

Metrología para la descarbonización de la red de gas

José J. Segovia, Alejandro Moreau, Yisel Pérez, Xavier Paredes, M. Carmen Martín, César R. Chamorro, Miguel A. Villamañán, David Vega-Maza

Universidad de Valladolid, Instituto de Investigación en Bioeconomía, Grupo de Investigación TermoCal.
Escuela de Ingenierías Industriales. Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid
Teléfono: 983184690 y correo electrónico: jose.segovia@eii.uva.es.

RESUMEN:

La descarbonización de los sistemas energéticos es una de las medidas que se promueven desde la Unión Europea con el objetivo de luchar contra el cambio climático. El proyecto europeo "Metrology for decarbonizing the gas grid" financiado por el programa EMPIR, aborda diferentes aspectos relacionados con los retos que conlleva la utilización de los nuevos gases energéticos, que implican, entre otros, la necesidad de disponer de medidas de propiedades termofísicas para el diseño de las redes de gas y la validación de los métodos numéricos utilizados en la industria para la predicción de las propiedades de estos gases alternativos. Nuestra participación en el proyecto está asociada a la medida de propiedades como la densidad, la velocidad del sonido y la curva de rocío de mezclas de hidrocarburos e hidrógeno. Los resultados experimentales se compararán con los datos obtenidos con la ecuación de referencia en la industria gasista GERG 2008 con el fin de chequear su fiabilidad en la descripción del comportamiento de las nuevas mezclas de gases energéticos.

1. INTRODUCCIÓN

La Unión Europea tiene el firme compromiso de luchar contra el cambio climático y la degradación ambiental. Para ello, se están promoviendo diferentes acciones como la transición hacia un sistema energético más limpio a través del uso de energías renovables, el incremento de la eficiencia energética, el transporte sostenible... todos ellos con el objetivo de descarbonizar los sistemas energéticos. En el caso de la red de gas, esta descarbonización implica diferentes estrategias como la introducción de biometano, la utilización de gas natural enriquecido con hidrógeno, o la captura y almacenamiento de CO₂.

El proyecto europeo "Metrology for decarbonizing the gas grid", financiado por el programa EMPIR de EURAMET, aborda diferentes aspectos relacionados con los retos que conlleva la utilización de los nuevos gases energéticos. Entre otros, la necesidad de disponer de medidas de propiedades termofísicas para el diseño de las redes de gas y la validación de los métodos numéricos utilizados en la industria para la predicción de las propiedades de estos gases alternativos.

Nuestra participación en el proyecto está asociada a la medida de propiedades como la densidad, la velocidad del sonido y la curva de rocío de mezclas de hidrocarburos e hidrógeno. Nuestro grupo de investigación TermoCal (Termodinámica y Calibración) dispone de técnicas punteras que permiten obtener dichas propiedades con muy baja incertidumbre. El estudio se centrará en mezclas de hidrógeno con hidrocarburos. Estos datos experimentales, de muy alta exactitud, serán tratados matemáticamente con las ecuaciones y modelos termodinámicos apropiados para su completa caracterización, extendiendo su validez de forma rigurosa a otras condiciones mediante correlaciones y modelos predictivos. Asimismo, los resultados obtenidos permitirán chequear y validar los propios modelos. En concreto, las medidas obtenidas se compararán con los datos obtenidos con la ecuación de referencia en la industria gasista GERG 2008 [1] con el fin de chequear su fiabilidad en la descripción del comportamiento de las nuevas mezclas de gases energéticos.

2. DESARROLLO

Como se ha mencionado anteriormente, el laboratorio dispone de técnicas experimentales que permiten la medida de propiedades clave como la velocidad del sonido, la densidad y la envolvente de fases, para la caracterización de las nuevas mezclas gaseosas. La metodología a seguir consiste en determinar, para las diferentes mezclas objeto de estudio, todas las propiedades termodinámicas que permiten las técnicas disponibles. En concreto, se ha planificado el estudio de mezclas de hidrógeno con propano, butano y pentano, en los intervalos de temperatura entre (250 and 330) K y hasta presiones de 12 MPa o la presión de saturación de la mezcla (si es menor de ese vapor).

A continuación, se hará una breve descripción de las técnicas que serán utilizadas en el proyecto y sus principales características.

Para la medida de la velocidad del sonido en gases se dispone de un resonador esférico, cuyo principio de medida se basa en la determinación de la frecuencia de resonancia acústica en la cavidad. La cavidad está formada por dos hemisferas soldadas, de 40 mm de radio interno nominal y fue fabricada en acero inoxidable austenítico A321 en el taller del Imperial College de Londres según el diseño del profesor Trusler. En la figura 1, se muestra un esquema de la cavidad y la celda en donde se aloja la misma.

