



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA PETROLERA – PRODUCCIÓN

DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA GENERAR
LA CURVA DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ANA KAREN MIGUEL RAMÍREZ

TUTOR:
DR. T. IVÁN GUERRERO SARABIA
FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., OCTUBRE, 2018

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Samaniego Verduzco Fernando

Secretario: Dra. Gómora Figueroa Ana Paulina

Vocal: Dr. Guerrero Sarabia Teodoro Iván

1 er. Suplente: Dr. López Ramírez Simón

2 d o. Suplente: M.I. Santamaria Guevara Noel E.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Ciudad Universitaria, Cd. MX.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Guerrero Sarabia Teodoro Iván



FIRMA

Resumen

Mantener la continuidad operativa de los sistemas de producción petroleros en instalaciones costa afuera representa un reto importante de ingeniería. Esto se debe a las condiciones extremas de presión y temperatura que caracterizan tales ambientes, las cuales propician diversas problemáticas de aseguramiento de flujo con severas repercusiones operativas y económicas. En el caso de los sistemas de producción de gas, una de las más importantes es la formación de hidratos, ya que estos pueden obstruir totalmente el flujo de fluidos en los ductos submarinos en periodos cortos de tiempo.

Con la finalidad de diseñar oportunamente estrategias preventivas o de remediación, es claro que los métodos y herramientas computacionales para predecir las condiciones en que se forman los hidratos resultan de interés en la industria. De esta manera, el presente trabajo tiene como objetivo: *“Investigar métodos teóricos y empíricos para generar la curva de formación de hidratos de gas, evaluarlos con datos experimentales publicados en la literatura especializada, e implementarlos en una herramienta computacional”*.

El trabajo comienza con una revisión de los fundamentos para el estudio de los hidratos de gas; se describen las estructuras cristalinas y se discute la solubilidad de las moléculas huéspedes; por otra parte, se abordan las propiedades de los hidratos, así como las condiciones en que se forman. Además, se incluye un apartado donde se describen brevemente las problemáticas relacionadas con la formación de tapones de hidratos en ductos, así como los métodos de mitigación y remediación más utilizados en la industria.

Se presenta un resumen de algunos de los métodos más relevantes para predecir la formación de hidratos; en particular, se describen detalladamente los modelos teóricos y las correlaciones empíricas que se utilizarán en este proyecto para tal efecto. Posteriormente, se explican las características y funciones del programa de cómputo desarrollado con base en los métodos seleccionados.

Para concluir, se presentan y discuten los resultados de la evaluación de los métodos referidos con base en datos experimentales recopilados de la literatura. Se consideran casos correspondientes a componentes puros, tanto orgánicos como inorgánicos, así como a sistemas multicomponentes y mezclas con un inhibidor termodinámico (metanol).

Abstract

Maintaining the operational continuity of oil production systems in offshore facilities represents a major engineering challenge, due to the extreme conditions of pressure and temperature that characterize such environments, causing different flow assurance problems with severe operational and economic repercussions. In the case of gas production systems, one of the most important is the hydrates formation, since these may completely obstruct the flow of fluids in submarine pipelines in short periods of time.

In order to design timely preventive or remediation strategies, it is clear that the methods and computational tools to predict the conditions under which hydrates are formed are of interest to the industry. In this way, the present work aims to: "Investigate theoretical and empirical methods to generate the gas hydrate formation curve, evaluate such methods with experimental data published in the specialized literature, and implement them in a computational tool".

The work begins with a review of the fundamentals for the gas hydrates study; the crystalline structures are described and guest molecules solubility is discussed; on the other hand, the hydrates properties are addressed, as well as the conditions in which they are formed. In addition, a description of the problems related to the formation of hydrate plugs in pipelines, as well as the mitigation and remediation methods most used in the industry is included.

A summary of some of the most relevant methods to predict the hydrates formation is presented; in particular, the theoretical models and the empirical correlations that will be used in this project are described in detail. Subsequently, the characteristics

and functions of the developed computer program based on the selected methods are explained.

