $D$ , versus its capacity (mass flow,  $m$ ) for the mixtures and pure  $\text{CO}_2$  at the studied compositions and temperatures and at pressures of 8.50, 15.00, and 20.00 MPa. The capacity in the figures ranges from 310 to 324  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , an interval centered on the value used above for  $m$ :  $317.1$   $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1} = 10$  Mt/year. Diameters were iteratively calculated for each mass flow, repeating the calculation process until the difference between two successive runs was less than 0.1 mm. An average pressure drop per meter of 30  $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  and a roughness height of the pipeline of  $4.6 \times 10^{-5}$  m were assumed.<sup>52,73</sup>

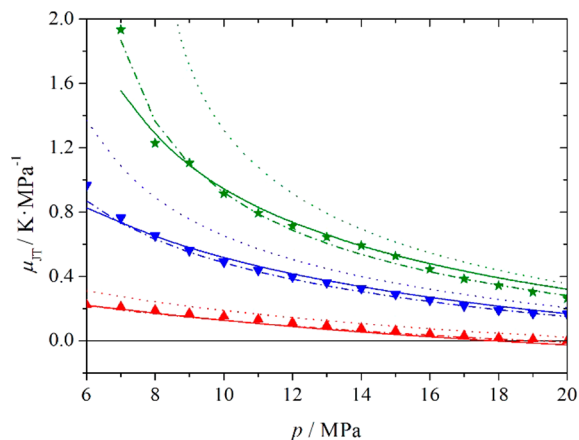
The inner diameter needed to transport a given mass flow of fluid is lower for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$  because of their density and viscosity values, indicating the favorability of



**Figure 8.** Pipeline inner diameter,  $D$ , versus mass flow (capacity),  $m$ , for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{CO}_2} = 0.9532$  and pure  $\text{CO}_2$  at 293.15 K and the following pressures: (■, ---) 8.50 MPa; (●, —) 15.00 MPa, (▲, - - -) 20.00 MPa. Symbols, mixture; lines, pure  $\text{CO}_2$ . Roughness height was set at  $\epsilon = 4.6 \times 10^{-5}$  m and an average value for pressure drop per meter of  $30 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  was used.

the transport of mixtures. The difference increases with increasing concentration of  $\text{SO}_2$  and temperature and decreasing pressure. For the cocapture mixture, the inner diameter needed for a flow of  $317.1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$  at 15.00 MPa ranges from 0.499 to 0.517 m within the studied interval of temperatures. For pure  $\text{CO}_2$  under the same conditions, the diameters vary between 0.502 and 0.522 m. At 293.15 K and 15.00 MPa, the inner diameter needed to transport  $317.1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$  of the cocapture mixture is 4 mm lower than that for pure  $\text{CO}_2$ . For a pipeline made of standard carbon steel, API 5L X70, with an inner diameter of 511 mm and a wall thickness of 16.5 mm,<sup>13</sup> this difference in inner diameter corresponds to a reduction of approximately 840 kg of steel per km of pipeline.

**3.4. Joule-Thomson Coefficient,  $\mu_{\text{JT}}$ .** Figure 9 and Figure S10 show the  $\mu_{\text{JT}}-p$  isotherms for the studied  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures and pure  $\text{CO}_2$  at 273.15, 293.15, and 304.21 K. The calculations at 263.15 K were not addressed because of the lack of the required experimental values at lower temperatures. In



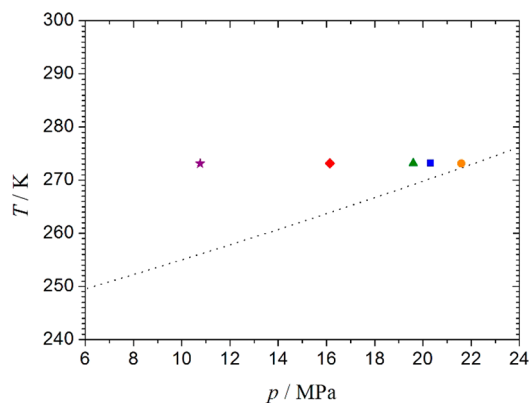
**Figure 9.** Calculated Joule-Thomson coefficient,  $\mu_{\text{JT}}$ , at several pressures,  $p$ , and temperatures,  $T$ , for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ , and for pure  $\text{CO}_2$ . Symbols, this work. Solid lines, PC-SAFT EoS using coefficients from Table S8. Dashed-dotted lines, extended EOS-CG. Dotted lines, pure  $\text{CO}_2$ .<sup>55</sup> (red ▲),  $T = 273.15$  K; (blue ▼),  $T = 293.15$  K; and (green ★),  $T = 304.21$  K.

this section, composition is given as mole fraction of  $\text{SO}_2$ ,  $x_{\text{SO}_2}$ , because in the calculations of  $\mu_{\text{JT}}$ , we used densities measured in binary  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures and speeds of sound determined in both binary  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and ternary (doped)  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$  mixtures. The mole fraction of  $\text{SO}_2$  in the respective binary and ternary mixtures is the same.  $\mu_{\text{JT}}$  is lower for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$  at each temperature. At a given temperature,  $\mu_{\text{JT}}(\text{CO}_2) - \mu_{\text{JT}}(\text{mixture})$  increases with increasing concentration of  $\text{SO}_2$  in the mixture. For a given concentration of  $\text{SO}_2$ ,  $\mu_{\text{JT}}(\text{CO}_2) - \mu_{\text{JT}}(\text{mixture})$  increases with increasing temperature.

At 293.15 and 304.21 K,  $\mu_{\text{JT}}$  is positive for all the studied compositions and pressures, and the fluid cools under depressurization. At 273.15 K, the four most  $\text{SO}_2$ -rich mixtures, that is,  $x_{\text{SO}_2} = 0.1971, 0.1031, 0.0468$ , and  $0.0302$ , exhibited experimental inversion pressures (cooling–warming change) of 10.8, 16.1, 19.6, and 20.3 MPa, respectively, which are the pressures below which the coefficients are positive and above which they are negative. Extrapolation of the results for the  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$  mixture provides an inversion pressure of 21.6 MPa.

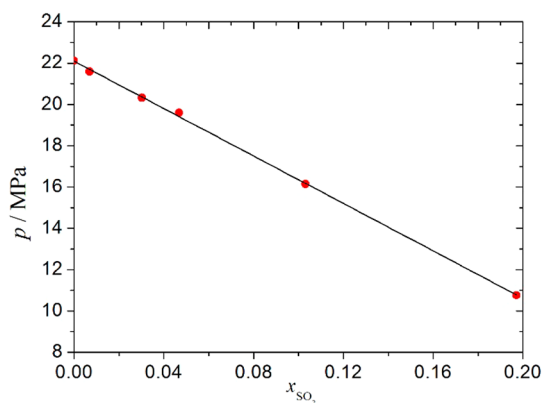
Figure 9 and Figure S10 also include the values of  $\mu_{\text{JT}}$  calculated with the extended EOS-CG and the PC-SAFT EoS for the mixtures and those found in the literature for pure  $\text{CO}_2$ .<sup>55</sup> Table S11 presents for each isotherm the deviations between the experimental values and those calculated using the respective EoS in terms of the average absolute deviation,  $\overline{\text{AAD}}_{\mu_{\text{JT}}}$ . The global average values of the deviations were  $0.025 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$  for extended EOS-CG and  $0.027 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$  for PC-SAFT.

Figure 10 shows the inversion line for pure  $\text{CO}_2$ <sup>55</sup> and the inversion pressures at 273.15 K for the five mixtures. The



**Figure 10.** Joule-Thomson inversion pressures of the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  studied mixtures at 273.15 K and inversion line of pure  $\text{CO}_2$ .<sup>55</sup> Symbols, values calculated in this work for the mixtures: (yellow ●),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0069$ ; (blue ■),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0302$ ; (green ▲),  $x_{\text{SO}_2} = 0.0468$ ; (red ◆),  $x_{\text{SO}_2} = 0.1031$ ; (purple ★),  $x_{\text{CO}_2} = 0.1917$ .

presence of  $\text{SO}_2$  shifts the inversion points to lower pressures: the higher the  $\text{SO}_2$  concentration, the lower the inversion pressure. Figure 11 presents the inversion pressures at 273.15 K as a function of the  $\text{SO}_2$  mole fraction, showing a good linear correlation.



**Figure 11.** Correlation of the Joule-Thomson inversion pressures of the studied  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures with the  $\text{SO}_2$  mole fraction at 273.15 K. Data for pure  $\text{CO}_2$  from Span and Wagner EoS<sup>55</sup> as implemented in REFPROP 9.1.<sup>76</sup>

#### 4. CONCLUSIONS

Some authors proposed that the presence of  $\text{SO}_2$  in the stream could favor some steps of CCS technology and thus proposed  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  cocapture. To assess this possibility, we determined the impact of the presence of  $\text{SO}_2$  on several transport parameters and on the Joule-Thomson coefficient, which are required for the safety and profitability of CCS technology. For this purpose, we determined the densities and vapor–liquid equilibria data of five  $\text{CO}_2$ -rich  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures under conditions which include those of interest for CCS:  $0.80 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.99$ ,  $263.15 \leq T \leq 304.21$  K, and pressures up to 20 MPa. Similarly, we determined the speeds of sound for four of these mixtures at the same temperatures and at pressures up to 190 MPa (the speed of sound of the remaining mixture was previously published). For the  $c$  measurements, the mixtures with  $x_{\text{CO}_2} > 0.90$  were doped with  $\cong 0.8$  mol % of methanol to obtain proper signals. Suitable polynomials were fitted to the experimental results for the speed of sound and extrapolated to the low-pressure zone, where despite the doping, no signals were detected. The combined uncertainties obtained for the experimental results were as follows: average  $u_p = 0.49 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; average  $u_{p_{\text{at}}/p_b} = 0.017 \text{ MPa}$ ; average  $u_{\rho_{\text{v}}/\rho_{\text{L}}} = 1.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $u_c = 6.2 \times 10^{-4}c$  for  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and  $u_c = 8.1 \times 10^{-4}c$  for  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$ . Only one reference with volumetric data for the studied mixtures and conditions was found in the literature, which is in good agreement with our results. Three original references were found on vapor–liquid equilibrium, most of them in good agreement with our results. No data were found on speed of sound of the studied systems.

The mixtures were modeled using the extended EOS-CG model as implemented in TREND 2.0.1. and the PC-SAFT equation of state. From the obtained deviations, we concluded that PC-SAFT with the parameters shown in Table S8, and extended EOS-CG properly reproduce the measured properties of the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system under these operating conditions, which include those of interest for CCS. The extended EOS-CG reproduces the speed of sound better than the PC-SAFT EoS. However, extended EOS-CG provides anomalous predictions for the density of the phases at equilibrium for the most  $\text{CO}_2$ -rich mixture under conditions near its critical point. By comparing the extrapolated  $c$  values with those obtained with both equations of state, we validated our extrapolated results for the speed of sound.

Using our experimental data and viscosities from the literature, we calculated selected parameters related to the transport of the studied  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures by pipeline and compared them to those determined for pure  $\text{CO}_2$  to assess the convenience of transport  $\text{CO}_2$  containing  $\text{SO}_2$ . We found that the presence of  $\text{SO}_2$  favors some aspects of the transport step compared to pure  $\text{CO}_2$ : it reduces the minimum operational pressure, the pressure and density drops along the pipeline, and the inner diameter needed to transport a given mass flow, and it increases the distance allowed between boosters at all the studied pressures and temperatures. The needed booster power for repressurization is lower for the mixtures than for pure  $\text{CO}_2$  at all the studied compositions and temperatures when the repressurization is conducted at a minimum pressure of 8.50 MPa (scenario B). The scenario A considered in this work consists of repressurizing when the density of the fluid reaches a minimum value of  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , always keeping a minimum safety margin of 1 MPa above the bubble pressure. In scenario A, the booster power for the mixtures is lower than that for pure  $\text{CO}_2$  below approximately 295 K but becomes higher at higher temperatures. At low temperatures, repressurization in scenario A enables longer distances between boosters than repressurization at 8.50 MPa, but it demands higher booster power; at high temperatures, the opposite behavior is observed. Regarding the repressurization distance, scenario A is clearly more sensitive to composition and temperature than scenario B.

