

# Solubilidad del bióxido de carbono en agua en condiciones geotérmicas

Sara L. Moya y Eduardo R. Iglesias

Instituto de Investigaciones Eléctricas, Departamento de Geotermia  
Cuernavaca, Morelos

Recibido: 7 de enero, 1991; aceptado: 1 de abril, 1992.

## RESUMEN

Las correlaciones de solubilidad del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> aplicadas hasta el presente en la simulación numérica de flujos en yacimientos y pozos geotérmicos no son cuantitativamente confiables. Esto se debe, en gran medida, al desacuerdo entre los resultados experimentales y los modelos. Proponemos un modelo de solubilidad termodinámica para la solubilidad del bióxido de carbono en agua. El modelo propuesto es válido hasta 350°C y 500 bar. Se adopta una ecuación de estado para la mezcla gaseosa que representa realísticamente el comportamiento no ideal de ambas componentes dentro del intervalo P-T de validez del modelo. Se incluyen los efectos de la temperatura y de la presión sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la fase líquida. El modelo propuesto ajusta satisfactoriamente los datos experimentales de equilibrio de fases disponibles para el sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, sin presentar el severo conflicto entre la linealidad del modelo y la alinealidad de los datos evidente en modelos precedentes. El modelo representa bien las complejidades del equilibrio de fases del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperatura-presión escogidos.

**PALABRAS CLAVE:** H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, solubilidad, modelo termodinámico, equilibrio de fases, presiones elevadas.

## ABSTRACT

Significant disagreement exists between the solubility models for the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system and results published in the literature. We analyze the reasons underlying this disagreement. A thermodynamically correct and numerically accurate model for the solubility of carbon dioxide in water is proposed. Its validity extends up to 350°C and 500 bar. A equation of state for the gas phase is proposed, that realistically accounts for the non-ideal behavior of both components within the P-T range considered. The effects of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in the liquid phase are included. The model fits the available phase equilibrium data for the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system, It does not present the severe conflict between the linearity of the model and the lack of linearity of the data evident in earlier models.

**KEY WORDS:** H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, solubility, thermodynamics, phase equilibrium, high pressure.

## INTRODUCCION

La simulación numérica de flujos geotérmicos en yacimientos y pozos requiere conocimiento de las propiedades termofísicas de los fluidos involucrados. En algunos casos, la aproximación de agua pura resulta satisfactoria. En otros, la presencia significativa de gases incondensables requiere aproximaciones más complejas.

El bióxido de carbono es, con mucho, el gas predominante en los fluidos geotérmicos. Por ello, varios modelos de las propiedades termofísicas de mezclas H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> han sido aplicados en la literatura geotérmica (Iglesias y Schroeder, 1980; Iglesias, 1981; Sutton, 1976; Sutton y McNabb, 1977; Straus y Schubert, 1979; Pritchett *et al.*, 1981; O'Sullivan *et al.*, 1985; McKibbin y Pruess, 1988).

Las aproximaciones de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua implementadas en dichos modelos no son muy precisas, como lo reconocen varios de los autores. Esto no es sorprendente, porque las solubilidades inferidas por especialistas (e.g., Ellis, 1959; Ellis y Golding, 1963; Malinin, 1959; Malinin, 1974; Nighswander *et al.*, 1989; Takenouchi y Kennedy, 1964; Todheide y Franck, 1963;

Zawisza y Malesińska, 1981), para las condiciones de temperatura y presión de interés geotérmico, presentan fuertes discrepancias, como se ilustra en la Figura 1.

En este trabajo se discuten las razones de dichas discrepancias. Sobre esta base, se propone una formulación termodinámicamente correcta de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua, apropiada para aplicaciones geotérmicas.

## TERMODINAMICA DE LA SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub>

La solubilidad de un gas en un líquido está determinada por las ecuaciones termodinámicas de equilibrio de fases. Si una fase gaseosa (G) y una fase líquida (L) están en equilibrio, entonces para cualquier componente *i* las fugacidades en ambas fases deben ser las mismas (e.g., Prausnitz, 1969):

$$f_i^G = f_i^L \quad (1)$$

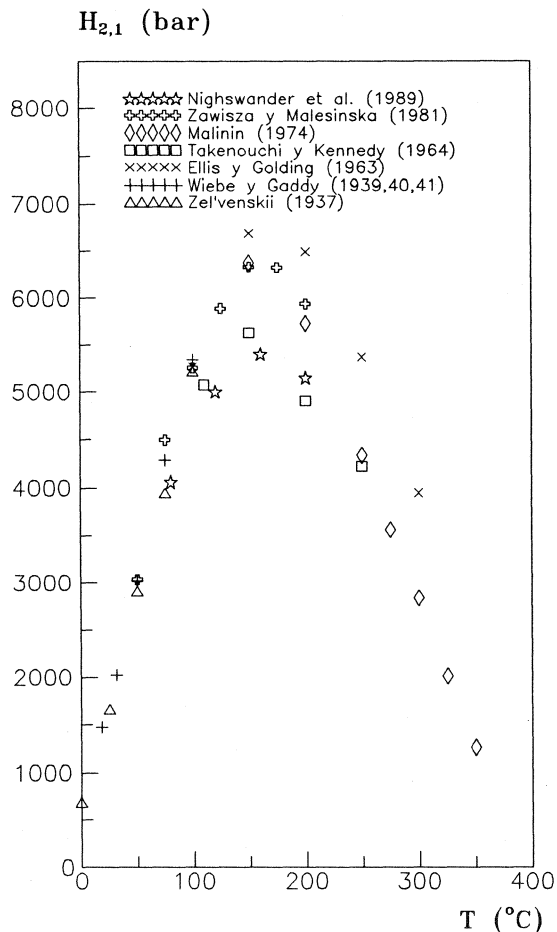


Fig. 1. Valores de la constante de Henry según diferentes autores

La expresión (1) es termodinámicamente exacta. Sin embargo, el cómputo de las fugacidades requiere el uso de aproximaciones, para expresarlas en términos de variables medibles, como presión, temperatura y concentraciones de las componentes. Es en las aproximaciones utilizadas donde difieren significativamente los modelos de solubilidad propuestos por distintos autores para el sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