To conclude, the results of the evaluation of the referred methods are presented and discussed based on collected experimental data from the literature. Cases corresponding to pure components, both organic and inorganic, as well as to multicomponent systems and mixtures with a thermodynamic inhibitor (methanol) are considered.

Contenido

Resumen	II
Abstract	IV
Contenido	VI
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XII
Capítulo 1. Introducción	1
Objetivo	3
Objetivos específicos	3
Capítulo 2. Fundamentos	4
2.1 Hidratos de gas	4
2.1.1 Estructuras cristalinas.....	5
2.1.2 Solubilidad del gas huésped	12
2.1.3 Propiedades de los hidratos de gas.....	12
2.1.4 Condiciones de formación de hidratos de gas	15
2.2 Problemáticas asociadas a la formación de hidratos en ductos	20
2.2.1 Formación de tapones de hidratos en sistemas costa afuera.....	24
Capítulo 3. Revisión de la literatura	30
3.1 Estudios experimentales	30
3.2 Estudios empíricos.....	34
3.3 Estudios teóricos.....	36
Capítulo 4. Métodos de predicción de la curva de formación de hidratos	40
4.1 Métodos teóricos.....	40
4.1.1 Modelo de van der Waals y Platteeuw (1958)	41
4.1.2 Modelo de Munck, Skjold-Jorgensen y Rasmussen (1988)	49
4.2 Métodos empíricos.....	52
4.2.1 Correlación de Wilcox, Carson y Katz (1941)	52

4.2.2 Método de Katz (1945)	54
4.2.3 Correlaciones de Bahadori y Vuthaluru (2009)	55
Capítulo 5. Programa de cómputo	59
5.1 Descripción del programa de cómputo.....	59
5.2 Diagramas de flujo	64
Capítulo 6. Evaluación.....	68
6.1 Componentes puros	68
6.1.1 Hidratos de metano.....	69
6.1.2 Hidratos de etano.....	72
6.1.3 Hidratos de propano	74
6.1.4 Hidratos de i-butano.....	75
6.1.5 Hidratos de nitrógeno.....	77
6.1.6 Hidratos de dióxido de carbono	78
6.1.7 Hidratos de sulfuro de hidrógeno	80
6.2 Mezclas de gases huéspedes	82
6.2.1 Mezclas binarias de $C_1 + C_2$	82
6.2.2 Mezclas ternarias de $C_1 + CO_2 + H_2S$	85
6.2.3 Muestras de gas natural	87
6.3 Efecto del metanol	91
6.3.1 Mezcla binaria $C_1 + CH_3OH$	91
6.3.2 Mezcla ternaria $C_1 + C_3 + CH_3OH$	93
Conclusiones y recomendaciones	95
Conclusiones	95
Recomendaciones	97
Referencias	98
Nomenclatura	102
ANEXO A. Cálculo de la fugacidad	104

Lista de figuras

Fig.2.1 Tipos de estructuras, así como los tipos de cavidades que las forman (Sloan et al., 2011).....	6
Figura 2.2 Presión de formación a una temperatura de 273 [K] para un hidrato compuesto de un componente puro, para los primeros cuatro hidrocarburos comunes respecto al logaritmo de la relación huésped:cavidad (modificado de Sloan, et al., 2011).....	11
Fig. 2.3 Consumo de gas vs. tiempo de formación de hidratos (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	17
Fig. 2.4 Curva típica de la formación de hidratos (modificada de Sloan et al., 2011).....	18
Fig. 2.5 Diagrama de fase para algunos gases hidrocarburos que forman hidratos (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	19
Fig. 2.6 Se presentan dos maneras en que un bache puede romper una tubería: (a) por altas velocidades del tapón cuando la tubería presenta cambios de pendiente, y (b), por la combinación de movimiento del tapón y la compresión del gas cuando se presenta una obstrucción en la tubería (modificada de Chevron Canada Resources, 1992).....	21
Fig. 2.7 Riesgo de seguridad causado por tapones múltiples de hidratos de gas que entrapan presiones intermedias (modificada de Chevron Canada Resources, 1992).....	22
Fig. 2.8 Puntos de formación de tapones de hidratos en sistemas costa afuera (modificada de Sloan, et al., 2011).....	25