We calculated the Joule-Thomson coefficients of the mixtures at 273.15, 293.15, and 304.21 K. These values were lower than those for pure  $\text{CO}_2$ , leading to a lower cooling of the anthropogenic  $\text{CO}_2$  containing  $\text{SO}_2$  during expansion. The differences increase with increasing  $\text{SO}_2$  concentration and temperature. At 293.15 and 304.21 K, the obtained  $\mu_{\text{JT}}$  values were positive, which indicates fluid cooling under expansion. At 273.15 K, the experimental inversion pressures of the mixtures were in the range from 10.8 to 21.6 MPa, and the higher the  $\text{SO}_2$  concentration, the lower the inversion pressure.

At 293.15 K, a mixture containing 5 mol % of  $\text{SO}_2$  presents a reduction of 6.1% in the minimum transport pressure compared to pure  $\text{CO}_2$  if repressurizations are accomplished 1 MPa over their respective  $p_{\text{bubble}}$ . For this case and the pipeline considered in this work, the pressure and density drops at 300 km reduce by 1.6%. Moreover, the distance between boosters decreases by 6.9% and 3.7% in scenarios A and B, respectively, and the booster power reduces by 1.6% and 4.0%, respectively. In addition, the requirement of a lower diameter leads to a reduction of 840 kg of steel per km of pipeline. Finally, the Joule-Thomson coefficients for this cocapture mixture show reductions up to 35% over the studied ranges of  $T$  and  $p$ , resulting in less cooling during expansion.

Authors concluded in a previous paper that the impact of  $\text{SO}_2$  on hydraulic and thermodynamic aspects of injection and storage is also beneficial. The conclusions of both works would indicate that  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  cocapture may be a viable technology to lower the costs in CCS and to mitigate the emission of  $\text{SO}_2$  to the atmosphere. Nevertheless, the possibility of corrosion, induced geochemical reactions, and risks associated with potential leakage from the pipeline network or the storage reservoirs were not included in our studies. The global conclusions must be derived from the balance of technical, economic, and safety factors, as well as environmental considerations.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01666.

Experimental and calculated data tables and additional figures as presented in the text (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Tel.: +34 976761206. E-mail: javierf@unizar.es.

### ORCID

Beatriz Gimeno: 0000-0002-6992-5656

Manuela Artal: 0000-0003-1810-9488

Inmaculada Velasco: 0000-0001-6607-6858

Javier Fernández: 0000-0001-5256-6055

Soffia T. Blanco: 0000-0003-2632-2916

### Funding

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain [ENE2013-44336-R], Government of Aragon [E32 23317/3], and University of Zaragoza [23321, 23326, 23327, 23328, and 23329].

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge their funding sources and thank Dr. Roland Span and Mr. Stefan Herrig for making the TREND 2.0.1 software available, and Dr. Luis Rándež for computing assistance.

## ■ ABBREVIATIONS

CCS carbon capture and storage; VLE vapor–liquid equilibrium

## ■ REFERENCES

- (1) Dlugokencky, E.; Tans, P. NOAA/ESRL. Trends in atmospheric carbon dioxide. [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) (accessed May 10, 2018).
- (2) Hansen, J.; Sato, M.; Kharecha, P.; Beerling, D.; Berner, R.; Masson-Delmotte, V.; Pagani, M.; Raymo, M.; Royer, D. L.; Zachos, J. C.; et al. Target atmospheric CO<sub>2</sub>: Where should humanity aim? *Open Atmos. Sci. J.* **2008**, *2*, 217–231.
- (3) Allen, M. R.; Frame, D. J.; Huntingford, C.; Jones, C. D.; Lowe, J. A.; Meinshausen, M.; Meinshausen, N. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. *Nature* **2009**, *458*, 1163–1166.
- (4) The Paris Agreement; Framework Convention on Climate Change. United Nations. [http://unfccc.int/paris\\_agreement/items/9485.php](http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php) (accessed May 10, 2018).
- (5) The global Status of CCS: 2016; Global CCS Institute; Melbourne, Australia. <https://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/201158/global-status-ccs-2016-summary-report.pdf> (accessed May 10, 2018).
- (6) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2* (1), 9–20.
- (7) MacDowell, N.; Florin, N.; Buchard, A.; Hallett, J.; Galindo, A.; Jackson, G.; Adjiman, C. S.; Williams, C. K.; Shah, N.; Fennell, P. An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (11), 1645–1669.

- (8) Olajire, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. Presented at 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies. Liverpool, England, Feb 20–21, 2008.

- (9) Bandyopadhyay, A.; Luo, G.; Fei, W. Preface. Special issue: CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *94*, 85–86.

- (10) Svenson, R.; Odenberger, M.; Johnsson, F.; Strömberg, L. Transportation infrastructure for CCS- Experiences and expected development. In *Greenhouse gas control technologies*; Wilson, M., Morris, T., Gale, J., Thambimuthu, K., Eds.; Elsevier Ltd.: New York, 2005; Vol. II, pp 2531–2534.

- (11) Doctor, R.; Palmer, A.; Coleman, D.; Davison, J.; Hendricks, C.; Kaarstad, O.; Ozaki, M.; Austell, M. Transport of CO<sub>2</sub>. In *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., Eds.; Cambridge University Press, 2005; pp 179–193. <https://www.ipcc.ch/report/srccs/> (accessed May 10, 2018).

- (12) Zhang, Z. X.; Wang, G. X.; Massarotto, P.; Rudolph, V. Optimization of pipeline transport for CO<sub>2</sub> sequestration. *Energy Convers. Manage.* **2006**, *47*, 702–715.

- (13) McCoy, S. T.; Rubin, E. S. An engineering-economic model of pipeline transport of CO<sub>2</sub> with application to carbon capture and storage. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 219–229.

- (14) Knoope, M. M. J.; Ramírez, A.; Faaij, A. P. C. A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO<sub>2</sub> pipeline transport. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *16* (1), 241–270.

- (15) Knoope, M. M. J.; Guijt, W.; Ramírez, A.; Faaij, A. P. C. Improved cost models for optimizing CO<sub>2</sub> pipeline configuration for point-to-point pipelines and simple networks. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2014**, *22* (1), 25–46.

- (16) Geologic Storage of Carbon Dioxide; International Energy Agency; Greenhouse Gas R&D Programme, January 2008. <http://www.ccsassociation.org/docs/2008/IEA%20GHG%20geological%20storage%20of%20CO2%20February%202008.pdf> (accessed May 10, 2018).

- (17) Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations; International Energy Agency, 2017. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyTechnologyPerspectives2017ExecutiveSummaryEnglishversion.pdf> (accessed May 10, 2018).

- (18) The global Status of CCS: 2017; Global CCS Institute, 2017. [http://www.globalccsinstitute.com/sites/www.globalccsinstitute.com/files/uploads/global-status/1-0\\_4529\\_CCS\\_Global\\_Status\\_Book\\_layout-WAW\\_spreads.pdf](http://www.globalccsinstitute.com/sites/www.globalccsinstitute.com/files/uploads/global-status/1-0_4529_CCS_Global_Status_Book_layout-WAW_spreads.pdf) (accessed May 10, 2018).

- (19) World Energy Outlook 2009; International Energy Agency, 2009. <http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebsite/2009/WEO2009.pdf> (accessed May 10, 2018).

- (20) CO<sub>2</sub> Pipeline Infrastructure. International Energy Agency 2014. IEAGHG Report 2013/18, January 2014. [http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2013-18.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2013-18.pdf) (accessed May 10, 2018).

- (21) Løvseth, S.; Skaugen, G.; Stang, H. G. J.; Jakobsen, J. P.; Wilhelmsen, Ø.; Span, R.; Wegge, R. CO<sub>2</sub> Mix Project: Experimental determination of thermophysical properties of CO<sub>2</sub>-rich mixtures. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 7841–7849.

- (22) Porter, R. T. J.; Fairweather, M.; Pourkashanian, M.; Woolley, R. M. The range and level of impurities in CO<sub>2</sub> streams from different carbon capture sources. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, *36*, 161–174.

- (23) Wang, J.; Ryan, D.; Anthony, E. J.; Wildgust, N.; Aiken, T. Effects of Impurities on CO<sub>2</sub> Transport, Injection and Storage. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 3071–3078.

- (24) Ziabakhsh-Ganji, Z.; Kooi, H. Sensitivity of the CO<sub>2</sub> storage capacity of underground geological structures to the presence of SO<sub>2</sub> and other impurities. *Appl. Energy* **2014**, *135*, 43–52.

- (25) Koenen, M.; Waldmann, S.; Hofstee, C.; Neele, F. *Effect of SO<sub>2</sub> co-injection on CO<sub>2</sub> storage*. Presented at 2nd International Forum on Recent Developments of CCS Implementations, Athens, Dec 16–17, 2015.