Para la componente CO<sub>2</sub> (i=2), la ecuación (1) puede reescribirse, con gran generalidad (e.g., Prausnitz, 1969)

$$\phi_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1} (P_1^s) \exp \int_{P_1^s}^P \frac{v_2^\infty}{RT} dP \quad (2)$$

donde  $\phi_2$  e  $y_2$  son el coeficiente de fugacidad y la fracción molar de la componente CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa respectivamente, P es la presión total del sistema,  $\gamma_2$  el coeficiente de actividad,  $x_2$  la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la fase líquida,  $H_{2,1}$  el equivalente termodinámico de la constante de Henry,  $P_1^s$  la presión de saturación del agua pura,  $v_2^\infty$  el volumen molar parcial del CO<sub>2</sub> en la fase líquida, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases.

Nótese que, en general, las dependencias funcionales esperadas son

$$\phi_2 = \phi_2 (T, P, y_1, y_2) \quad (3)$$

$$\gamma_2 = \gamma_2 (T, P, y_1, y_2) \quad (4)$$

$$v_2^\infty = v_2^\infty (T, P) \quad (5)$$

Como se muestra en la Figura. 1, no existen discrepancias importantes respecto de los valores de  $H_{2,1}$ , para temperaturas menores que 100°C aproximadamente. Por ello, limitaremos la discusión al intervalo de temperaturas 100<t≤ 350°C.

Las determinaciones de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua publicadas en la literatura especializada se basan en diferentes aproximaciones de la ecuación (2). Por ello, las discrepancias de la Figura 1 deben originarse en incompatibilidades de los datos de solubilidad y/o en diferencias en las aproximaciones adoptadas para la expresión (2).

Los datos experimentales disponibles cubren un amplio intervalo de solubilidad. Los arreglos experimentales correspondientes difieren también, en algunos casos considerablemente. Algunos autores midieron las composiciones de ambas fases a lo largo de isotermas, para diferentes presiones (e.g., Malinin, 1959; Todheide y Franck, 1963; Takenouchi y Kennedy, 1964). Otros, como Ellis (1959), Ellis y Golding (1963) y Nighswander *et al.*, (1989), midieron simplemente la presión del sistema y la composición de la fase líquida a lo largo de isotermas, y estimaron de alguna manera  $y_2$ . Por ello, existen varios conjuntos de datos del tipo ( $x_2, y_2, T, P$ ) y ( $x_2, T, P$ ). Además, los intervalos de presión y temperatura cubiertos por los diferentes autores varían grandemente. Debido a las características mencionadas y a las dificultades experimentales involucradas, existen algunas discrepancias serias entre algunos de los conjuntos de datos disponibles. Por ejemplo, Ellis y Golding (1963) encontraron discrepancias significativas con los resultados de Ellis (1959) en el intervalo 100<t<300°C; y Takenouchi y Kennedy (1964) mostraron que sus datos de solubilidad concuerdan razonablemente bien con los de Malinin (1959) pero difieren significativamente de los de Todheide y Franck (1963) para algunas isotermas.

En relación a las aproximaciones utilizadas por diferentes autores en la ecuación (2) para inferir los valores de  $H_{2,1}$ , es conveniente examinar cuatro parámetros:  $P_2$  (la presión parcial de CO<sub>2</sub>),  $\phi_2$ ,  $\gamma_2$ , y la integral de la ecuación (2), denominada corrección de Poynting.

Ellis (1959) y Ellis y Golding (1963) aproximaron  $P_2$  mediante  $(P - P_1^s)$ ; Nighswander *et al.* (1989) parecen haber hecho lo mismo (en su trabajo no explican como computaron la presión parcial de CO<sub>2</sub>). Esta es una buena aproximación cuando  $y_1 \ll y_2$ . Sin embargo, para el sis-

tema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>,  $y_1$  varía en forma compleja desde aproximadamente 0.04 hasta aproximadamente 0.92, para  $110 \leq t \leq 350^\circ\text{C}$  y  $100 \leq P \leq 500$  bar (e.g., Takenouchi y Kennedy, 1964). Por otro lado, la mayor parte de los autores citados en la Figura 1 adoptaron la definición termodinámica correcta:  $P_2 = y_2 P$ .

Para el coeficiente de fugacidad del CO<sub>2</sub>, varios autores (Ellis, 1959, Ellis y Golding, 1963; Takenouchi y Kennedy, 1964; Malinin, 1974) adoptaron la regla de fugacidad de Lewis. Dicha regla estima el coeficiente de fugacidad de un componente de una mezcla gaseosa, como el coeficiente de fugacidad del componente puro a la temperatura y presión de la mezcla. Esta es una buena aproximación para cualquier mezcla gaseosa, a cualquier presión, cuando el componente está presente en gran exceso (digamos  $y_2 > 0.9$ , e.g., Prausnitz, 1969). Pero, dado el amplio rango de composición involucrado (ver párrafo precedente), la regla de fugacidad de Lewis no es una aproximación satisfactoria para mezclas H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> en los intervalos de temperatura y presión de interés geotérmico. Además, para componentes de propiedades moleculares significativamente diferentes, como H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, el error introducido por la regla de Lewis es, con frecuencia, extremadamente grande (Prausnitz, 1969).