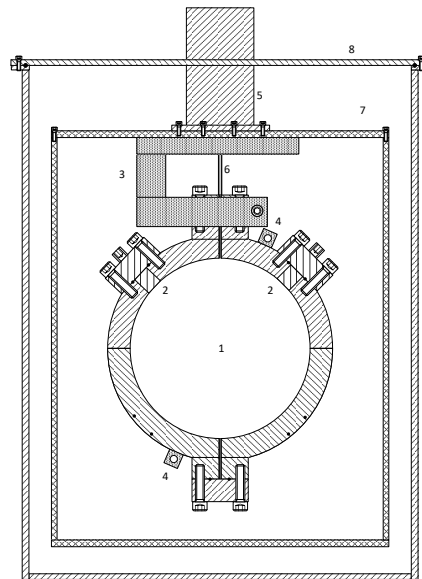


Figura 1. Vista esquemática del resonador esférico [2] : (1) cavidad esférica; (2) transductores acústicos; (3) bloque de cobre (4) soportes para las termorresistencias; (5) sistema de sujeción; (6) tuberías de entrada/salida; (7) recipiente termostático; (8) recipiente a vacío.

Los transductores acústicos, uno emisor y otro receptor se encuentran situados en la hemisfera norte formando un ángulo de 90°, están conectados a un sintetizador y un analizador y se utilizan programas para el barrido y detección de las frecuencias de resonancia. La medida de temperatura se realiza con dos resistencias Pt-25 y un puente ASLF18 que mide variaciones de hasta 0,25 mK. Las resistencias se localizan en la superficie externa del resonador (en el norte y sur) separadas lo más posible para distinguir posibles gradientes de temperatura. Estos termómetros fueron calibrados en las instalaciones de calibración de TermoCal y la incertidumbre estándar en la medida de temperatura es $u(T) = 3$ mK. Para la

medida de presión se dispone de dos transductores piezoeléctricos de cuarzo, uno que mide hasta 2 MPa y el segundo de 2 a 20 MPa, también fueron calibrados en el laboratorio y la incertidumbre estándar relativa es de $u_r(p) = 0,0001$.

La velocidad del sonido se obtiene a partir de las frecuencias de resonancia de los cinco primeros modos acústicos radiales y la incertidumbre relativa expandida ($k=2$) que se consigue con esta técnica es inferior al 0,03%

La densidad de las mezclas gaseosas se determina utilizando un densímetro de flotador con acoplamiento magnético [3] que trabaja en el rango de densidades de (10 a 2000) kg/m^3 , con una incertidumbre relativa expandida ($k=2$) mejor del 0,05%. La técnica está basada en el principio de Arquímedes y el acoplamiento magnético permite medir el empuje ejercido en el flotador cuando éste está inmerso en el gas cuya densidad se quiere evaluar.

El procedimiento de medida de ambas técnicas es similar, midiéndose isotermas. Primero se carga la muestra en el equipo comenzando las medidas a la presión más alta y la presión se va reduciendo descargando parte de la muestra al ambiente.

La tercera técnica que se emplea es un resonador cilíndrico de microondas para determinar la envolvente de fases [4]. Esta técnica, que ha sido completamente desarrollada en nuestro propio laboratorio, permite establecer el punto de rocío y/o el punto de burbuja de la mezcla al detectar la discontinuidad en la constante dieléctrica por un cambio en la tendencia de la frecuencia de resonancia en el espectro de microondas. Las incertidumbres estándar de medida de presión y temperatura son, respectivamente, $u(p) = 0.0035$ MPa y $u(T) = 15$ mK.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En estos momentos se están realizando medidas de velocidades del sonido de mezclas de hidrógeno y propano. Anteriormente se han determinado velocidades del sonido [5] y densidades [6] de mezclas de hidrógeno y metano. En las figuras 2 y 3 se muestran, a modo de ejemplo, los datos experimentales obtenidos para la mezcla [hidrógeno (0,1) + metano (0,9)].