- (26) Wang, J.; Wang, Z. Y.; Ryan, D.; Lan, C. A study of the effect of impurities on CO<sub>2</sub> storage capacity in geological formations. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, *42*, 132–137.
- (27) Ziabakhsh-Ganji, Z. *Physical and geochemical impacts of impure CO<sub>2</sub> on storage in depleted hydrocarbon reservoirs and saline aquifers*. Ph.D. Thesis. University of Amsterdam, The Netherlands, 2015.
- (28) Crandell, L. E.; Ellis, B. R.; Peters, C. A. Dissolution Potential of SO<sub>2</sub> Co-Injected with CO<sub>2</sub> in Geologic Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 349–355.
- (29) Xiang, Y.; Wang, Z.; Yang, X.; Li, Z.; Ni, W. The upper limit of moisture content for supercritical CO<sub>2</sub> pipeline transport. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *67*, 14–21.
- (30) Miri, R.; Aagaard, P.; Hellevang, H. Examination of CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> Solubility in Water by SAFT1. Implications for CO<sub>2</sub> Transport and Storage. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (34), 10214–10223.
- (31) Kim, M. C.; Song, K. H. Effect of impurities on the onset and growth of gravitational instabilities in a geological CO<sub>2</sub> storage process: Linear and nonlinear analyses. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *174*, 426–444.
- (32) Nazeri, M.; Chapoy, A.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Tohidi, B. New experimental density data and derived thermophysical properties of carbon dioxide - Sulphur dioxide binary mixture (CO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>) in gas, liquid and supercritical phases from 273 to 353 K and at pressures up to 42 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, *454*, 64–77.
- (33) Rivas, C.; Gimeno, B.; Artal, M.; Blanco, S. T.; Fernández, J.; Velasco, I. High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2016**, *54*, 737–751.
- (34) Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Blanco, S. T.; Fernández, J. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Appl. Energy* **2017**, *206*, 172–180.
- (35) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (4), 1244–1260.
- (36) Gernert, J.; Span, R. EOS-CG: A Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *93*, 274–293.
- (37) Span, R.; Eckermann, T.; Herrig, S.; Hielscher, S.; Jäger, A.; Thol, M. *TREND. Thermodynamic Reference and Engineering Data 2.0.1*; Lehrstuhl fuer Thermodynamik, Ruhr-Universitaet Bochum, 2015.
- (38) Cole, I. S.; Corrigan, P.; Sim, S.; Birbilis, N. Corrosion of pipelines used for CO<sub>2</sub> transport in CCS: Is it a real problem? *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 749–756.
- (39) Dugstad, A.; Morland, B.; Clausen, S. Corrosion of transport pipelines for CO<sub>2</sub> – effect of water ingress. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 3063–3070.
- (40) Xiang, Y.; Wang, Z.; Xu, C.; Zhou, C.; Li, Z.; Ni, W. Impact of SO<sub>2</sub> concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> mixed with SO<sub>2</sub>. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 286–294.
- (41) Paschke, B.; Kather, A. Corrosion of Pipeline and Compressor Materials due to Impurities in separated CO<sub>2</sub> from fossil-fuelled Power Plants. *Energy Procedia* **2012**, *23*, 207–215.
- (42) Ruhl, A. S.; Kranzmann, A. Corrosion in supercritical CO<sub>2</sub> by diffusion of flue gas acids and water. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *68*, 81–86.
- (43) Dugstad, A.; Halseid, M.; Morland, B. Effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on corrosion and solid formation in dense phase CO<sub>2</sub> pipelines. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 2877–2887.
- (44) Farelas, F.; Choi, Y. S.; Nešić, S. Corrosion Behavior of API 5L X65 Carbon Steel Under Supercritical and Liquid Carbon Dioxide Phases in the Presence of Water and Sulfur Dioxide. *Corrosion* **2013**, *69* (3), 243–250.
- (45) Brown, J.; Graver, B.; Gulbrandsen, E.; Dugstad, A.; Morland, B. Update of DNV recommended practice RP-J202 with focus on CO<sub>2</sub> Corrosion with Impurities. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 2432–2441.
- (46) Hua, Y.; Barker, R.; Neville, A. The influence of SO<sub>2</sub> on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical CO<sub>2</sub>. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, *37*, 412–423.
- (47) Velasco, I.; Rivas, C.; Martínez-López, J. F.; Blanco, S. T.; Otín, S.; Artal, M. Accurate values of some thermodynamic properties for carbon dioxide, ethane, propane, and some binary mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (25), 8216–8230.
- (48) Blanco, S. T.; Rivas, C.; Bravo, R.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Discussion on the influence of CO and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> transport, injection, and storage for CCS technology. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (18), 10984–10992.
- (49) Procedimiento TH-006 para la calibración de termómetros de resistencia de platino. Área de Temperatura. Centro Español de Metrología. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Editorial/NIPOP/ISBN: 165-00-006-1; 2000.
- (50) Bouchot, C.; Richon, D. Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (8), 3295–3304.
- (51) Li, H.; Jakobsen, J. P.; Wilhelmsen, Ø.; Yan, J. PVTxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. *Appl. Energy* **2011**, *88* (11), 3567–3579.
- (52) Serpa, J.; Morbee, J.; Tzimas, E. Technical and Economic Characteristics of a CO<sub>2</sub> Transmission Pipeline Infrastructure; European Commission; Joint Research Centre; Institute of Energy, 2011. JRC62502. [http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/16038/1/reqno\\_jrc62502\\_aspublished.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/16038/1/reqno_jrc62502_aspublished.pdf) (accessed May 10, 2018).
- (53) Annual European greenhouse gas inventory 1990–2015 and inventory report 2017; EEA Report No 6/2017; European Environment Agency, 2017. <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2017> (accessed May 10, 2018).
- (54) Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990–2015; EPA 430-P-17-001; U.S. Environmental Protection Agency, 2017. <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2015> (accessed May 10, 2018).
- (55) 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.
- (56) Gil, L.; Otín, S. F.; Embid, J. M.; Gallardo, A.; Blanco, S. T.; Artal, M.; Velasco, I. Experimental setup to measure critical properties of pure and binary mixtures and their densities at different pressures and temperatures. Determination of the precision and uncertainty in the results. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 123–138.
- (57) Blümcke, A. Ueber die Bestimmung der spezifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure. *Ann. Phys.* **1888**, *270* (5), 10–21.
- (58) Caubet, F. *Liquéfaction des mélanges gazeux*. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux, France, 1901.
- (59) Thiel, A.; Schulte, E. Über binäre Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxid. *Z. Phys. Chem.* **1920**, *96* (3-4), 312–342.
- (60) Cummings, L. W. T. High-pressure rectification I - Vapor-liquid equilibrium relations at high pressures. *Ind. Eng. Chem.* **1931**, *23*, 900–902.
- (61) Lachet, V.; de Bruin, T.; Ungerer, P.; Coquelet, C.; Valtz, A.; Hasanov, V.; Lockwood, F.; Richon, D. Thermodynamic behavior of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> mixture: experimental and Monte Carlo simulation studies. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 1641–1647.
- (62) Coquelet, C.; Valtz, A.; Arpentier, P. Thermodynamic study of binary and ternary systems containing CO<sub>2</sub> + impurities in the context of CO<sub>2</sub> transportation. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *382*, 205–211.
- (63) ThermoLit. NIST Literature Report Builder for Thermophysical and Thermochemical Property Measurements. NIST Standard

Reference Database #171. <http://trc.nist.gov/thermolit/main/home.html#home> (accessed May 10, 2018).

(64) Wilhelmsen, Ø.; Skaugen, G.; Jørstad, O.; Li, H. Evaluation of SPUNG and other Equations of State for use in Carbon Capture and Storage modelling. *Energy Procedia* **2012**, *23*, 236–245.

(65) Diamantonis, N. I.; Boulougouris, G. C.; Tsangaris, D. M.; El Kadi, M. J.; Saadawi, H.; Economou, I. G.; Negahban, S. Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO<sub>2</sub> transport. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91* (10), 1793–1806.

(66) Seevam, P. N.; Race, J. M.; Downie, J. M.; Hopkins, P. Transporting the next generation of CO<sub>2</sub> for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO<sub>2</sub> pipelines. Presented at IPC2008, 7th International Pipeline Conference, Calgary, Alberta, Canada, September 29–October 3, 2008; Paper IPC2008-64063.

(67) Kunz, O.; Klimeck, R.; Wagner, W.; Jaeschke, M. *The GERG 2004 Wide range equation of state for natural gases and other mixtures*; Technical Monograph GERG TM15 2007; VDI-Verlag GmbH: Dusseldorf, Germany, 2007.

(68) Gao, K.; Wu, J.; Zhang, P.; Lemmon, E. W. A Helmholtz Energy Equation of State for Sulfur Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (8), 2859–2872.

(69) Laursen, T. VLXE ApS; Scion-DTU: Diplomvej, Denmark, 2012.

(70) Rivas, C.; Blanco, S. T.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Influence of methane and carbon monoxide in the volumetric behaviour of the anthropogenic CO<sub>2</sub>: Experimental data and modelling in the critical region. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *18*, 264–276.

(71) Diamantonis, N. I.; Boulougouris, G. C.; Mansoor, E.; Tsangaris, D. M.; Economou, I. G. Evaluation of cubic, SAFT, and PC-SAFT equations of state for the vapor-liquid equilibrium modeling of CO<sub>2</sub> mixtures with other gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (10), 3933–3942.

(72) Xu, X.; Privat, R.; Jaubert, J. N.; Lachet, V.; Creton, B. Phase equilibrium of CCS mixtures: Equation of state modeling and Monte Carlo simulation. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, *119*, 169–202.

(73) Vandeginste, V.; Piessens, K. Pipeline design for a least - cost router application for CO<sub>2</sub> transport in the CO<sub>2</sub> sequestration cycle. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2* (4), 571–581.

(74) ElementEnergy, 2010. CO<sub>2</sub> pipeline infrastructure; An analysis of global challenges and opportunities; Final report for IEA Greenhouse Gas Programme, 27/04/2010. <http://www.ccsassociation.org/docs/2010/IEA%20Pipeline%20final%20report%20270410.pdf> (accessed May 10, 2018).

(75) 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*, 208–217.

(76) 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.

(77) Farris, C. B. Unusual Design Factors for Supercritical CO<sub>2</sub> Pipelines. *Energy Prog.* **1983**, *3* (3), 150–158.

(78) Mohitpour, M.; Jenkins, A.; Nahas, G. A generalized overview of requirements for the design, construction, and operation of new pipelines for CO<sub>2</sub> sequestration. *J. Pipeline Eng.* **2008**, *7* (4), 237–251.

(79) Witkowski, A.; Rusin, A.; Majkut, M.; Rulik, S.; Stolecka, K. Comprehensive analysis of pipeline transportation systems for CO<sub>2</sub> sequestration. Thermodynamics and safety problems. *Energy Convers. Manage.* **2013**, *76*, 665–673.





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

Full Length Article

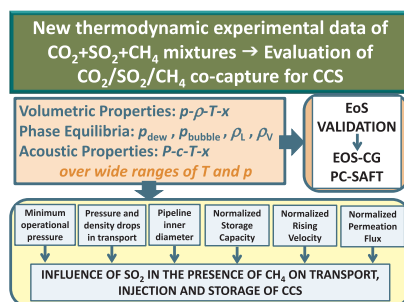
# Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub> for CCS



Beatriz Gimeno, Sara Martínez-Casasnovas, Inmaculada Velasco, Sofía T. Blanco\*, Javier Fernández

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Keywords:

CO<sub>2</sub>  
SO<sub>2</sub>  
CH<sub>4</sub>  
Density  
Speed of sound  
VLE  
Equation of state  
CCS  
Saline aquifer storage

## ABSTRACT

In this work, density, vapor-liquid equilibrium and speed of sound measurements of the mixtures [CO<sub>2</sub> + 4.72 mol% SO<sub>2</sub> + 1.85 mol% CH<sub>4</sub>] and [CO<sub>2</sub> + 0.09 mol% SO<sub>2</sub> + 1.54 mol% CH<sub>4</sub>] were performed over the temperature range 263–373 K and at pressures of up to 30 MPa for density and up to 190 MPa for speed of sound. For the speed of sound measurements, the mixtures were doped with  $\cong 0.8$  mol% CH<sub>3</sub>OH. We compared our results to the values calculated using an extended version of the equation of state for combustion gases (EOS-CG) that includes binary models for the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> subsystems, and a perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state, validating both equations in this way. From our experimental results, we evaluated the impact of the simultaneous presence of SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as impurities in anthropogenic CO<sub>2</sub> on selected parameters for carbon capture and storage technology. With the understanding that chemical effects have not been considered, we concluded that the presence of 4.72 mol% SO<sub>2</sub> compensates for the negative effect of 1.85 mol% CH<sub>4</sub> on most of the studied parameters, resulting in a favorable fluid for carbon capture and storage, contrary to the mixture with 0.09 mol% SO<sub>2</sub> and 1.54 mol% CH<sub>4</sub>.

## 1. Introduction

Fossil fuel combustion in the power generation sector is a major source of anthropogenic CO<sub>2</sub>, and significant amounts of this fluid are

produced as well in oil and gas processing [1]. Global CO<sub>2</sub> emissions are expected to rise by more than 2% in 2018 [2]. To reach the Paris 2 °C scenario, approximately 4 Gt of CO<sub>2</sub> per year must be captured and stored by 2040, which is 100 times more than the current annual

\* Corresponding author.

E-mail address: [sblanco@unizar.es](mailto:sblanco@unizar.es) (S.T. Blanco).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115800>

Received 27 February 2019; Received in revised form 3 July 2019; Accepted 9 July 2019

Available online 18 July 2019

0016-2361/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Nomenclature**

$a_i$	Coefficients in polynomials fitted to the speed of sound values.
$A_{ij}$	Binary interaction parameter for viscosity calculations.
$A_{ijk}$	Ternary interaction parameter for viscosity calculations.
$c$	Speed of sound.
CCS	Carbon Capture and Storage.
$d$	Distance traveled by the stream along a pipeline.
$D$	Inner diameter of the pipeline.
$M/M_0$	Normalized storage capacity of a reservoir.
$\dot{M}/\dot{M}_0$	Normalized permeation flux of the plume in a reservoir.
$\overline{MRD}_X$	Mean relative deviation for property $X$ .
$\overline{MRD}_X$	Global average values of the mean relative deviation for a property $X$ .