Zawisza y Malesińska (1981) calcularon  $\phi_2$  a partir de una ecuación de estado virial, truncada después del segundo término, y de sus propias mediciones del volumen molar de la mezcla de gases.

Nighswander *et al.* (1989) infirieron sus coeficientes de fugacidad de una ecuación de estado de Peng-Robinson para la mezcla gaseosa.

El coeficiente de actividad  $\gamma_2$  fué tomado igual a la unidad por los autores citados en la Figura 1, con la excepción de Malinin (1974). Este autor adoptó  $\gamma_2 = \exp [A(1-x^2_1)/RT]$ , una aproximación estándar obtenida originalmente por Krichevsky e Illinskaya (1945), en la que A es una constante empírica, cuyo valor está determinado por las fuerzas intermoleculares que actúan en la solución. La cuestión de tomar  $\gamma_2$  igual a la unidad, o diferente, puede resolverse comparando los resultados del modelo de solubilidad con los datos experimentales correspondientes. Esta cuestión se discute con mayor detalle más abajo.

La corrección de Poynting fué supuesta despreciable por Ellis (1959) y por Ellis y Golding (1963). Takenouchi y Kennedy (1964) adoptaron la formulación de Krichevsky-Kasarnovsky (1935), que implica que  $v_2^\infty$  no depende de la presión. Zawisza y Malesińska (1981) supusieron que  $v_2^\infty$  es independiente de la presión y de la temperatura. Malinin (1974) demostró que  $v_2^\infty$  varía significativamente con la presión y con la temperatura, en los correspondientes intervalos de interés geotérmico, y usó un valor promedio diferente de  $v_2^\infty$  para cada isoterma; como se muestra más abajo, la utilización de los valores promedio introduce erro-

res significativos. Nighswander *et al.* (1989) supusieron que  $v_2^\infty$  es inversamente proporcional a las densidades de la solución determinadas por ellos mismos, que resultó función de la temperatura pero no de la presión, y adoptaron la aproximación de Krichevsky-Kasarnovsky.

En los intervalos de temperatura y presión considerados en el presente trabajo (hasta 350° y 500 bar), los datos de Malinin para  $v_2^\infty$  implican valores de la integral de Poynting que varían desde despreciables hasta mayores que 0.7. Por lo tanto, el valor del factor exponencial en la ecuación (2) puede alcanzar valores próximos a 2, que no pueden ser despreciados.

## MODELO PROPUESTO

La discusión precedente indica que una de las fuentes de error más importante en los trabajos analizados es la adopción de la regla de fugacidad de Lewis para aproximar  $\phi_2$ . Afortunadamente, Spycher y Reed (1988) proveyeron confiablemente una manera para computar confiablemente coeficientes de fugacidad para mezclas H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, en los intervalos de presión y temperatura de interés geotérmico. En este trabajo adoptamos el modelo de Spycher y Reed, que se basa en una ecuación de estado virial para mezclas de gases, que incluye hasta el tercer coeficiente virial. La ecuación de estado virial es la única conocida con una completa fundamentación teórica para gases puros y para mezclas de gases (Mason y Spurling, 1969). A diferencia de las ecuaciones de estado empíricas o semiempíricas, no requiere la introducción de reglas de mezclado difíciles de justificar. La inclusión del tercer coeficiente virial es necesaria para obtener un ajuste preciso de los datos experimentales (Spycher y Reed, 1988).

Para preservar la precisión, Spycher y Reed consideraron dos rangos de temperatura-presión: uno hasta 350°C y 500 bar y otro de 450°C a 1,000°C y hasta 1,000 bar. Como nuestro objetivo actual se limita a sistemas geotérmicos subcríticos, este trabajo sólo incorpora el rango más bajo.

En el Apéndice 1 se presentan las ecuaciones y los valores de los coeficientes necesarios para calcular  $\phi_2$  con este modelo.

Otra fuente de error significativa indicada por la discusión de la sección precedente es la corrección de Poynting. Como se mencionó, Malinin (1974) demostró que  $v_2^\infty$  depende de la presión y de la temperatura. Los puntos de la Figura 2 reproducen los resultados de dicho autor para  $t \leq 350^\circ\text{C}$ . La isobara de 300 kg cm<sup>-2</sup> representa también el comportamiento de  $v_2^\infty$  a presiones menores.

Para facilitar el cálculo preciso de la corrección de Poynting, hemos correlacionado los resultados de Malinin como se describe en el Apéndice 2. Las líneas de la Figura 2 representan el ajuste obtenido. Este ajuste se aplicó para