Fig. 2.9 Condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos (región gris) como función de la concentración de metanol en el agua libre para una mezcla dada de gas. Las condiciones del fluido en la línea de flujo en estado estacionario se muestran a diferentes distancias (de 7 a 50 millas en la curva) a lo largo de la curva (línea negra) (modificada de Sloan, et al., 2011).	26
Fig. 4.1 Gráfica de temperatura vs. presión de formación de hidratos de gas para diferentes densidades relativas (Katz, 1945)	55
Fig. 5.1 Código del programa de cómputo.....	60
Fig. 5.2 Ventana “ <i>Initial properties</i> ”	61
Fig. 5.3 Ventana “ <i>Formation Conditions</i> ”	63
Fig. 5.4 Ventana “ <i>Gas Hydrate Curve</i> ”	64
Fig. 5.5 Diagrama de flujo general para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos empíricos y teóricos.....	65
Fig. 5.6 Diagrama de flujo para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos teóricos.....	66
Fig. 5.7 Diagrama de flujo para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos empíricos.....	67
Fig. 6.1 Comparación de los valores calculados y los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961), en la región I-H-V de la curva de hidratos de metano.....	70
Fig. 6.2 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961), para la curva de hidratos de metano en la región L _w -H-V.....	71

Fig. 6.3 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Deaton y Frots (1946) para la curva de hidratos de etano en la región I-H-V.....	72
Fig. 6.4 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Deaton y Frots (1946) para la curva de hidratos de etano en la región L _w -H-V	73
Fig. 6.5 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Holder y Godbole (1982) para la curva de hidratos de propano en la región I-H-V.....	74
Fig. 6.6 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Miller y Strong (1946) para la curva de hidratos de propano en la región L _w -H-V.....	75
Fig. 6.7 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968) para la curva de hidratos de i-butano en la región I-H-V.....	76
Fig. 6.8 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968) para la curva de hidratos de i-butano en la región L _w -H-V.....	77
Fig. 6.9 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Jhaveri y Robinson (1965) para la curva de hidratos de nitrógeno en la región L _w -H-V.....	78
Fig. 6.10 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955) para la curva de hidratos de dióxido de carbono en la región I-H-V.....	79

Fig. 6.11 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955) para la curva de hidratos de dióxido de carbono en la región L _w -H-V	80
Fig. 6.12 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955) para la curva de hidratos de sulfuro de hidrógeno en la región I-H-V	81
Fig. 6.13 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Selleck et al. (1952) para la curva de hidratos de sulfuro de hidrógeno en la región L _w -H-V.....	81
Fig. 6.14 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946) para las curvas de formación de hidratos de sistemas binarios de C ₁ -C ₂ en la región L _w -H-V.....	83
Fig. 6.15 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Sun et al. (2003) para las curvas de formación de hidratos de sistemas ternarios de C ₁ -CO ₂ -H ₂ S en la región L _w -H-V.....	85
Fig. 6.16 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946) de las curvas de formación de hidratos de las muestras de gas natural	88
Fig. 6.17 Comparación de las curvas de formación de hidratos de metano a diferentes concentraciones de metanol, calculadas con los modelos de MSR y MWP, y datos experimentales disponibles	92
Fig. 6.18 Comparación de las curvas de formación de hidratos para una mezcla de metano y propano a diferentes concentraciones de metanol, calculadas con los modelos de MSR y MWP, y datos experimentales disponibles.....	94

Lista de tablas

Tabla 2.1 Características geométricas de las de cavidades (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	8
Tabla 2.2 Relación del diámetro de las moléculas huéspedes ⁺ con respecto al diámetro de la cavidad [#] , para cinco gases hidrocarburos (modificada de Sloan, Koh, y Sum, 2011).....	9
Tabla 2.3 Comparación entre las propiedades del hielo y las estructuras SI, SII de los hidratos de gas [*] (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	13
Tabla 3.1 Estudios experimentales para los hidratos de gas.....	31
Tabla 3.2 Correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos.....	34
Tabla 3.3 Modelos termodinámicos para predecir la formación de hidratos.....	37
Tabla 4.1 Constantes utilizadas para el cálculo de la constante de Henry (modificada de Holder et al., 1988).....	43
Tabla 4.2 Radio de la cavidad ($R_{(celda)}$) y número de coordinación de la celda (z) (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	44
Tabla 4.3 Parámetros de Kihara para el cálculo del potencial de la celda (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	45
Tabla 4.4 Parámetros de compresibilidad obtenidos por regresión lineal para un volumen de hidrato (modificada de Sloan y Koh, 2008).....	47
Tabla 4.5 Parámetros de expansión térmica para cierto volumen de hidratos (Sloan y Koh, 2008).....	48