$p$	Pressure
$p^\#$	Reference pressure in polynomials fitted to the speed of sound values.
$p_{bubble}$	Bubble pressure.
$p_{dew}$	Dew pressure.
$p_{sat}$	Saturation pressure.
$T$	Temperature.
$u(X)$	Combined uncertainty for property $X$ .
$v/v_0$	Normalized rising velocity of the plume in saline aquifers.
VLE	Vapor-liquid equilibrium.
$x$	Mole fraction.
$\eta$	Viscosity.
$\rho$	Density.

storage capacity [3]. Thus, anthropogenic CO<sub>2</sub> should be captured at emitting facilities, conditioned and transported for disposal in adequate geological reservoirs –carbon capture and storage (CCS)– or utilization in industrial or CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery (CO<sub>2</sub>-EOR) projects [4].

CO<sub>2</sub> capture technologies aim to produce CO<sub>2</sub> that is as pure as possible, but in practice, the CO<sub>2</sub> obtained will contain a few percent of impurities/contaminants. The cleaner the CO<sub>2</sub> obtained, the lower the efficiency of the capture process will be [5].

CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are components of CCS and CO<sub>2</sub>-EOR [6,7]. SO<sub>2</sub> is a very toxic impurity coming mainly from the burning of sulfur-containing fuels; recent studies have indicated that it benefits some aspects of operation at CCS facilities, and CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture has been proposed [8–12]. CH<sub>4</sub>, coming for instance from coal gasification processes, is one of the most powerful greenhouse gases; its comparative impact is more than 25 times greater than that of the same mass of CO<sub>2</sub> over a 100-year period [13]. We consider in this work the possibility of mixing and joint management of emissions from different sources, what could lead to the simultaneous presence of both impurities in the CCS or EOR facilities. The thermodynamic and hydraulic study carried out in this work helps to decide if CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> cotransport, coinjection and costorage in presence of CH<sub>4</sub> is appropriate, thus avoiding CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions into the atmosphere and reducing purification costs. To our knowledge, thermodynamic data of multicomponent mixtures containing CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> under conditions relevant to these technologies are missing from the literature. These data are needed to be able to select and validate the models that allow calculation of a fluid's physical properties to carry out the design and operation of such processes.

Thus, the first aim of the present study was the experimental determination of new and accurate pressure-density-temperature,  $p\rho T$ ; vapor-liquid equilibrium, VLE; and pressure-speed of sound-temperature,  $p c T$ , data for two CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> mixtures: the “co-capture” mixture contained impurity concentrations corresponding to different emissions from some energy processes without further purification [10], and the “emissions” mixture contained SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations which were equivalent to the total releases of SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from the European Union (EU), calculated using the data for the total

emissions in the EU of the gases inventoried in Ref. [14]. The working temperature varied from 263 to 373 K, and the pressure was up to 30 MPa for the density measurements and up to 190 MPa for the speed of sound measurements. For the speed of sound measurements, the mixtures were doped with  $\cong 0.8$  mol% CH<sub>3</sub>OH, given their opacity to sound at 5 MHz (which is our working frequency) in most of the studied ranges of conditions (see Section 3.1) [8,9,15]. Despite the doping, the apparatus did not provide proper signals in the low-pressure range. As low-pressure values are important for CCS and CO<sub>2</sub>-EOR, experimental  $p c T$  data were used to obtain extrapolated  $c$  values at lower pressures. These data are necessary, along with density information, to calculate other thermodynamic properties, such as the heat capacity at constant pressure and the Joule-Thomson coefficient of the mixtures, which are used to determine the thermal behavior of the fluid during depressurization, either operational or accidental.

The experimental conditions in this work extend those of CCS and CO<sub>2</sub>-EOR because the second aim of this work was to evaluate two equations of state, EoSs, as predictive models: an extended EoS for combustion gases (a recent and unpublished version of the original EOS-CG [16]), as implemented in the available TREND 3.0 software [17] and a perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) EoS [18]. For this purpose, we compared our experimental data with those provided by these EoSs. Binary mixture data are needed to adjust the parameters of these models. Thus, the authors carried out [8,9,15,19–21] an experimental study of the volumetric, VLE, and acoustic behaviors of CO<sub>2</sub>-rich binary systems with SO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> at pressures and temperatures corresponding to the gas, liquid and supercritical states.

The third aim of the present work was to study the impact of the simultaneous presence of SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as impurities in CO<sub>2</sub> transport, injection and storage with different concentrations and to evaluate the feasibility of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture in presence of CH<sub>4</sub>, which reduces conditioning costs and helps avoid the SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions into the atmosphere. For this purpose, we calculated several technical-operational CCS parameters for transport, injection and storage and discussed the behaviors of the studied mixtures in relation to these parameters, compared with the behaviors of pure CO<sub>2</sub> and of the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> and

**Table 1**  
Conditions of the reservoirs studied.

Reservoir	$p$ /MPa	$T$ /K	Depth/m	Salinity/mg·l <sup>-1</sup>	$\rho_{br}$ /kg·m <sup>-3</sup>	References
Sleipner	10.3	317	1000	3500	1017	[22,23]
Nagaoka	11.9	319	1100	7113	999	[22,23]
Frio	15.2	329	1546	92,633	1048	[22,23]
Nisku Fm. #1	17.4	329	2050	136,800	1076	[23,24]
Deadwood Fm. #2	23.6	338	2560	31,050	1009	[23,25]
Basal Cambrian Fm.	27.0	348	2734	248,000	1137	[23,24]
Snøhvit	29.0	373	2600		1090	[26–28]

CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> mixtures containing the same amounts of impurities [8,9,15,20,21]. Moreover, we used the experimental data of the ternary mixtures prepared in this work and of binary mixtures [8,9,15,20,21] to evaluate how seven selected reservoirs [22–28] (Table 1) would be affected by the presence of the studied impurities in the injected fluid. Our study is based on thermodynamic and hydraulic factors. Other factors, such as the chemical effects of the impurities, which have not been considered, must also be taken into account to draw global conclusions about both the fluid quality requirements for the safe design and operation of CCS facilities and the feasibility of CO<sub>2</sub>/impurity co-capture.

To the best of our knowledge, the CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> system has never been investigated, and the main goal of this work is to experimentally study the volumetric, VLE and acoustic behavior of this system under conditions relevant to different technologies, mainly CCS. Moreover, the discussion of these data in terms of the evaluation of two EoSs with wide applicability and the impact of the simultaneous presence of SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> transport, injection and storage will help to achieve the expected deployment of the technologies to reduce CO<sub>2</sub> emissions and thus to mitigate climate change.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (mole fractions > 0.99998, 0.9990 and 0.99995, respectively) were purchased from Air Liquide and used as received. CH<sub>3</sub>OH (biotech grade, mole fraction 0.9993) from Sigma Aldrich was degassed immediately before use.

### 2.2. Apparatus and methods

Given the hazard of the investigated gases –SO<sub>2</sub> is a toxic gas, and CH<sub>4</sub> is a combustible gas– and the high pressure used in this work, safety measures were incorporated into the experimental installations used, including hoods and polycarbonate transparent barriers around the experimental facilities and safety equipment, such as portable self-contained breathing apparatuses and leak detectors.

Table 2 presents the values of the mole fraction composition,  $x_i$ , and its combined standard uncertainty,  $u(x_i)$ , for the mixtures studied in this work. The mixtures were prepared gravimetrically, and the components were introduced in the order of increasing volatility in a variable-volume cell (maximum volume of 0.51 L and maximum working pressure of 30 MPa). The procedures for preparing the mixtures and transferring them to the experimental installations are described in Ref. [9]. CH<sub>3</sub>OH (used as a dopant for  $c$  measurements) was degassed once inside the cell via 3 h of intermittent vacuuming with agitation.

The combined standard uncertainty values for the experimental data obtained in this work are calculated according to the “Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)” [29] suggested by the National Institute of Standards and Technology (NIST).

The  $u(x_i)$  of each component in the mixtures was estimated from

[30]:

$$u(x_i) = \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^N n_j} \right] \sqrt{(1 - 2x_i)u(n_i)^2 + x_i^2 \sum_{j=1}^N u(n_j)^2} \quad (1)$$

where  $n_i$  is the number of moles of component  $i$  added to the mixture based on the change in the mass of the system. The masses were determined by successive weighing in a comparator balance from Sartorius, model CCE 2004, with a repeatability better than 0.0002 g. The standard uncertainty in the calculated number of moles,  $u(n_i)$ , of each substance was estimated based on the standard uncertainty of the individual mass measurements and on the estimated uncertainty due to the presence of impurities in the pure gases used.

The experimental installation and procedure used to obtain the  $ppT$  data were detailed in previous publications [9,19,31]. The main component of the installation is an Anton Paar DMA HPM vibrating-tube densimeter connected to an MPDS V3 evaluation unit. The fluid flow of 0.005 MPa s<sup>-1</sup> used during the  $ppT$  isotherm determination ensures quasistatic experiments and measurements at thermodynamic quasiequilibrium, as indicated by the designers of the apparatus [32]. The device operates at temperatures from 263 K to 423 K and at pressures of up to 70 MPa. The temperature was measured using two 100 Ω platinum probes, which were calibrated before the experimental measurements in this work by the Centro Español de Metrología, CEM [33]. The estimated standard uncertainty in temperature,  $u(T)$ , was 0.006 K. The stability of temperature during the measurement of a  $ppT_{x_{CO_2}}$  isotherm was better than  $\pm 0.04$  K. The pressure was determined using two pressure transducers (GE Infrastructure model PTX 611), which were calibrated in our laboratories using a Wika CPH 6000 calibrator, with an accuracy of 0.025% over the whole scale. The obtained combined standard uncertainty in pressure,  $u(p)$ , was 0.0020 MPa for  $p < 6$  MPa and 0.024 MPa for  $6 \text{ MPa} \leq p \leq 70 \text{ MPa}$  [34]. The vibrating tube was calibrated with pure CO<sub>2</sub> at temperatures from 263.15 to 373.15 K and pressures of up to 70 MPa, with results similar to those obtained during the start-up of the installation [31]. The procedure to calculate the combined standard uncertainty in density,  $u(\rho)$ , for the studied mixtures is the same as that described in Ref. [10]. The values of  $u(\rho)$  are included in the Supplementary Material, SM, Tables S1 and S2, and range from 0.22 to 0.40 kg/m<sup>3</sup>.

The VLE limits, dew pressure and bubble pressure,  $p_{\text{dew}}$  and  $p_{\text{bubble}}$ , respectively; the densities of the vapor,  $\rho_V$ , and liquid,  $\rho_L$ , phases in the VLE; and their combined standard uncertainties included in Table S3 were determined from the quasicontinuous  $ppT$  data using the tangents method proposed by the designers of the experimental setup [9,32]. The combined uncertainty values of the VLE data range from 0.0025 to 0.044 MPa for pressure and from 0.48 to 1.9 kg/m<sup>3</sup> for density.

The speed of sound measurements were performed using a previously described 5 MHz pulsed ultrasonic system [15]. The apparatus operates from 253 K to 473 K, with  $u(T)$ =0.015 K. The maximum achievable pressure is 200 MPa, and the  $u(p)$  is 0.02 Mpa. The mixtures were doped with  $\approx 0.8$  mol% CH<sub>3</sub>OH to obtain proper signals at lower pressures [15]. The combined standard uncertainty of the experimental  $c$  values,  $u(c)$ , was calculated using the following equation [15,35]

**Table 2**  
Mole fraction composition,  $x_i$ , and its combined standard uncertainty,  $u(x_i)$ , for the mixtures studied in this work.