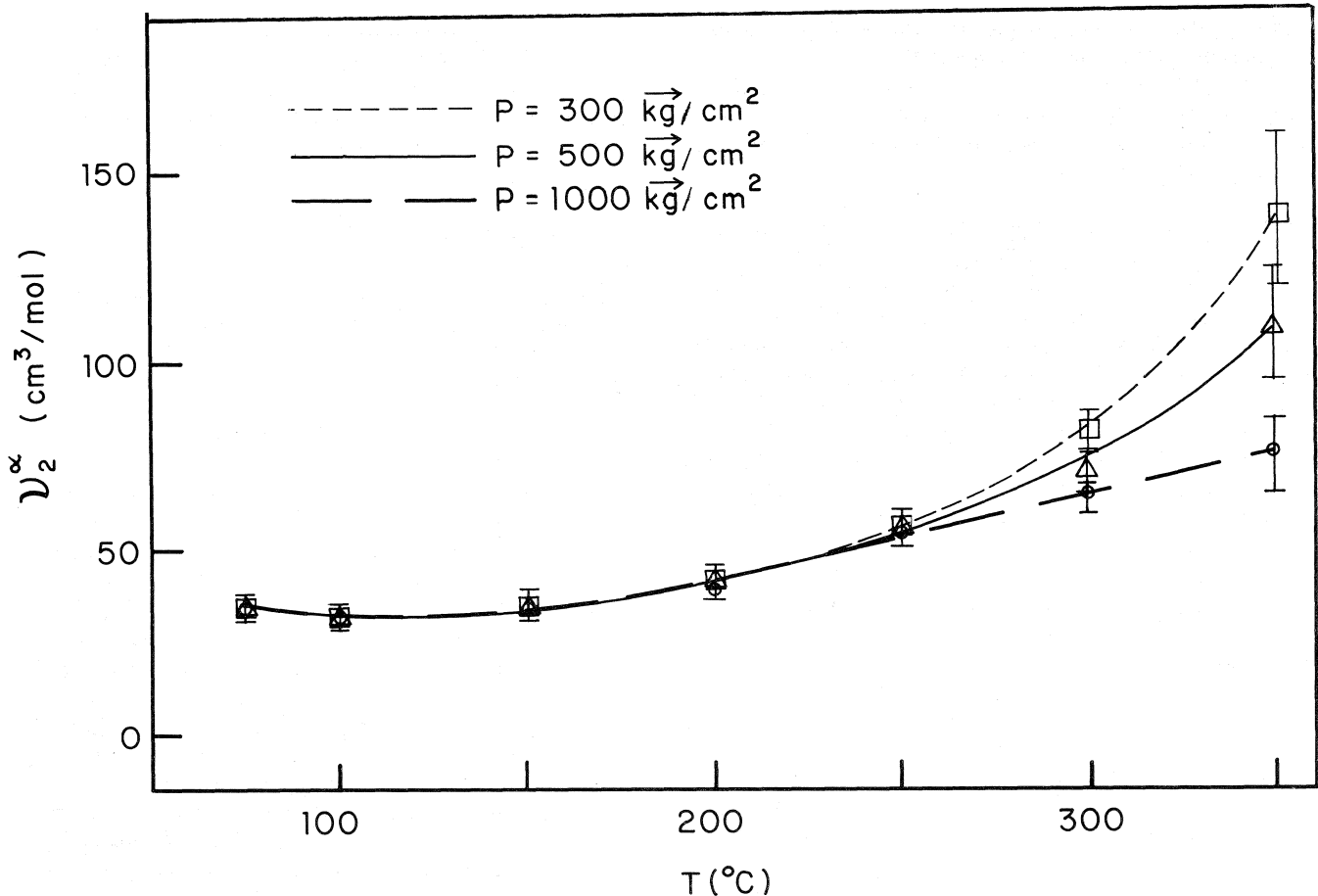


Fig. 2. Volumen molar parcial de CO<sub>2</sub> en agua líquida, según Malinin (1974). Las líneas llenas representan nuestro ajuste de los datos (Apéndice 2).

computar la corrección de Poynting en nuestro modelo de solubilidad.

El coeficiente de actividad es el último parámetro importante que resta definir para completar nuestro modelo. Nuestra elección de coeficientes de fugacidad más realistas y de una manera más precisa de calcular la corrección de Poynting prometía mejoras importantes sobre los modelos precedentes de solubilidad de CO<sub>2</sub> en agua. Por ello, decidimos adoptar, en primera aproximación, la hipótesis más simple, es decir  $\gamma_2=1$ , posteriormente verificar la consistencia entre los resultados del modelo y los datos experimentales, y recién entonces decidir si se justifica introducir una aproximación más complicada. Como se muestra más abajo, éste último no resultó necesario.

Para completar el modelo se requieren valores de  $H_{2,1}(T)$  autoconsistentes. Estos se obtuvieron de la siguiente manera. Reemplazando nuestro ajuste de  $v_2^\infty$  en la ecuación (2), integrando, tomando logaritmos y reacomodando términos se obtiene

$$\left[ \log \left( \frac{\phi_2 y_2 P}{x_2} \right) - AP^2 \right] = BP + C \quad (6)$$

donde

$$A = \left[ \frac{v_{300}(T)}{2 \cdot 2.303 \cdot RT} \right] [\alpha T + \sigma] \quad (7)$$

$$B = \left[ \frac{v_{300}(T)}{2.303 \cdot RT} \right] [\beta T + \delta] \quad (8)$$

$$C = \log H_{2,1} - \left[ BP_1^s + A(P_1^s)^2 \right] \quad (9)$$

Nótese que A, B y C sólo dependen de la temperatura.

La ecuación (6) es similar a las utilizadas por otros autores para computar valores de  $H_{2,1}(T)$  a partir de datos de equilibrio de fases, a lo largo de isoterms. El término de la izquierda es computable a partir de datos experimentales, y de los coeficientes de fugacidad de Spycher y Reed (Apéndice 1). El término de la derecha es una función lineal de la presión para cada isoterma. La pendiente B de dicha función lineal es una cantidad conocida en nuestro modelo. A partir de la intersección C, se infieren los valores de  $H_{2,1}(T)$ , para las isoterms experimentales disponibles.