Tabla 4.6 Propiedades termodinámicas referidas a una T_0 y p_0 en la Ec. (4.9) (modificada de Herslund, et al., 2013).....	48
Tabla 4.7 Parámetros de A y B para el cálculo de la constante de Langmuir (modificada de Munck J., et al., 1988).....	50
Tabla 4.8 Constantes físicas utilizadas en la Ec. (4.12) (modificada de Munck, et al., (1988).....	51
Tabla 4.9 Expresiones para el cálculo del coeficiente de actividad de agua, γ_w , en sistemas que contienen inhibidor (X_I fracción mol del inhibidor) (modificada de Holder, et al., 1988).....	52
Tabla 4.10 Constantes para resolver la Ec. (4.17) (Sloan y Koh, 2008).....	53
Tabla 4.11 Constantes para predecir la temperatura de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vuthaluru H., 2009).	56
Tabla 4.12 Constantes para predecir la presión de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vuthaluru H., 2009).	57
Tabla 6.1 Evaluación de los métodos para calcular la curva de hidratos de metano en la región L_w -H-V, con base en los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961).....	71
Tabla 6.2 Evaluación de los métodos para calcular la curva de hidratos de etano en la región L_w -H-V, con base en los datos experimentales de Deaton y Frots (1946).....	73
Tabla 6.3 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Deaton y Frost (1946) para sistemas binarios de C_1 - C_2 en la región L_w -H-V	84
Tabla 6.4 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Sun et al. (2003) para sistemas ternarios de C_1 - CO_2 - H_2S en la región L_w -H-V	87

Tabla 6.5 Composición (% mol) de las muestras de gas natural reportadas por Deaton y Frost (1946).....	88
Tabla 6.6 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Deaton y Frost (1946) para muestras de gas de natural en la región L _w -H-V	90
Tabla 6.7 Evaluación de los modelos MSR y MWP para calcular la curva de hidratos de metano a diferentes concentraciones de metanol.....	92
Tabla 6.8 Evaluación de los modelos MSR y MWP para calcular la curva de hidratos de una mezcla de metano y propano a diferentes concentraciones de metanol.....	94
Tabla A.1 Coeficientes de interacción binaria (modificada de Tarek, 2016).....	105

Capítulo 1

Introducción

Con la declinación de los yacimientos convencionales de aceite y gas, la industria petrolera ha optado por la exploración y explotación de los recursos no convencionales, los cuales se encuentran principalmente en aguas profundas y ultraprofundas. La explotación de estos campos no es tarea fácil debido a las condiciones extremas de alta presión y baja temperatura a las que se encuentran. Así, el transporte de hidrocarburos desde el yacimiento hasta las instalaciones superficiales puede traer consigo diversas problemáticas, con repercusiones importantes en el aseguramiento de la producción.

Una de estas problemáticas es la formación de hidratos en las tuberías submarinas que transportan la producción de los campos de gas. Estos pueden manifestarse y obstruir totalmente el paso de fluidos en un lapso de horas, a diferencia de los depósitos de asfaltenos o parafinas, los cuales pueden tomar días o incluso meses.

De acuerdo con Obanijesu et al. (2011), anualmente se gastan cientos de millones de dólares en tecnologías para prevenir la formación de hidratos; de estos recursos, el 50% se utiliza principalmente en la inyección de inhibidores; y se invierte cerca de un millón de dólares por cada milla de ducto en el aislamiento de las tuberías para mantener la corriente de gas a una temperatura mayor a la de formación de los hidratos. Por lo anterior, la mayor parte de los esfuerzos de la industria han

estado orientados a prevenir e inhibir la formación y/o depósito de los hidratos de gas.