Component	“Co-capture” mixtures				“Emissions” mixtures			
	$\rho$ measurements Mixture 1		$c$ measurements Mixture 2		$\rho$ measurements Mixture 3		$c$ measurements Mixture 4	
	$x_i$	$u(x_i)$	$x_i$	$u(x_i)$	$x_i$	$u(x_i)$	$x_i$	$u(x_i)$
CO <sub>2</sub>	0.9343	0.0003	0.9272	0.0005	0.9837	0.0003	0.9763	0.0005
SO <sub>2</sub>	0.0472	0.0002	0.0467	0.0003	0.0009	0.0002	0.0008	0.0003
CH <sub>4</sub>	0.0185	0.0002	0.0182	0.0002	0.0154	0.0002	0.0153	0.0002
CH <sub>3</sub> OH			0.0079	0.0004			0.0076	0.0003

$$(u(c))^2 = [(\partial c/\partial T)_{p,x}u_T]^2 + [(\partial c/\partial p)_{T,x}u_p]^2 + [(\partial c/\partial x)_{p,T}u_x]^2 + (u^*(c))^2 \quad (2)$$

where  $u^*(c)$  is the standard repeatability uncertainty, which depends on the studied system. To determine  $u^*(c)$  for the  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  system, two mixtures with co-capture compositions were prepared (values of  $x_i$  and  $u(x_i)$  are provided in Table S4). For each mixture, at least two isotherms were determined at each of the temperatures (263, 293 and 313 K) at an overall range of pressures from 15.20 to 191.12 MPa (Table S5). The value determined for  $u^*(c)$  was  $7.4 \times 10^{-4} \cdot c$ , and the overall combined standard uncertainty of  $c$  was  $u(c) = 7.4 \times 10^{-4} \cdot c$ . These values lie within the range of standard uncertainties published for liquid mixtures and mixtures of compressed gases using a similar apparatus [15].

### 3. Results and discussion

In this section, we present the experimental and calculated results obtained in this work (3.1), and we discuss the predictive capability of the extended EOS-CG and PC-SAFT EoSs to reproduce them (3.2) and the influence of  $\text{SO}_2$  in the presence of  $\text{CH}_4$  on several transport, storage and injection parameters (3.3). Moreover, the effect of  $\text{SO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in the injected fluid under real  $T$  and  $p$  conditions corresponding to seven selected saline aquifers (Table 1) is also discussed (Section 3.3.2).

#### 3.1. Results

We measured 8  $p$ - $T$  isotherms per mixture for Mixtures 1 and 3, as shown in Table 2. The density measurements were performed at nominal temperatures of  $T = 263.15, 273.15, 293.15, 304.21$  and  $313.15$  K at pressures of up to 20 MPa and at nominal temperatures of  $T = 333.15, 353.15$  and  $373.15$  K at pressures of up to 30 MPa (Figs. 1 and S1). The total number of points was  $\cong 19,000$ , and these data are available in Table S1. A smaller number of points is presented in Table S2 to facilitate their further use. The  $T$  and  $p$  ranges were chosen considering the operating conditions during transport by the pipeline [36–39], injection and storage, including the conditions in most geological storage sites [7,22,40,41]. Mixture 1 (co-capture) has greater  $x_{\text{SO}_2}$  and  $x_{\text{CH}_4}$  values than Mixture 3 (emissions).  $\text{SO}_2$  is a “condensable” impurity, and its presence in the mixtures results in an increase in density compared to that of pure  $\text{CO}_2$  [8,9,42]. Conversely,  $\text{CH}_4$  is a “noncondensable” impurity, which leads to density decreases [20,21,42]. Fig. S2 shows that the density of Mixture 1 is greater than that of pure  $\text{CO}_2$ ,  $\rho_0$ , which in turn is greater than the density of Mixture 3 at a given  $T$  and  $p$ . Therefore, the effect of  $\text{CH}_4$  on the density is counteracted by the presence of  $\text{SO}_2$  in the co-capture mixture but not

in the emissions mixture. The  $\rho$  values obtained for each mixture increase as the pressure increases and the temperature decreases. We did not find any density data for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  system in the literature.

From the experimental data, we obtained  $p_{\text{dew}}$ ,  $p_{\text{bubble}}$ ,  $\rho_V$ , and  $\rho_L$  values for Mixture 1 at 263.13, 273.16, 293.15 and 304.21 K and for Mixture 3 at 263.16, 273.15 and 293.15 K. The results are listed in Table S3 and presented in Fig. 2. The remaining isotherms were supercritical with continuous lines and a slope that reaches a maximum at the critical conditions of the mixture and diminishes as the temperature increases. No VLE data on this system were found in the literature.

In a previous work [15], we determined that mixtures with greater than 90 mol%  $\text{CO}_2$  did not show proper sound signals at 5 MHz, and to obtain proper signals the mixtures were doped with  $\text{CH}_3\text{OH}$ . We studied the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixture with  $x_{\text{SO}_2} = 0.1032$  over the same  $T$  and  $p$  ranges used in this work and we showed that the difference in  $c$  between the mixture doped with 0.8 mol%  $\text{CH}_3\text{OH}$  and the undoped mixture was small in the experimental results (0.17% on average) and was negligible in the modeling results. Afterwards, we used this method for the experimental acoustic investigation of the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  system over wide ranges of composition,  $T$  and  $p$  [8,9]. In relation to the opacity,  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  mixtures showed an analogous behavior, and they were doped as well. To evaluate the effect of  $\text{CH}_3\text{OH}$  used as a dopant we selected the co-capture mixture, given that a higher concentration of  $\text{SO}_2$  provides better sound signals in wider ranges of pressure at each temperature [8,9,15]. The procedure was the same as in Ref. [15]. We prepared two  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  mixtures with co-capture compositions and two other mixtures with co-capture compositions doped with 0.79 mol%  $\text{CH}_3\text{OH}$  (values for  $x_i$  and  $u(x_i)$  are provided in Table S4). The value of  $c$  was measured in both types of mixtures at 263, 293 and 313 K and over a range of pressures from 84.91 to 190.29 MPa (undoped) and from 15.20 to 191.12 MPa (doped), with each isotherm determined at least twice (Table S5). Comparison of the results for both types of mixtures in the common pressure ranges permitted us to quantify the effect of  $\text{CH}_3\text{OH}$  on the experimental values of  $c$ . The overall mean relative deviation,  $\overline{MRD}_c$ , was only 0.13%, which is lower than the value obtained in the study on  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  [15].

We determined 8  $p$ - $c$  isotherms per mixture for Mixtures 2 (co-capture) and 4 (emissions), both  $\text{CH}_3\text{OH}$ -doped (Table 2), at the same nominal temperatures for which the density was determined and at pressures of up to 190 MPa (Table S6, Figs. 1 and S3). A polynomial model was fitted to the experimental values of  $c$  for each composition and  $T$  [15]:

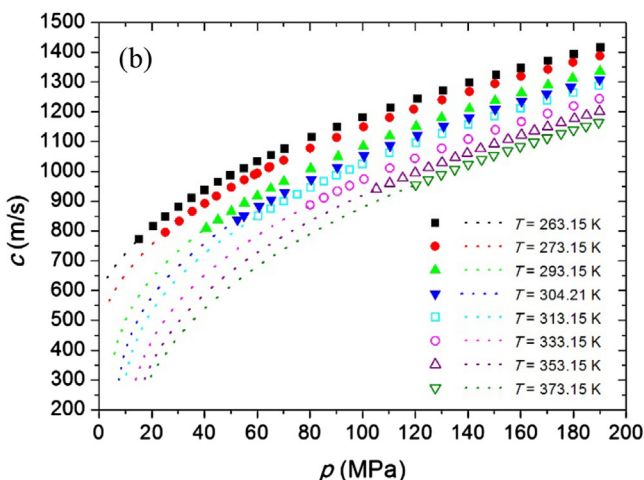
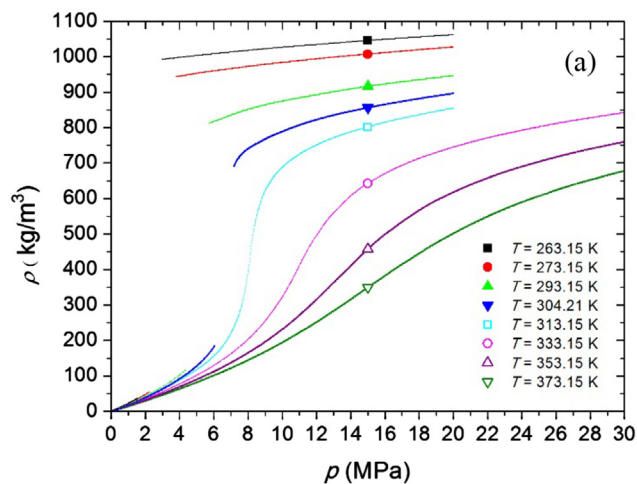


Fig. 1. Experimental densities,  $\rho$  (a), and experimental (symbol) and extrapolated (dotted line) speeds of sound,  $c$  (b), for Mixtures 1 and 2, respectively, versus pressure,  $p$ , at the nominal temperatures  $T$ .

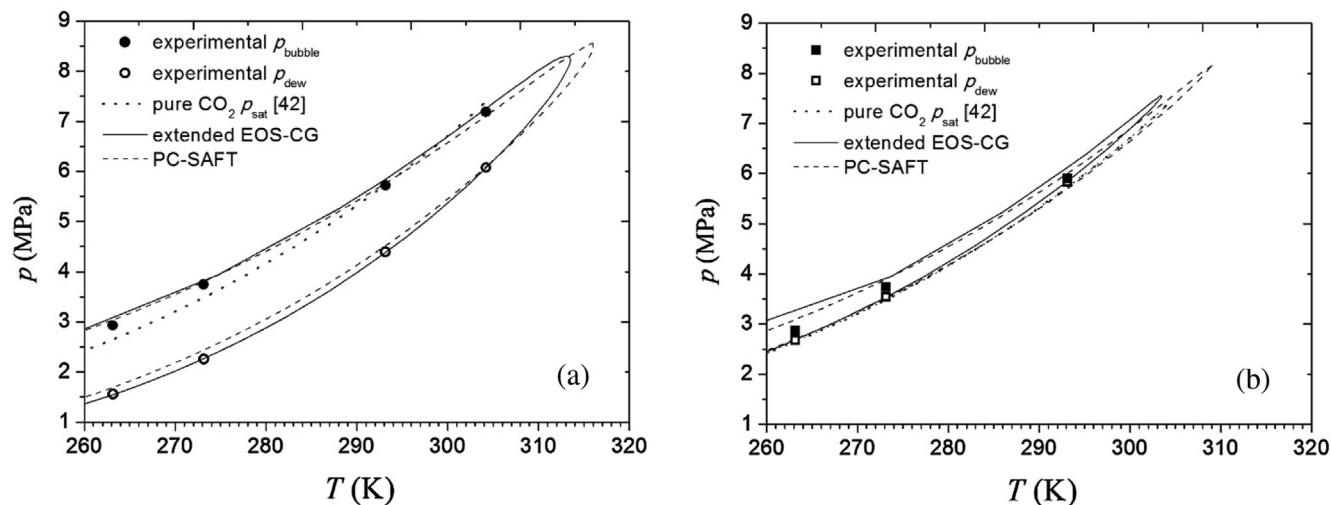


Fig. 2. VLE for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  system and for pure  $\text{CO}_2$ . Dew and bubble pressures versus temperature for Mixtures 1 (a) and 3 (b)-PC-SAFT EoS was applied with parameters from Table S11.

$$(p - p^\#) = \sum_{i=1}^3 a_i (c - c^\#)^i \quad (3)$$

where  $p^\#$  is an appropriate reference pressure for each isotherm and  $c^\#$  is the speed of sound at  $p = p^\#$ . Table S7 shows the coefficients for Eq. (3), the values of  $p^\#$ , and the mean relative deviations,  $\overline{MRD}_c(\%)$ , between the experimental and fitted values.  $\overline{MRD}_c$  was 0.007%, which is lower than  $u(c)$  for the experimental data. The values of  $c$  were extrapolated to the low-pressure region where, in spite of the doping, no sound signal was obtained but where values of this property are important for CCS and  $\text{CO}_2$ -EOR technologies. For this purpose, polynomial (3) and the coefficients from Table S7 were used, and the extrapolated values are reported in Table S8. These data were validated with the extended EOS-CG, as explained in the next section.