Para este trabajo procesamos 11 isothermas tomadas de Malinin (1959), Todheide y Franck (1963) y Takenouchi y Kennedy (1964). Estos datos cubren los intervalos  $110 \leq t \leq 350^\circ\text{C}$  y  $P \leq 500$  bar. Sólo se incluyeron isothermas para las cuales existen por lo menos 3 puntos ( $x_2$ ,  $y_2$ ,  $P$ ,  $T$ ). Los valores de la intercepción para diferentes isothermas se obtuvieron mediante ajustes por mínimos cuadrados, sujetos a la condición de vínculo impuesta por nuestro conocimiento del valor de B [ecuación (8)].

Los ajustes obtenidos (Figura 3) son satisfactorios. En particular, no presentan la severa falta de linealidad evidenciada a bajas presiones por los resultados de Malinin (1974) y de Takenouchi y Kennedy (1964). Además, el acuerdo satisfactorio entre el modelo y los datos indica que la hipótesis de solución ideal (i.e.,  $\gamma_2=1$ ) constituye una aproximación razonable en el intervalo temperatura-presión considerado. En resumen, el correcto ajuste obtenido con nuestro modelo indica que el mismo representa satisfactoriamente las complejidades que presenta el equilibrio de fases del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> en el rango temperatura-presión considerado.

La Figura 4 compara nuestros resultados para  $H_{2,1}(T)$  con los obtenidos en trabajos previos. Claramente, nuestros valores son significativamente menores que los de los otros autores, para  $110 < t \leq 325^\circ\text{C}$ . Los responsables de este comportamiento son dos factores principales. Primero, nuestros coeficientes de fugacidad difieren significativamente de los coeficientes para gas puro de Majumdar y Roy (1956) adoptados por Takenouchi y Kennedy (1964) y por Malinin (1974) (Figuras 5-6). Segundo, nuestros valores de la corrección de Poynting son significativamente mayores que los de Malinin (1974), para  $t > 250^\circ\text{C}$  y  $P > 300$  bar, debido a los valores promedio de  $v_2^\infty$  usados por dicho autor para aproximar la integral. Estos factores se combinan según la ecuación (2):  $H_{2,1}(T)$  es proporcional a  $\phi_2$  e inversamente proporcional a la exponencial de la integral de Poynting. Por ello, para  $t < 250^\circ\text{C}$ , nuestros menores valores de  $\phi_2$  tienden a producir valores más bajos de  $H_{2,1}$ , mientras que para  $t > 250^\circ\text{C}$  ocurre lo contrario. Por el otro lado, nuestros valores mayores de la corrección de Poynting tienen el efecto de disminuir los valores de  $\log(f_2^G/x_2) - AP^2$  dentro de los intervalos de presión y temperatura mencionados, lo que a su vez, tiende a arrastrar los valores de la intersección C (y por lo tanto a los de  $H_{2,1}$ ) hacia abajo en nuestro modelo, debido a la condición de vínculo impuesta por los valores conocidos de la pendiente B. De este modo, nuestros resultados tienden a ser significativamente menores que los de Malinin para  $t \leq 250^\circ\text{C}$  y a acercarse a ellos para temperaturas mayores, como se ve en la Figura 4.

Para completar nuestra formulación, es conveniente contar con una expresión que ajuste nuestros resultados para  $H_{2,1}(T)$ . Como se muestra en la Figura 4, existe acuerdo acerca de los valores de  $H_{2,1}$  para  $t \leq 100^\circ\text{C}$ . Aprovechando ésto, hemos ajustado los resultados de otros autores para  $t \leq 100^\circ\text{C}$  y nuestros resultados para  $t > 100^\circ\text{C}$  mediante