En el caso de México, existen algunos campos de gas natural en aguas profundas, cuyas condiciones pueden favorecer la formación de hidratos en el sistema de producción. Tal es el caso del campo de gas no asociado Lakash, cuyas reservas probadas (1P) se estiman en 362 MMMPC y sus reservas probables (2P) en 576 MMMPCS (CNIH, 2018). Por lo tanto, es de interés en la industria petrolera del país estudiar los mecanismos que gobiernan la formación de los hidratos e investigar métodos para predecir las condiciones de presión y temperatura en que se presentan; ello permitirá establecer oportunamente estrategias de aseguramiento del flujo y garantizar la operación segura de los sistemas de producción y transporte de hidrocarburos costa afuera.

Los hidratos de gas comenzaron a estudiarse en el siglo XIX, principalmente como una curiosidad científica de laboratorio. Sin embargo, no fue hasta 1930 que su estudio cobró relevancia cuando se encontró que eran los causantes del taponamiento de ductos en Rusia. Desde entonces se han realizado numerosas investigaciones para el entendimiento del comportamiento de los hidratos, especialmente en la última década (Sloan, 2008).

Actualmente, existen tres métodos para predecir las condiciones de presión y temperatura de formación de los hidratos: experimentales, empíricos y teóricos. Los primeros son muy costosos y sólo abarcan un rango limitado de condiciones de operación. En cuanto al enfoque empírico, no siempre se cuenta con correlaciones para los sistemas de interés, o éstas presentan restricciones importantes en cuanto a su uso. Por otra parte, los modelos teóricos están basados en principios físicos; por lo tanto, tienen un mayor rango de aplicación y es de esperar que reproduzcan mejor el comportamiento observado de los hidratos.

De esta manera, considerando la importancia de predecir las condiciones de formación de los hidratos de gas en los sistemas de producción petroleros, esta tesis tiene los objetivos que se refieren a continuación.

Objetivo

- Investigar métodos teóricos y empíricos para generar la curva de formación de hidratos de gas, evaluarlos con datos experimentales publicados en la literatura especializada, e implementarlos en una herramienta computacional.

Objetivos específicos

- Revisar fundamentos de los mecanismos de formación de hidratos de gas.
- Recopilar datos experimentales para las condiciones de formación de hidratos para los gases hidrocarburos y no hidrocarburos más comunes en la industria petrolera, incluyendo casos con el uso de un inhibidor termodinámico.
- Analizar y documentar métodos empíricos y teóricos para predecir la curva de formación de hidratos gas.
- Evaluar los métodos seleccionados con los datos experimentales recabados.
- Con base en los métodos seleccionados, desarrollar una herramienta computacional que permita predecir las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos de gas. La herramienta incluirá funciones, para incorporar el efecto de algunos de los inhibidores termodinámicos más utilizados en la industria.

Capítulo 2

Fundamentos

En este capítulo se revisan los fundamentos para el estudio de los hidratos de gas; inicialmente se describen las estructuras cristalinas que forman y se discute la solubilidad de las moléculas huéspedes; posteriormente, se abordan las propiedades típicas de los hidratos, así como las condiciones de presión y temperatura en que se forman. Además, se incluye un apartado donde se describen brevemente las problemáticas asociadas a la formación de hidratos en ductos, así como los métodos de mitigación y remediación más utilizados en la industria.

2.1 Hidratos de gas

Los hidratos de gas son sólidos con estructuras cristalinas, constituidos por agua y gases hidrocarburos (metano, etano, propano, i-butano y n-butano), así como no hidrocarburos (nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno). Los hidratos se originan debido a que las moléculas de gas se enclaustran dentro de las cavidades formadas por las moléculas de agua; las cuales suelen llamarse moléculas anfitrionas, y las moléculas de gas se conocen como moléculas huéspedes.

Los hidratos de gas pertenecen a la familia de los clatratos y pueden clasificarse de acuerdo al tipo de su molécula huésped. Los más comunes y de mayor interés en la industria petrolera son los hidratos de metano.