The variation in  $c$  in the mixtures with composition,  $T$  and  $p$  was similar to that observed for density. We did not find any data in the literature on the speed of sound in  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  systems.

### 3.2. Comparison of experimental and modeling data

CCS technology involves a wide range of fluid conditions that require the use of a predictive tool, such as an EoS, to calculate the necessary properties [7,43–45]. The original EOS-CG mixture model [16], based on the GERG EoS [46], is an EoS mainly developed for application to humid gases, combustion gases and  $\text{CO}_2$ -rich mixtures of interest for CCS. The original EOS-CG does not include  $\text{SO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . In this work, we use both an unpublished extended EOS-CG, which includes the binary models for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  subsystems, and the PC-SAFT EoS [18]. We evaluated these EoSs by comparing the values obtained from them with our experimental data. The differences are given as the mean relative deviation,  $\overline{MRD}_X$ . The  $\text{CH}_3\text{OH}$ -doped mixtures used for  $c$  measurements were modeled as pseudoternary  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_4$  mixtures, with the mole fractions of  $\text{CH}_3\text{OH}$  added to those of  $\text{CO}_2$ .

The extended EOS-CG was applied as implemented in available

TREND 3.0 software (Thermodynamic Reference & Engineering Data) [17]. An extended version of EOS-CG that covers additional minor components is programmed in this software. The binary models for the  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  subsystems were developed at Ruhr University Bochum and are currently unpublished. For the  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{CH}_4$  pure fluids, the model uses the Span and Wagner EoS [42], the Gao et al. EoS [47] and the Setzmann and Wagner EoS [48], respectively. The  $\overline{MRD}_X$  values for the ternary mixtures are shown in Tables S9 and S10. With respect to  $\rho$  (Table S9 and Fig. S4), the  $\overline{MRD}_\rho$  values did not show a clear trend with composition, but they increased at temperatures near the critical temperatures of the mixtures. Regarding the VLE (Table S10 and Fig. 2), the deviations did not show clear trends, except for  $p_{\text{bubble}}$ , which is much better reproduced for Mixture 1 (co-capture) than for Mixture 3 (emissions). Finally, for  $c$  (Table S9, Fig. S5), we did not find remarkable trends with composition, but the values decreased with increasing  $T$  in the emissions mixture. For the extrapolated values (Table S9), the deviations are higher for Mixture 3 than for Mixture 1, except at 263 and 313 K. This comparison served to validate the extrapolated data.

The calculations with the PC-SAFT EoS were performed using VLXE software [49]. The methodology was described previously [15]. The pure compound parameters; the binary interaction parameters,  $k_{ij}$ ; and the  $\Delta v_c$  values are listed in Table S11. The  $\text{CO}_2$ - $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$   $k_{ij}$  values are equal to those used in previous works [8,9,15,20]. We set  $\text{SO}_2$ - $\text{CH}_4$   $k_{ij}$  to zero because a binary interaction parameter obtained from fitting our experimental data did not significantly modify the results. The comparison between the calculated and experimental values determined in this work is shown in Tables S9 and S10 and Figs. 2, S4 and S5. The  $\overline{MRD}_\rho$  values near the critical temperature,  $T_c$ , and at supercritical  $T$  values were higher than those at subcritical  $T$  values, resulting in higher deviations than those for EOS-CG at all isotherms. There was no clear trend with the composition. Regarding the VLE, the deviations in the predictions of  $\rho_V$  and  $\rho_L$  did not show trends with composition, but the highest deviations in  $p_{\text{dew}}$  and  $p_{\text{bubble}}$  were obtained for the co-capture mixture and the emissions mixture, respectively. Relative to the experimental results,  $\overline{MRD}_c$  decreased with

Table 3

Global average values,  $\overline{MRD}_X$ , of the mean relative deviations. Subscripts exp and ext mean experimental and extrapolated, respectively.

EoS	$\overline{MRD}_p$ (%)	$\overline{MRD}_{c,\text{exp}}$ (%)	$\overline{MRD}_{c,\text{ext}}$ (%)	$\overline{MRD}_{p_{\text{dew}}}$ (%)	$\overline{MRD}_{p_{\text{bubble}}}$ (%)	$\overline{MRD}_{\rho_V}$ (%)	$\overline{MRD}_{\rho_L}$ (%)
Extended EOS-CG	0.46	0.32	0.42	0.22	3.16	0.58	0.16
PC-SAFT	1.82	4.48	3.22	3.32	2.95	5.14	1.27

increasing  $T$  and was slightly higher for Mixture 3 than for Mixture 1. For the extrapolated results, the lowest values of  $MRD_c$  were found at 263 K and 273 K for the two mixtures.

In addition, we evaluated the predictive capability of PC-SAFT using different parameters found in the literature [50–52] by comparing the predicted data with our experimental data, and the  $MRD_X$  values obtained are listed in Table S12. From these results, the overall conclusion is that PC-SAFT, with the parameters from the first two rows of Table S12, better reproduces our experimental values than PC-SAFT with the rest of the parameters found in the literature [51,52].

Table 3 collects the global average values,  $MRD_X$ , of the mean relative deviations obtained for each property with both EoSs.

### 3.3. Influence of $SO_2$ in the presence of $CH_4$ on transport, injection and storage of CCS technology

The presence of impurities in anthropogenic  $CO_2$  greatly affects the volumetric, VLE and acoustic properties, as demonstrated in Section 3.1. In this section, several technical parameters related to transport, injection and storage in CCS technology will be discussed to quantify the effect of both the presence and the concentrations of  $SO_2$  and  $CH_4$  in the managed fluid. For this purpose, the technical parameters for  $CO_2 + SO_2 + CH_4$  Mixtures 1 (co-capture) and 3 (emissions) were compared with those calculated for pure  $CO_2$  [42] and those for both binary mixtures,  $CO_2 + SO_2$  and  $CO_2 + CH_4$ , with similar contents of  $SO_2$  and  $CH_4$  as the ternary mixtures, taken from Ref. [8,9,20,21].

The transport parameters were the minimum operational pressure,  $p_{min}$ ; the pressure and density profiles along the pipeline,  $p(d)$ , where  $d$  is the distance; and the inner diameter of the pipeline,  $D$ , and were calculated at temperatures from 263 to 304 K. Regarding injection and storage, normalized parameters,  $X/X_0$ , were evaluated, where  $X$  is the value corresponding to the mixtures and  $X_0$  corresponds to pure  $CO_2$ . The parameters were the storage capacity,  $M$ ; the rising velocity of the plume inside deep saline aquifers,  $v$ ; and the permeation flux,  $\dot{M}$  and were evaluated at temperatures from 313 to 373 and pressures  $p \geq 7$  MPa. All of the above parameters and other required values, such as the Reynolds number, friction factor, pressure drop per meter and normalized floatability in saline aquifers, were calculated using the recommended equations [21,53,54], as shown in Table S13. In these equations, the values for  $\rho$  were those from Table S1 for ternary mixtures and values from the literature [8,9,20,21] for binary mixtures;  $\rho_0$  data were taken from the literature [42]. The brine densities,  $\rho_{Br}$ , of the saline aquifers in Table 1 were estimated as in Ref. [9] using the salinity, temperature and pressure inside the reservoir.

The viscosity values for pure  $CO_2$ ,  $\eta_0$ , were calculated using REFPROP 9.1 software [55]. We did not find experimental viscosity data,  $\eta$ , in the literature for the binary and ternary mixtures used in this work, so we used calculated values for the binary mixtures using an improved extended corresponding states method to estimate the viscosity [56], as implemented in REFPROP 9.1 [55], similar to previous works [8,9,20,21]. However, this software does not allow us to obtain  $\eta$  for ternary mixtures; thus, we calculated these values at pressures  $\geq 7$  MPa using the equation from Grunberg and Nissan [57] applied to the ternary mixture according to the formulation of Shu et al. [58]:

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n x_i x_j A_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n x_i x_j x_k A_{ijk} \quad (4)$$

where  $\eta$  is the viscosity ( $\mu Pa \cdot s$ ) of Mixture 1 or 3;  $\eta_i$  is the viscosity ( $\mu Pa \cdot s$ ) of the pure components;  $x_i$ ,  $x_j$  and  $x_k$  are the mole fractions of the  $i$ ,  $j$  and  $k$  components, respectively;  $A_{ij}$  is a binary interaction parameter;  $A_{ijk}$  is a ternary interaction parameter; and  $n$  is the number of components in the mixture. The Grunberg and Nissan equation is widely used in the literature for water-free liquid mixtures [59].  $A_{ij}$  for the  $SO_2$ - $CH_4$  interaction and  $A_{ijk}$  were set to zero because of the small mole fractions of these compounds in the ternary mixtures. The values

of  $A_{ij}$  for  $CO_2$ - $SO_2$  and  $CO_2$ - $CH_4$  binary interactions at each temperature were adjusted from the viscosity data of the corresponding binary mixtures obtained from REFPROP 9.1 [55] and are shown in Table S14 together with the mean relative deviations,  $MRD_\eta$ (%), between the REFPROP 9.1 [55] values and those obtained from Eq. (4).

#### 3.3.1. Influence of $SO_2$ in the presence of $CH_4$ on transport

**3.3.1.1. Minimum operational pressure,  $p_{min}$ .** The managed fluid must be transported in a dense or supercritical phase, given that biphasic flow reduces the efficiency of the transport and can damage the facilities by cavitation and turbulence [39]. Therefore, the minimum operational pressure is determined by the fluid  $p_{bubble}$  (plus a margin for safety). The presence of a condensable impurity such as  $SO_2$  decreases the  $p_{bubble}$  value of the mixture with respect to the saturation pressure,  $p_{sat}$ , of pure  $CO_2$  at each  $T$ , while in the presence of a noncondensable impurity, such as  $CH_4$ , the  $p_{bubble}$  value increases (Table S15). These opposite effects compete in the studied ternary Mixtures 1 (co-capture) and 3 (emissions). As a result, the  $p_{bubble}$  values of Mixture 3 at all studied subcritical temperatures and those of Mixture 1 at 263.15 and 273.15 K were higher than the respective pure  $CO_2$   $p_{sat}$  values. For Mixture 1,  $p_{bubble}$  is equal to  $p_{sat}$  of  $CO_2$  at 293.15, and at 304.21 K (pure  $CO_2$   $T_c$ ) [56],  $p_{bubble}$  is lower than the critical pressure,  $p_c$ , for the pure fluid, which is 7.383 MPa [60] (Table S15). A higher  $p_{bubble}$  value has a negative effect on transport since it requires the use of higher minimum operational pressures; however, lower  $p_{bubble}$  values are favorable.

**3.3.1.2. Pressure and density drops along the pipeline and pipeline inner diameter,  $D$ .** Fig. S6 presents the pressure and density profiles along the pipeline for the studied Mixtures 1 (co-capture) and 3 (emissions) compared with those of pure  $CO_2$  at all studied transport temperatures. A pipeline inner diameter of 0.508 m (20 in.), a mass flow of 317 kg/s (10 Mt/year), a roughness height of the pipeline of  $4 \times 10^{-5}$  m (0.00015 ft) and an inlet pressure of 20.00 MPa were considered. Fig. S7 shows similar representations at 293.15 K along with profiles for the binary  $CO_2 + SO_2$  (4.68 mol% or 0.69 mol%) [8] and  $CO_2 + CH_4$  (1.91 mol%) [21] mixtures. Fig. S8 shows the pipeline inner diameter,  $D$ , as a function of the mass flow,  $m$ , for the studied ternary mixtures compared with pure  $CO_2$  at several values of  $T$  and  $p$ , and Fig. S9 presents  $D$  versus  $m$  for the ternary mixtures, the binary mixtures and pure  $CO_2$  at 293.15 K and 14 MPa. Noncondensable  $CH_4$  increases the pressure and density drops, as well as the needed inner diameter for a given flow, with respect to those of pure  $CO_2$ , while condensable  $SO_2$  decreases all three values due to the influence of these impurities on the density and the viscosity of the mixture. These opposite effects compete in the ternary mixtures. For Mixture 1 (4.72 mol% of  $SO_2$  and 1.85 mol% of  $CH_4$ ), the effect of  $SO_2$  predominates, so the pressure and density decrease more slowly than for pure  $CO_2$ , and the needed inner diameter is smaller. However, for Mixture 3 (0.09 mol% of  $SO_2$  and 1.54 mol% of  $CH_4$ ), the effect of  $CH_4$  is the most important, so the pressure and density drop faster than those of pure  $CO_2$ , and the pipeline inner diameter must be larger. Hence, the co-capture mixture presents favorable properties for transport with respect to pure  $CO_2$ , while the emissions mixture is unfavorable.