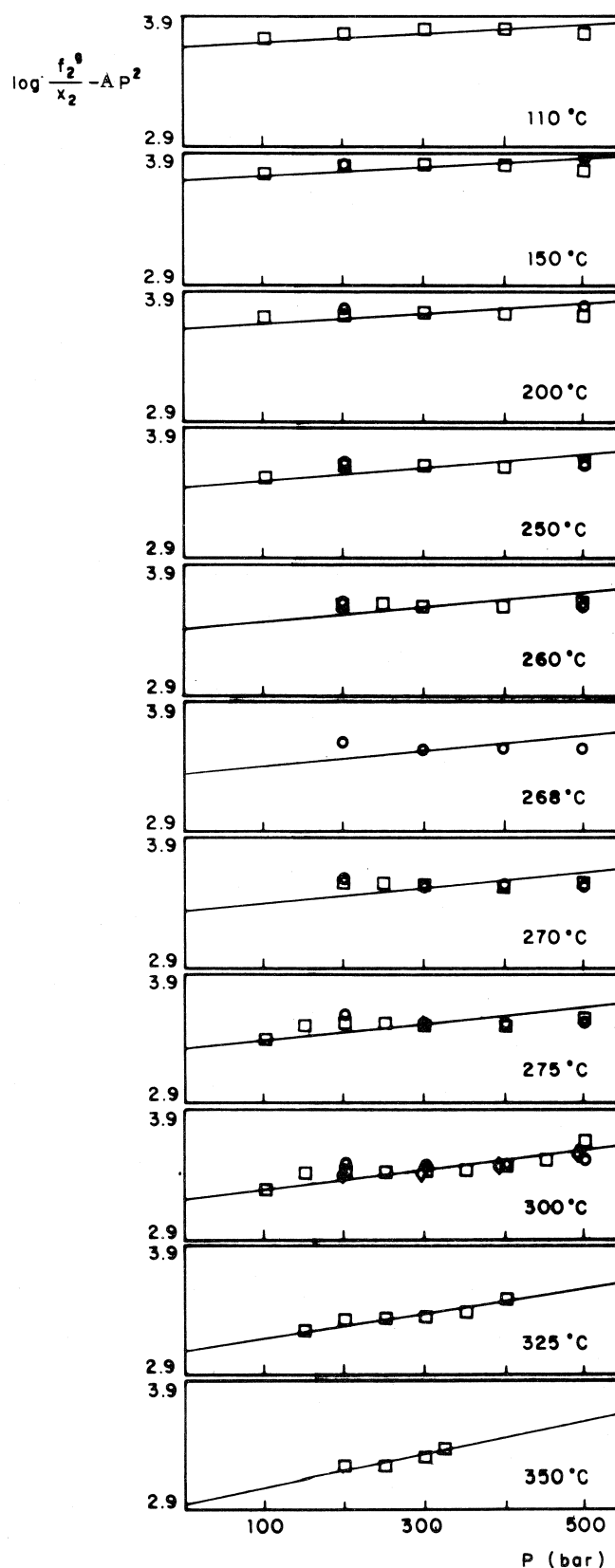


Fig. 3. Nuestros ajustes a los datos de equilibrio de fases del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

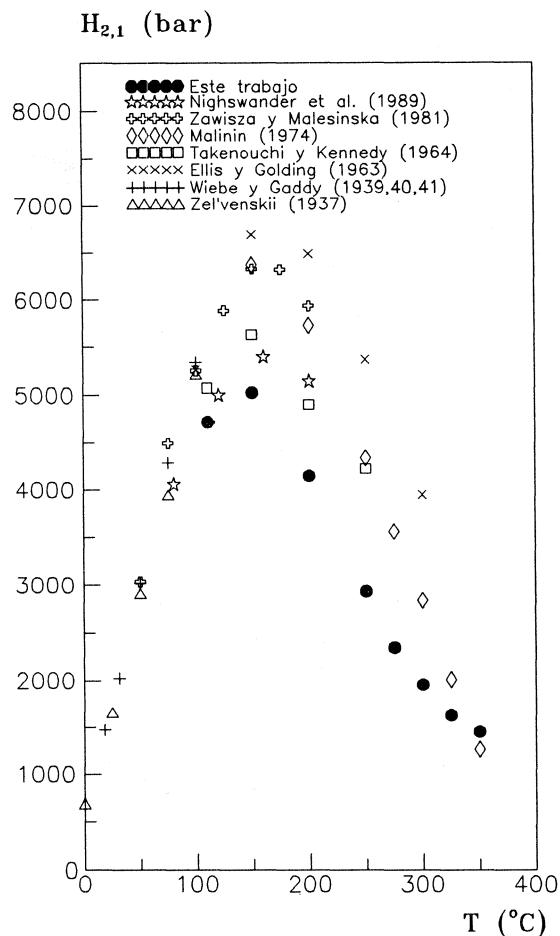


Fig. 4. Comparación de nuestros resultados con resultados previos.

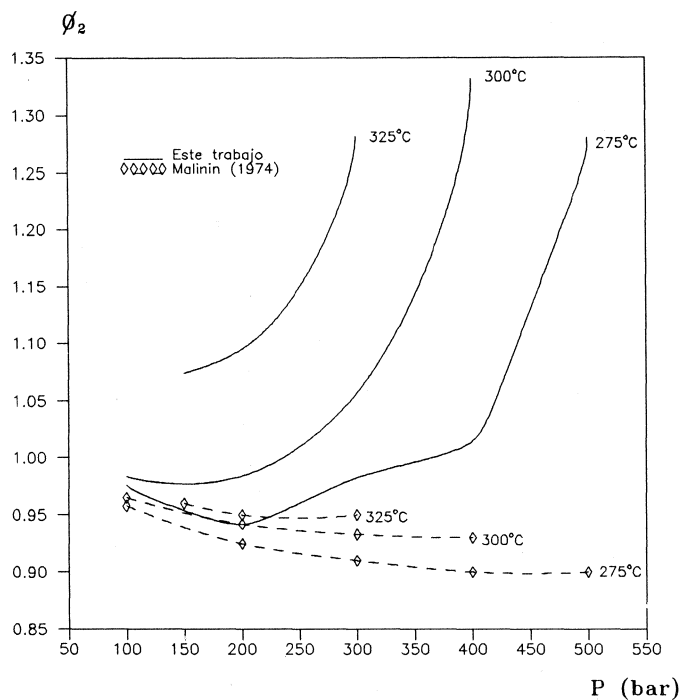


Fig. 6. Comparación de nuestros coeficientes de fugacidad con los de Majumdar y Roy (1956) usados en la mayoría de los trabajos previos.

$$H_{2,1}(t) = H_0 + H_1t + H_2t^2 + H_3t^3 + H_4t^4 + H_5t^5 \quad (10)$$

donde

$$H_0 = 666.128, \quad H_1 = 37.084, \quad H_2 = 0.325222$$

$$H_3 = 4.27297 \cdot 10^{-3}, \quad H_4 = 1.34383 \cdot 10^{-5}, \quad H_5 = -1.3431 \cdot 10^{-8}$$

El ajuste resultante se presenta en la Figura 7.