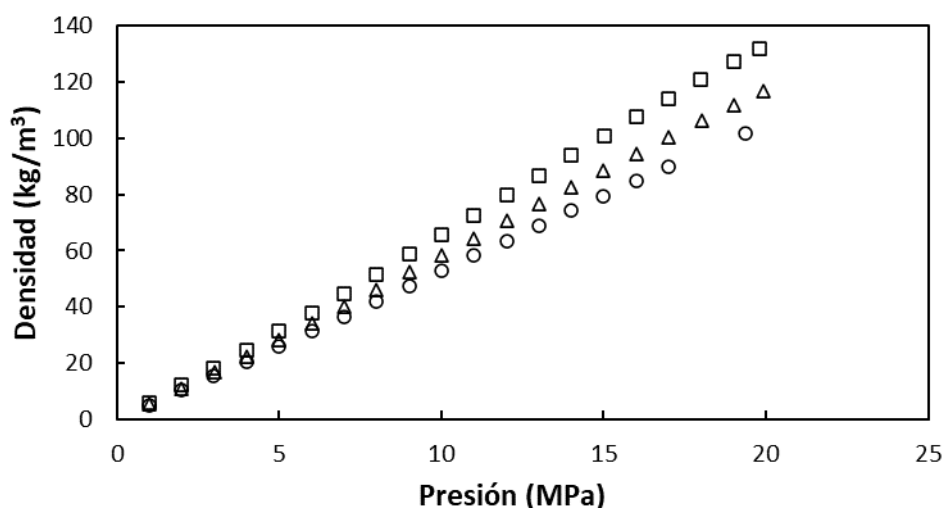


Figura 2. Densidad de la mezcla [hidrógeno (0,1) + metano (0,9)] en función de la presión a temperaturas: (□) 300 K; (Δ) 325 K y (○) 350 K

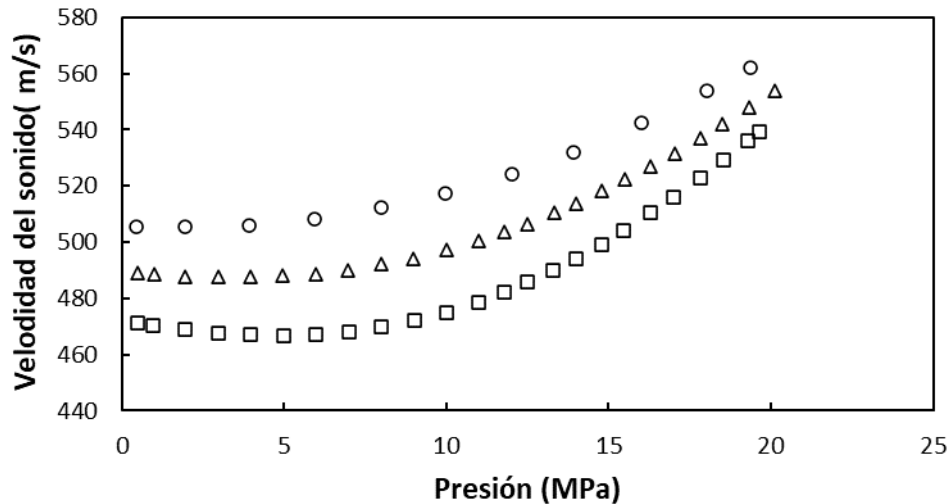


Figura 3. Velocidad del sonido de la mezcla [hidrógeno (0,1) + metano (0,9)] en función de la presión a temperaturas: (□) 300 K; (Δ) 325 K y (○) 350 K

Se puede observar como, para esta mezcla, la velocidad del sonido presenta un mínimo para las isotermas de 300 K y 335 K que ya no aparece a la temperatura de 350 K.

Los datos experimentales se compararon con la ecuación de referencia de la industria gasista (GERG-2008) y los resultados se muestran gráficamente en la figura 4.