#### 3.3.2. Influence of $SO_2$ in the presence of $CH_4$ on injection and storage

**3.3.2.1. Normalized storage capacity,  $M/M_0$ .** The reservoir temperature and pressure and the presence of impurities in the injected stream affect the density of the fluid and thus the amount of fluid that can be stored. When the impurity  $T_c$  is higher than the  $CO_2$   $T_c$ , as is the case for  $SO_2$ , the  $M/M_0 - p$  isotherm of the  $CO_2 + SO_2$  mixture exhibits a maximum [9,61], whereas if the impurities are noncondensable gases, such as  $CH_4$ , a minimum appears in the isotherm [19,21]. The  $M/M_0 - p$  isotherms for the co-capture mixture in Fig. S10 show maxima, with values that decrease and positions that shift to higher pressures with increasing temperature. However, the isotherms for the emissions mixture show minima with increasing values and positions that shift

to higher pressures when  $T$  increases. Thus,  $\text{SO}_2$  compensates for the  $\text{CH}_4$  effect in the co-capture mixture, although values of  $M/\dot{M}_0 > 1$  are obtained only at 313.15 K and 7 MPa  $< p < 10$  MPa and at 333.15 K and 9 MPa  $< p < 14$  MPa. However, the  $\text{SO}_2$  concentration in the emissions mixture does not completely compensate for the negative effect of  $\text{CH}_4$ ; thus, the values of this parameter are lower than 1 along the whole range of studied conditions. At high pressures, the influences of  $T$  and  $p$  diminish, and the emissions composition leads to higher values of  $M$  in comparison to the co-capture composition.

In terms of the quantity of the stored fluid in the seven actual reservoirs shown in Table 1, the presence of 1.91 mol%  $\text{CH}_4$  leads to reductions between 3 and 6% (Fig. 3). These reductions can be overcome by coinjecting 4.72 mol%  $\text{SO}_2$  (co-capture mixture) in Sleipner (1000 m depth) but not in the other reservoirs. It can also be observed that the co-capture mixture is the least favorable for storage in the three deeper sites.

**3.3.2.2. Normalized rising velocity in saline aquifers,  $v/v_0$ .**  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  mixtures with  $x_{\text{SO}_2}$  values similar to those for Mixtures 1 and 3 result in minima in the  $v/v_0 - p$  isotherms and values of  $v/v_0 < 1$  over the studied  $T$  and  $p$  ranges [9], while  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  mixtures with 1.91 mol%  $\text{CH}_4$  lead to maxima and values of  $v/v_0 > 1$  [19,21]. Fig. S10 shows that 4.72 mol%  $\text{SO}_2$  overcomes the effect of 1.85 mol%  $\text{CH}_4$  in the co-capture mixture, giving minima in the  $v/v_0 - p$  isotherms and values of  $v/v_0 < 1$ , corresponding to an increasing solvent effect by favoring the  $\text{CO}_2$ -brine contact. However, 0.09 mol%  $\text{SO}_2$  is not sufficient to completely compensate for the negative effect on this parameter due to 1.54 mol%  $\text{CH}_4$  in the emissions mixture (Fig. S10).

In the reservoirs represented in Fig. 3, the presence of methane leads to values of  $v > v_0$ , except for the co-capture mixture, in which the effect of this impurity is overcome by the presence of  $\text{SO}_2$ . The presence of the studied impurities in shallow reservoirs leads to differences in  $v/v_0$  of up to 61% (Fig. 3), and these differences become less significant in deep locations.

**3.3.2.3. Normalized permeation flux,  $\dot{M}/\dot{M}_0$ .** Most values of the  $\dot{M}/\dot{M}_0 - p$  isotherms (Fig. S10) are higher, and thus better, than those of  $M/\dot{M}_0 - p$  at the same values of  $p$  and  $T$ , which means that the viscosity of Mixtures 1 and 3 favors their permeation flux under the studied conditions. Thus, Mixture 1 shows values of  $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$  at temperatures of 313.15 K and 333.15 K and pressures of 9 MPa  $\leq p \leq 17$  MPa, while Mixture 3 has values of  $\dot{M}/\dot{M}_0 > 1$  at 313.15 K and  $p > \approx 10.5$  MPa and at 333.15 K and  $p > \approx 18$  MPa;  $\dot{M}/\dot{M}_0 \approx 1$  in deeper reservoirs.

Fig. S11 shows that almost all of the systems studied in this work show better permeation flux values than those for pure  $\text{CO}_2$  when injected into the four shallower reservoirs, while none of the mixtures are favorable in the deepest reservoir, Snøhvit. In the case of Deadwood and Basal Cambrian, only the  $\text{SO}_2$ -free mixture and the emissions mixture have improved permeation flux values relative to pure  $\text{CO}_2$ .

#### 4. Conclusions

From our experimental thermodynamic study of  $\text{CO}_2 + 4.72$  mol%  $\text{SO}_2 + 1.85$  mol%  $\text{CH}_4$  (co-capture mixture) and  $\text{CO}_2 + 0.09$  mol%  $\text{SO}_2 + 1.54$  mol%  $\text{CH}_4$  (emissions mixture) we determined the influence of the simultaneous presence of a condensable compound,  $\text{SO}_2$ , and a non-condensable,  $\text{CH}_4$ , in the studied  $\text{CO}_2$ -rich mixtures within the operational ranges of technologies as CCS and  $\text{CO}_2$ -EOR. We conclude that the density decreasing effect of  $\text{CH}_4$  is counteracted by the presence of  $\text{SO}_2$  in the co-capture mixture, leading to density values higher than those of pure  $\text{CO}_2$ , but not in the emissions mixture.  $\text{CH}_4$  increases the bubble pressure above the pure  $\text{CO}_2$   $p_{\text{sat}}$  in both mixtures, despite the contrary effect of  $\text{SO}_2$ . In relation to dew limits, the  $\text{SO}_2$  (increasing) and  $\text{CH}_4$  (decreasing) effects predominate in the co-capture mixture and in the emissions mixture, respectively. The speed of sound is only slightly affected by the presence and the amount of the studied minority compounds.

An unpublished extended EOS-CG, as implemented in available TRENDS 3.0 software, and the PC-SAFT EoS were validated for the studied systems and conditions. We conclude that the extended EOS-CG reproduces our experimental data much better than the PC-SAFT with the parameters listed in Table S11. Moreover, predictions by the PC-SAFT using the parameters listed in Table S11 and those in the second row of Table S12 were better than the predictions obtained using other parameters from the literature.

We assessed the convenience of the transport, injection and storage of  $\text{CO}_2$  containing  $\text{SO}_2$  and  $\text{CH}_4$  at the concentrations used in this study, as well as the feasibility of  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  co-capture and storage in presence of  $\text{CH}_4$ . We conclude that the co-capture mixture, contrary to the emissions mixture, presents favorable properties with respect to pure  $\text{CO}_2$  in relation to the required pipeline diameter and pressure and density drops during transport. Only the co-capture mixture at 304.21 K allows a lower minimum operational pressure than that used for pure  $\text{CO}_2$ . Furthermore, only the co-capture mixture injected in Sleipner would improve the storage efficiency relative to that of pure  $\text{CO}_2$ ; however, this mixture decreases the rising velocity in all the studied reservoirs, thus improving their safety. In addition, this mixture favors

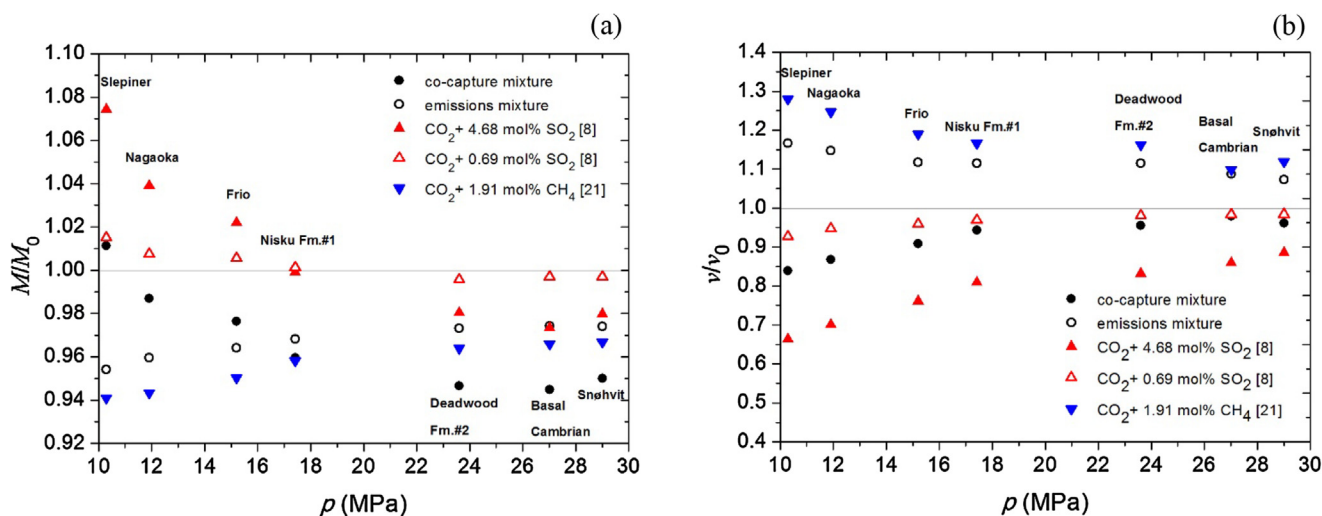


Fig. 3. Normalized storage capacity,  $M/\dot{M}_0$  (a), and normalized rising velocity in saline aquifers,  $v/v_0$  (b) for different mixtures under the reservoir conditions presented in Table 1 [22–28].

the permeation flux in the four shallower studied reservoirs.

We conclude that the effect of SO<sub>2</sub> in the co-capture mixture overcomes the negative impact of CH<sub>4</sub> in most of the studied aspects -but the chemical reactivity was not taken into consideration- even though the global conclusions must be derived from the balance of all components involved in the technologies.

## Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain [ENE2013-44336-R], the Government of Aragon and European Social Fund [T46\_17R], and the University of Zaragoza. Authors would like to thank Dr. Roland Span for making the TREND 3.0 software available and Dr. Luis Rández for assistance with computing, and they also acknowledge the use of Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115800>.