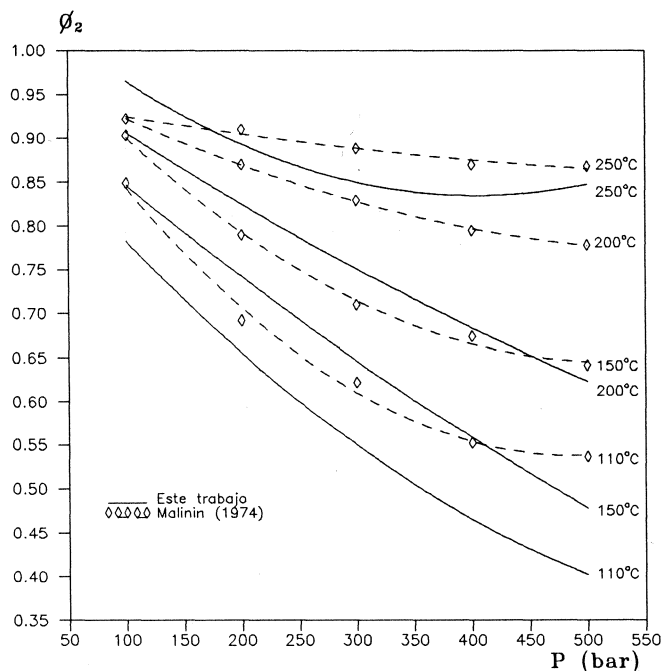


Fig. 5. Comparación de nuestros coeficientes de fugacidad con los de Majumdar y Roy (1956) usados en la mayoría de los trabajos previos.

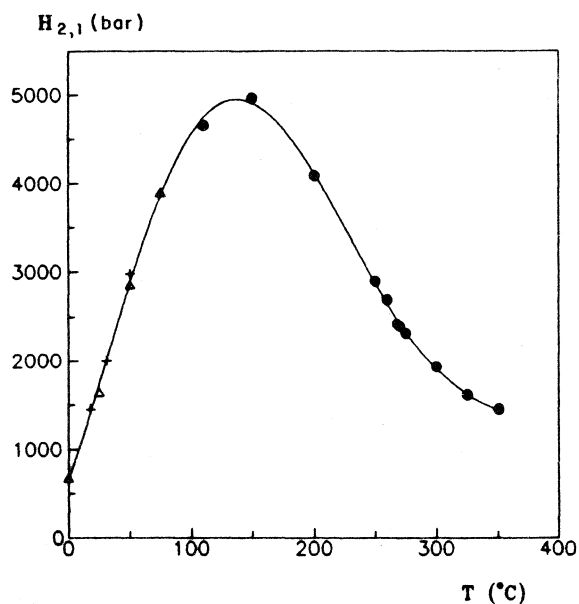


Fig. 7. El ajuste propuesto, expresión (10) para  $H_{2,1}(T)$ , que incluye nuestros resultados para  $T > 100^\circ\text{C}$ .

## APENDICE 1

Las ecuaciones (11)-(18) permiten calcular con precisión el coeficiente de fugacidad del bióxido de carbono en mezclas gaseosas H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, hasta 350°C y 500 bar (Spycher y Reed, 1988). T está en °K y P en bar.

$$\ln \phi_2 = (2y_1 B_{21} + 2y_2 B_{22} - B_{mez})P + (3y_1^2 C_{211} + 6y_1 y_2 C_{221} + 3y_2^2 C_{222} - 2C_{mez}) \frac{P^2}{2} \quad (11)$$

$$B_{11} = B_{22} = a/T^2 + b/T + c \quad (12)$$

$$C_{111} = C_{222} = d/T^2 + e/T + f \quad (13)$$

$$B_{12} = B_{21} = a_{12}/T^2 + B_{12}/T + c_{12} \quad (14)$$

$$C_{112} = C_{211} = C_{121} = d_{112}/T^2 + e_{112}/T + f_{112} \quad (15)$$

$$C_{122} = C_{221} = C_{212} = d_{122}/T^2 + e_{122}/T + f_{122} \quad (16)$$

$$B_{mez} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (17)$$

$$C_{mez} = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \quad (18)$$

La Tabla 1 provee los valores de los coeficientes *a a f*, necesarios para calcular *B<sub>ij</sub>* y *C<sub>iii</sub>*. La Tabla 2 presenta los valores de los coeficientes restantes.

Tabla 1

Constantes para componentes puros (de Spycher y Reed, 1988)

Gas	Rango de T (°C)	P <sub>max</sub> (bar)	a	b	10 <sup>5</sup> c	10 <sup>2</sup> d	10 <sup>5</sup> e	10 <sup>8</sup> f
H <sub>2</sub> O	0-340	saturación	-6191.41	14.8528	-914.267	-6633.26	18277.00	-13274.00
CO <sub>2</sub>	50-350	500	-1430.87	3.5980	-227.376	347.64	-1042.47	846.27

Tabla 2

Constantes para coeficientes viriales cruzados (de Spycher y Reed, 1988).

a <sub>12</sub>	b <sub>12</sub>	10 <sup>2</sup> c <sub>12</sub>	d <sub>112</sub>	10 <sup>2</sup> e <sub>112</sub>	10 <sup>5</sup> f <sub>112</sub>	d <sub>122</sub>	10 <sup>2</sup> e <sub>122</sub>	10 <sup>5</sup> f <sub>122</sub>
-1954.7	7.74805	-1.02901	104.453	-38.4283	36.5858	-8.28426	1.19097	0.808886