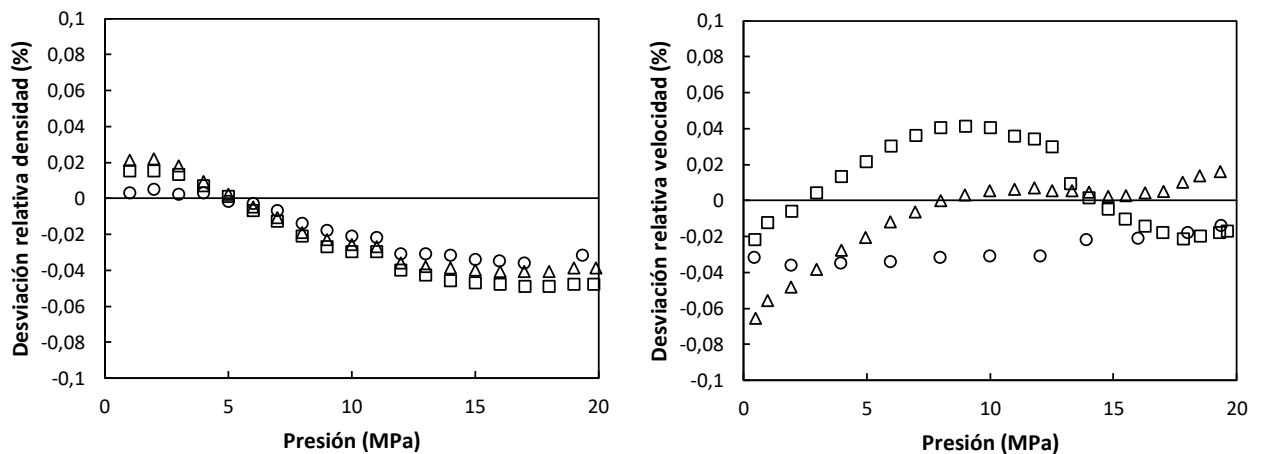


Figura 4. Desviaciones relativas respecto a la ecuación GERG-2008 en función de la presión para la densidad (gráfica izquierda) y para la velocidad del sonido (gráfica derecha) a temperaturas: (□) 300 K; (Δ) 325 K y (○) 350 K de la mezcla [hidrógeno (0,1) + metano (0,9)]

La figura 4 muestra como las desviaciones relativas observadas entre los valores experimentales y la ecuación GERG-2008 están dentro del 0,1% que es la incertidumbre de la ecuación, pero no dentro de la incertidumbre de las medidas en el caso de la velocidad del sonido. Asimismo, se observa que la tendencia de las desviaciones es distinta para ambas magnitudes. En el caso de la densidad a bajas presiones las densidades experimentales son mayores que las calculadas, pero a partir de 5 MPa ocurre al contrario, es decir, los valores

experimentales de la densidad son inferiores a los calculados por GERG-2008, acentuándose esa diferencia a medida que la presión aumenta; este comportamiento es similar para las tres isotermas estudiadas. Sin embargo, en el caso de las velocidades del sonido, las desviaciones observadas tienen el comportamiento inverso; a bajas presiones las velocidades del sonido experimentales son inferiores a las calculadas con la ecuación GERG-2008 y, al aumentar la presión las desviaciones se hacen positivas, este cambio ocurre a mayor presión a medida que aumenta la temperatura. En el caso de la isoterma de 300 K, a partir de 12 MPa las desviaciones vuelven a ser negativas.

A continuación, se presentan los primeros datos experimentales obtenidos para la velocidad del sonido de la mezcla (hidrógeno + propano) para una fracción molar de hidrógeno de 0,9 a tres temperaturas diferentes. Estos resultados se grafican en la figura 5.

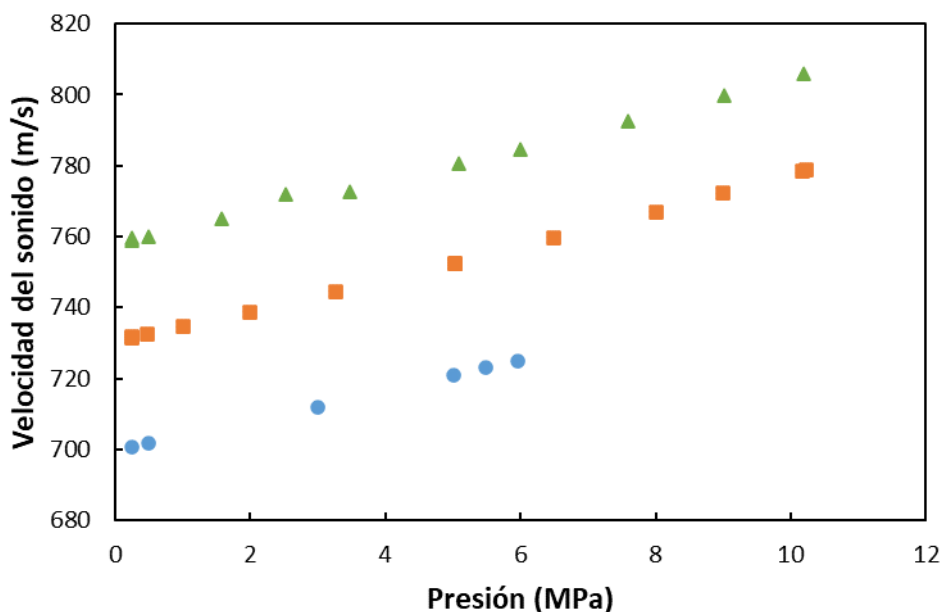


Figura 5. Velocidad del sonido de la mezcla [hidrógeno (0,9) + propano (0,1)] en función de la presión a temperaturas: (●) 273.15 K, (■) 300 K y (▲) 325 K.