## References

- [1] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The US department of Energy's carbon sequestration program. *Int J Greenhouse Gas Control* 2008;2(1):9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1).
- [2] Global Carbon Budget Project. <http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/>; 2019 (accessed 03.07.19).
- [3] The global Status of CCS: 2018. Global CCS Institute; Melbourne, Australia. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report/download/>; 2019 (accessed 31.01.2019).
- [4] Elmabrouk SKH, Bader HE, Mahmud WM. An overview of power plant CCS and CO<sub>2</sub>-EOR projects. In: Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management. Rabat, Morocco, 2011.
- [5] Wilke FDH, Vásquez M, Wiersberg T, Naumann R, Erzinger J. On the interaction of pure and impure supercritical CO<sub>2</sub> with rock forming minerals in saline aquifers: an experimental geochemical approach. *Appl Geochem* 2012;27:1615–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.012>.
- [6] Jin L, Pekot LJ, Hawthorne SB, Salako O, Peterson KJ, Bosshart NW, et al. Evaluation of recycle gas injection on CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery and associated storage performance. *Int J Greenh Gas Con* 2018;75:151–61. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.06.001>.
- [7] Li H, Jakobsen JP, Wilhelmsen Ø, Yan J. PVTxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: review of available experimental data and theoretical models. *Appl Energy* 2011;88(11):3567–79. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.052>.
- [8] Gimeno B, Artal M, Velasco I, Fernández J, Blanco ST. Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> transport by pipeline for carbon capture and storage technology: evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Co-capture. *Energy Fuel* 2018;32:8641–57. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01666>.
- [9] Gimeno B, Artal M, Velasco I, Blanco ST, Fernández J. Influence on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: evaluation of CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> co-capture. *Appl Energy* 2017;206:172–80. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>.
- [10] Koenen M, Waldmann S, Hofstee C, Neele F. Effect of SO<sub>2</sub> co-injection on CO<sub>2</sub> storage. In: 2nd International forum on recent developments of CCS implementations. Athens, 16–17th December 2015.
- [11] Corvisier J, Bonvalot AF, Lagneau V, Chiquet SR, Sterpenich J, Pironon J. Impact of co-injected gases on CO<sub>2</sub> storage sites: geochemical modeling of experimental results. *Energy Procedia* 2013;37:3699–710. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.264>.
- [12] Anheden M, Andersson A, Bernstone C, Eriksson S, Yan J, Liljemark S, Wall C. CO<sub>2</sub> quality requirement for a system with CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. GHGT-7, Vancouver, 2004.
- [13] EPA (United States Environmental Protection Agency): Overview of Greenhouse Gases. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. (accessed 06.06.2019).
- [14] EEA (European Environment Agency). Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2016 and inventory report 2018; EEA Report 2018. <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2018> (accessed 31.01.19).
- [15] Rivas C, Gimeno B, Artal M, Blanco ST, Fernández J, Velasco I. High-pressure speed of sound in pure CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> as an impurity using methanol as a doping agent. *Int J Greenh Gas Control* 2016;54:737–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.09.014>.
- [16] Gernert J, Span R. EOS-CG: a Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. *J Chem Thermodyn* 2016;93:274–93. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.015>.
- [17] Span R, Eckermann T, Herrig S, Hielscher S, Jäger A, Thol M. (2016): TREND. Thermodynamic Reference and Engineering Data 3.0. Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum.
- [18] Gross J, Sadowwski G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind Eng Chem Res* 2001;40(4):1244–60. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [19] Blanco ST, Rivas C, Bravo R, Fernández J, Artal M, Velasco I. Discussion on the influence of CO and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> transport, injection, and storage for CCS technology. *Environ Sci Technol* 2014;48(18):10984–92. <https://doi.org/10.1021/es502306k>.
- [20] Rivas C, Blanco ST, Fernández J, Artal M, Velasco I. Influence of methane and carbon monoxide in the volumetric behaviour of the anthropogenic CO<sub>2</sub>: experimental data and modelling in the critical region. *Int J Greenh Gas Control* 2013;18:264–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.019>.
- [21] Blanco ST, Rivas C, Fernández J, Artal M, Velasco I. Influence of methane in CO<sub>2</sub> transport and storage for CCS technology. *Environ Sci Technol* 2012;46:13016–23. <https://doi.org/10.1021/es3037737>.
- [22] Michael K, Golab A, Shulakova V, Ennis-King J, Allinson G, Sharma S, et al. Geological storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers – a review of the experience from existing storage operations. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4(4):659–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.12.011>.
- [23] Long G, Chierici GL. Compressibilité et masse spécifique des eaux de gisement dans les conditions des gisements. Application a quelques problemes de “reservoir engineering”. In: Proceedings of the fifth world petroleum congress, Section II, paper 16. New York, June 1959.
- [24] Bachu S, Bennion B. Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO<sub>2</sub>-brine systems. *Environ Geol* 2008;54(8):1707–22. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0946-9>.
- [25] Bachu S. Drainage and imbibition CO<sub>2</sub>/brine relative permeability curves at in situ conditions for sandstone formations in western Canada. *Energy Proc* 2013;37:4428–36. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.001>.
- [26] Review of offshore monitoring for CCS projects; IEAGHG, Report: 2015/2, July 2015. [https://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2015-02.pdf](https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-02.pdf).
- [27] Hansen H, Eiken O, Østmo S, Johansen RI, Smith A. Monitoring CO<sub>2</sub> injection into a fluvial brine-filled sandstone formation at the Snøhvit field, Barents Sea. In: SEG San Antonio 2011 annual meeting.
- [28] Grude S, Landrø M, White JC, Torsæter O. CO<sub>2</sub> saturation and thickness predictions in the Tubåen Fm., Snøhvit field, from analytical solution and time-lapse seismic data. *Int J Greenh Gas Control* 2014;29:248–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.011>.
- [29] JCGM 100:2008. GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 2008. First edition 2008 Corrected version 2010.
- [30] Saif ZS, Ghafri A, Czubinski FF, May EF. Viscosity measurements of (CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+CO<sub>2</sub>) mixtures at temperatures between (203 and 420) K and pressures between (3 and 31) MPa. *Fuel* 2018;231:187–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.087>.
- [31] Velasco I, Rivas C, Martínez-López JF, Blanco ST, Otín S, Artal M. Accurate values of some thermodynamic properties for carbon dioxide, ethane, propane, and some binary mixtures. *J Phys Chem B* 2011;115(25):8216–30. <https://doi.org/10.1021/jp202317n>.
- [32] Bouchot C, Richon D. Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: description of the original apparatus and new data. *Ind Eng Chem Res* 1998;37(8):3295–304. <https://doi.org/10.1021/ie970804w>.
- [33] Procedimiento TH-006 para la calibración de termómetros de resistencia de platino. Área de Temperatura. Centro Español de Metrología. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Editorial/NIPO/ISBN: 165-00-006-1; 2000.
- [34] Guidelines on the Calibration of Electromechanical and Mechanical Manometers. Euramet Calibration Guide No.17. Version 3.0(04/2017).
- [35] Rivas C, Gimeno B, Bravo R, Artal M, Fernández J, Blanco ST, et al. Thermodynamic properties of a CO<sub>2</sub>-rich mixture (CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH) in conditions of interest for carbon dioxide capture and storage technology and other applications. *J Chem Thermodyn* 2016;98:272–81. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.026>.
- [36] Svenson R, Odenberger M, Johnsson F, Strömberg L. Transportation infrastructure for CCS- experiences and expected development. Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K, editors. *Greenhouse Gas Control Technologies, Vol. 2*. New York: Elsevier Ltd.; 2005. p. 2531–4.
- [37] Doctur R, Palmer A, Coleman D, Davison J, Hendricks C, Kaarstad O, Ozaki M, Austell M. Transport of CO<sub>2</sub>. In: Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L, editors. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press; 2005. p. 179–93 (accessed 31.03.2019).
- [38] Zhang ZX, Wang GX, Massarotto P, Rudolph V. Optimization of pipeline transport for CO<sub>2</sub> sequestration. *Energy Convers Manage* 2006;47:702–15. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.001>.
- [39] McCoy ST, Rubin ES. An engineering-economic model of pipeline transport of CO<sub>2</sub> with application to carbon capture and storage. *Int J Greenh Gas Control* 2008;2:219–29. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00119-3](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00119-3).
- [40] Effects of impurities on geological storage of CO<sub>2</sub>; IEAGHG, Report: 2011/04, June 2011. [http://ieaghg.org/docs/General\\_Docs/Reports/2011-04.pdf](http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2011-04.pdf).
- [41] Bachu S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. *Environ Geol* 2003;44(3):277–89. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9>.
- [42] 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):1509–96. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- [43] Wilhelmsen Ø, Skaugen G, Jørstad O, Li H. Evaluation of SPUNG and other equations of state for use in carbon capture and storage modelling. *Energy Proc* 2012;23:236–45. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.024>.
- [44] Diamantonis NI, Boulougouris GC, Tsangaris DM, El Kadi M, Saadawi H, Economou IG. Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO<sub>2</sub> transport. *Chem Eng Res Des* 2013;91(10):1793–806. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.017>.
- [45] Seevam PN, Race JM, Downie JM, Hopkins P. Transporting the next generation of CO<sub>2</sub> for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO<sub>2</sub> pipelines. In: Proceedings of IPC2008, 7th international pipeline conference, Calgary, Alberta, Canada, September 29–October 3, 2008; IPC2008-64063.
- [46] Kunz O, Klimeck R, Wagner W, Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. Technical Monograph GERG TM15 2007. VDI-Verlag GmbH; Dusseldorf (Germany); 2007.
- [47] Gao K, Wu J, Zhang P, Lemmon EW. A helmholtz energy equation of state for sulfur dioxide. *J Chem Eng Data* 2016;61(8):2859–72. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00195>.
- [48] 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):1061–151. <https://doi.org/10.1063/1.555898>.
- [49] Laursen T. VLXE ApS. Diplomvej, Denmark: Scion-DTU; 2012.
- [50] Diamantonis NI, Boulougouris GC, Mansoor E, Tsangaris DM, Economou IG. Evaluation of cubic, SAFT, and PC-SAFT equations of state for the vapor-liquid equilibrium modeling of CO<sub>2</sub> mixtures with other gases. *Ind Eng Chem Res* 2013;52:3933–42. <https://doi.org/10.1021/ie303248q>.
- [51] Gonzalez Pérez A, Coquelet C, Paricaud P, Chapoy A. Comparative study of vapour-liquid equilibrium and density modelling of mixtures related to carbon capture and storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state for industrial uses. *Fluid Phase Equilib* 2017;440:19–35. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.02.018>.
- [52] Xu X, Privat R, Jaubert J-N, Lachet V, Creton B. Phase equilibrium of CCS mixtures: equation of state modeling and Monte Carlo simulation. *J Supercrit Fluid* 2017;119:169–202. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.013>.
- [53] Vandeginste V, Piessens K. Pipeline design for a least – cost router application for CO<sub>2</sub> transport in the CO<sub>2</sub> sequestration cycle. *Int J Greenh Gas Control* 2008;2(4):571–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.02.001>.
- [54] ElementEnergy, 2010. CO<sub>2</sub> pipeline infrastructure; An analysis of global challenges and opportunities; Final report for IEA Greenhouse Gas Programme, 27/04/2010.
- [55] Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO. 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.
- [56] Klein SA, McLinden MO, Laesecke A. An improved extended corresponding states method for estimation of viscosity of pure refrigerants and mixtures. *Int J Refrig* 1997;20:208–17. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(96\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(96)00073-4).
- [57] Grunberg L, Nissan AH. Mixture law for viscosity. *Nature* 1949;164:799–800.
- [58] Shu Q, Yang B, Yang J, Qing S. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. *Fuel* 2007;86:1849–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.021>.
- [59] Li H, Wilhelmsen Ø, Lv Y, Wang W, Yan J. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> mixtures: review of experimental data and theoretical models. *Int J Greenh Gas Control* 2011;5:1119–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.07.009>.
- [60] Gil L, Otin SF, Muñoz Embid J, Gallardo A, Blanco ST, Artal M, Velasco I. Experimental setup to measure critical properties of pure and binary mixtures and their densities at different pressures and temperatures. Determination of the precision and uncertainty in the results. *J Supercrit Fluids* 2008;44:123–38. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.11.003>.
- [61] Wang J, Ryan D, Anthony EJ, Wigston A, Basava-Reddi L, Wildgust N. The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO<sub>2</sub> storage capacity. *Int J Greenh Gas Control* 2012;11:158–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.08.002>.