## APENDICE 2

Hemos ajustado los resultados de Malinin (1974) para el volumen molar parcial de CO<sub>2</sub> en solución, como sigue:

$$v_{300}(T) = \exp(154.7881 - 3582.4521T^{-1} - 26.775773\ln T + 0.045234908T) \quad (19)$$

donde T es la temperatura absoluta,

$$v_2^\infty(P,T) = v_{300}(T) \quad (20)$$

para  $P \leq 300 \text{ Kg/cm}^2$  y  $T \leq 523.15 \text{ K}$ , y

$$v_2^\infty(P,T) = v_{300}(T) (a_p T + b_p) \quad (21)$$

para  $P > 300 \text{ Kg/cm}^2$  y  $T > 523.15 \text{ K}$ , con

$$a_p = \alpha P + \beta \text{ y } b_p = \sigma P + \delta \quad (22)$$

donde

$$\alpha = -6.387005 \times 10^{-6}, \quad \beta = 1.638605 \times 10^{-3}$$

$$\sigma = 3.387074 \times 10^{-3}, \quad \delta = 1.239184 \times 10^{-1}$$

## SUMARIO Y CONCLUSIONES

Este trabajo presenta un modelo termodinámicamente correcto de la solubilidad del dióxido de carbono en agua, para presiones y temperaturas de interés geotérmico. Los modelos previos se basan en aproximaciones más o menos crudas para representar el coeficiente de fugacidad del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. A diferencia de dichos modelos, el nuestro adopta una formulación del coeficiente de fugacidad que describe realísticamente el comportamiento no ideal de ambos componentes de la mezcla gaseosa. Además, nuestro modelo incluye en forma precisa los efectos de la presión y de la temperatura, en forma integral, en la corrección de Poynting.

El modelo propuesto ajusta satisfactoriamente los datos experimentales de equilibrio de fases del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. En particular, nuestros resultados no presentan el severo conflicto entre la linealidad del modelo y la alinealidad de los datos evidente en modelos precedentes. El buen ajuste de nuestro modelo a los datos experimentales indica que el mismo representa bien las complejidades del equilibrio de fases del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperatura-presión escogidos.

Nuestro modelo provee una forma termodinámicamente correcta, precisa y directa para calcular los efectos del CO<sub>2</sub> en flujos geotérmicos, para la simulación numérica de yacimientos y pozos.

## BIBLIOGRAFIA

- ELLIS, A. J., 1959. The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. *Am. J. Science*, 257, 217-234.
- ELLIS, A. J. y R. M. GOLDING, 1963. The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Science*, 261, 47-60.
- IGLESIAS, E. R. y R. C. SCHROEDER, 1980. Properties of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures for geothermal reservoir and wellbore simulators. *En: Earth Sciences Division, Annual Report 1979, Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-10686*, 95-98.
- IGLESIAS, E. R., 1981. Thermodynamic models for geothermal and geopressed fluids. *En: Earth Sciences Division, Annual Report 1980, Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-12100*, 105-108.
- KRICHEVSKY, I. R. y J. S. KASARNOVSKY, 1935. Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2168-2171.
- KRICHEVSKY, I. R. y A. A. ILINSKAYA, 1945. *Zh. fiz. khim. USSR*, 19, 621.
- McKIBBIN, R. y K. PRUESS, 1988. Some effects of non-condensable gas in geothermal reservoirs with steam-water counterflow. *Proc. 13th Work. Geothermal Res. Eng., Stanford, Calif.*, 165-171.
- MALININ, S. D., 1959. The H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system at high temperatures and pressures. *Geokhimiya*, 3, 235-245.
- MALININ, S. D., 1974. Thermodynamics of the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. *Geochemistry International*, 11, 1060-1085.
- MAJUMDAR, A. J. y R. ROY, 1956. Fugacities and free energies of CO<sub>2</sub> at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10, 3, 311-315.
- MASON, E. A. y T. H. SPURLING, 1969. The virial equation of state. *Int. Encycl. Phys. Chem. and Chem. Phys. Topic 10, The Fluid State*, 2, Pergamon Press, 523.
- NIGHSWANDER, J. A., N. KALOGERAKIS y A. K. MEHROTRA, 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt% NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200°C. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 355-360.
- O'SULLIVAN, M. J., G. S. BODVARSSON, K. PRUESS y M. R. BLAKELY, 1985. Fluid and heat flow in gas-rich geothermal reservoirs. *Soc. Pet. Eng. Journal*, (April), 215-226.



- PRAUSNITZ, J. M., 1969. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice Hall Inc.
- PRITCHETT, J. W., M. H. RICE y T. D. RINEY, 1981. EOS for water-carbon dioxide mixtures: implications for Baca reservoir, DOE/ET/27163-8.
- SPYCHER, N. F. y M. H. REED, 1988. Fugacity coefficients of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 739-749.
- STRAUSS, J. M. y G. SCHUBERT, 1979. Effect of CO<sub>2</sub> on the buoyancy of geothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6, 5-8.
- SUTTON, F. M., 1976. Pressure temperature curves for a two-phase mixture of water and carbon dioxide. *New Zealand J. of Science*, 19, 297-301.
- SUTTON, F. M. y A. McNABB, 1977. Boiling curves at Broadlands geothermal field, New Zealand, *New Zealand J. of Science*, 20, 333-337.
- TAKENOUCI, S. y G. C. KENNEDY, 1964. The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *Am. J. Science*, 262, 1055-1074.
- TODHEIDE, K. y E. U. FRANCK, 1963. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. *Z. Physikalische Chemie Neue Folge*, 37, 387-401.
- ZAWISZA, A. y B. MALESIŃSKA, 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data*, 26, 388-391.
- 
- Sara L. Moya y Eduardo R. Iglesias  
*Instituto de Investigaciones Eléctricas*  
*Departamento de Geotermia*  
*Apartado Postal 475,*  
*96000 Cuernavaca, Morelos, México.*