A diferencia de la mezcla anterior, se observa que la velocidad del sonido es creciente de forma prácticamente lineal con la presión.

También se han calculado las desviaciones observadas entre los valores experimentales de la velocidad del sonido y los calculados con la ecuación de referencia de la industria gasista GERG-2008. En la figura 6, donde se muestran estos resultados, puede observarse como se obtienen datos experimentales superiores a los calculados a presiones por encima de 2 MPa a 273.15 K y 300 K, mientras que a presiones menores los datos experimentales son menores que los calculados por la ecuación. Asimismo, por encima de 4 MPa, las desviaciones observadas respecto a la ecuación de referencia superan el 0,1%.

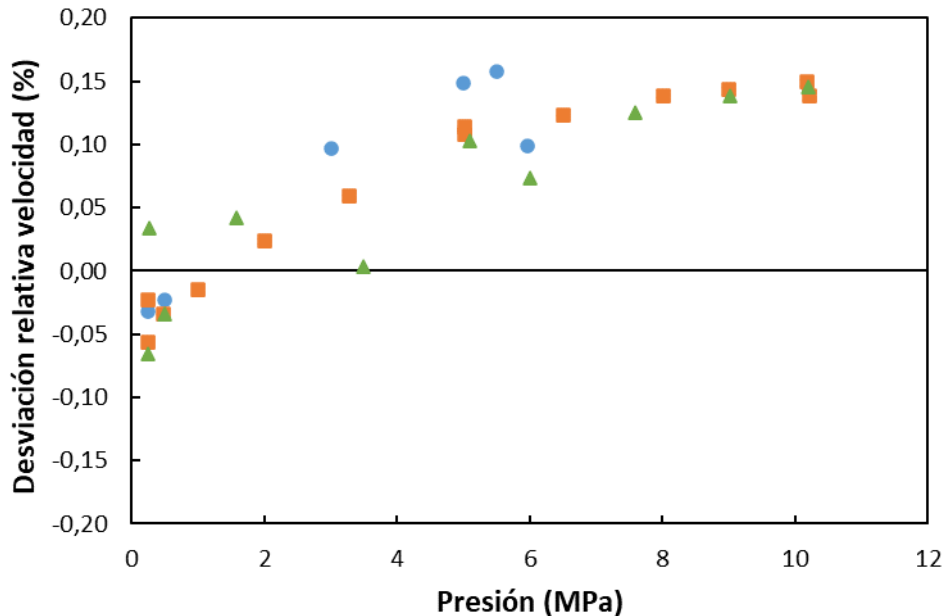


Figura 6. Desviaciones relativas respecto a la ecuación GERG-2008 en función de la presión para la velocidad del sonido a temperaturas: (●) 273.15 K, (■) 300 K y (▲) 325 K de la mezcla [(0,9) hidrógeno + (0,1) propano]

4. CONCLUSIONES

La ecuación de estado GERG 2008 se utiliza como referencia (ISO 20765-2) [7] para el cálculo de las propiedades del gas natural, pero ha sido validada en un rango limitado de gas natural enriquecido con hidrógeno. El proyecto que se presenta tratará de ampliar el conocimiento de las mezclas hidrógeno e hidrocarburos. Los resultados de estas investigaciones beneficiarán a la comunidad científica proporcionando nuevos datos experimentales de baja incertidumbre que permitirán ahondar en el conocimiento de las interacciones moleculares y, por ende, en la mejora de las ecuaciones termodinámicas que modelan su comportamiento.

5. REFERENCIAS

- [1] O. Kunz, W. Wagner, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3032.
- [2] F.J. Pérez-Sanz, J.J. Segovia, M.C. Martín, D. del Campo, M.A. Villamañán, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 224.
- [3] R. Hernández-Gómez, D. Tuma, D. Lozano-Martín, C.R. Chamorro, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 21983.
- [4] R. Susial, A. Gómez-Hernández; D. Lozano-Martín, D. del Campo, M.C. Martín, J.J. Segovia, *J. Chem. Thermodyn.* 135 (2019) 124.
- [5] D. Lozano-Martín, M.C. Martín, C.R. Chamorro, D. Tuma, J.J. Segovia, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 4765.
- [6] R. Hernández-Gómez, D. Tuma, E. Pérez, C.R. Chamorro, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1613.

[7] ISO 20765-2 (2015). Gas natural. Cálculo de las propiedades termodinámicas. Parte 2: Propiedades de fases únicas (gas, líquido y fluido denso) para una gama extensa de aplicaciones.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Española de investigación a través del proyecto ENE2017-88474-R y por el programa europeo EURAMET, EMPIR referencia 20IND10 Decarb.