Los hidratos de gas se definen en función de sus dos características principales: 1) estructura y 2) solubilidad de la molécula huésped en la fase acuosa. A continuación, se explican estos conceptos.

2.1.1 Estructuras cristalinas

Las estructuras cristalinas de los hidratos tienen un arreglo en forma de cavidades poliédricas, que se originan por los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua debido a que no existen enlaces químicos entre éstas y a su vez éstas interactúan con las moléculas huéspedes. Por esta razón, la estabilidad de las cavidades dependerá de la inclusión a través del mismo tipo de interacción de las moléculas huéspedes dentro de éstas, como resultado de las fuerzas de atracción de van der Waals.

Las características de las estructuras cristalinas referidas dependen del tipo y número de cavidades, así como el tipo y los tamaños de las moléculas huéspedes. De acuerdo con Sloan y Koh (2008), se han establecido tres tipos de estructuras (**Figura 2.1**): estructura I (SI), estructura II (SII), y estructura H (SH). En este sentido, es importante mencionar que las primeras dos son las de mayor interés en la industria petrolera. A continuación, se explican las características principales de tales estructuras.

2.1.1.1 Estructura SI

La SI es una estructura cúbica que consta de un arreglo de 46 moléculas anfitrionas por unidad de celda, formando dos cavidades de tamaño pequeño y seis cavidades de tamaño grande. Las cavidades pequeñas son de tipo dodecaedro y se originan por la combinación de 12 caras pentagonales con cinco bordes, lo cual se designa como 5^{12} ; este tipo de cavidad es la unidad básica para las tres estructuras. Por otra

parte, las cavidades grandes consisten en 12 caras pentagonales y dos hexagonales, y se denotan como $5^{12}6^2$ (Almenningen, 2015), como se muestra en la Figura 2.1.

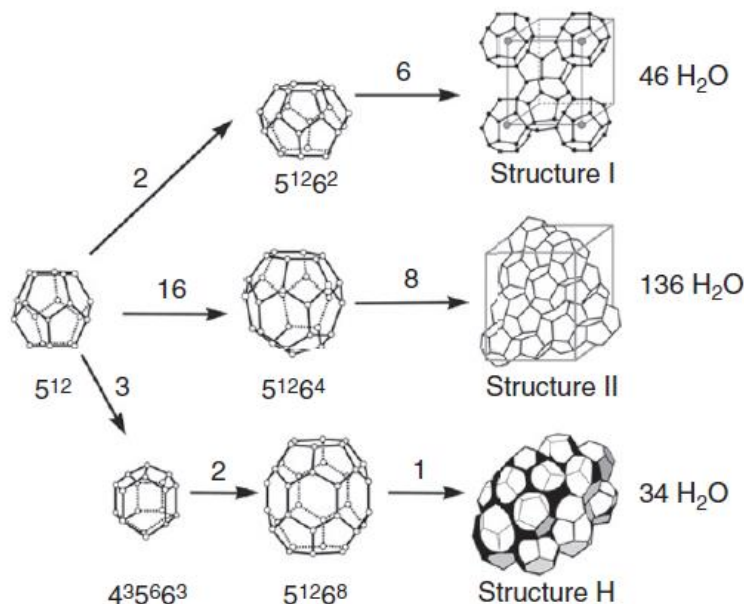


Fig.2.1 Tipos de estructuras y tipos de cavidades que las forman (Sloan et al., 2011).

Estos dos tipos de cavidades pueden albergar moléculas huéspedes con un diámetro de 4.2 a 6 Ångstrom (Å), tales como el metano, etano, ciclopropano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, óxido de etileno y xenón.

Como se mencionó anteriormente, debido a que los enlaces químicos entre una cavidad y una molécula huésped son nulos, la presencia de dicha molécula mantiene la cavidad abierta. Si éstas no estuviesen llenas las estructuras del hidrato colapsarían, pues no habría puentes de hidrógeno entre el huésped y el anfitrión. Por ejemplo, las cavidades 5^{12} suelen contener moléculas de metano (4.36 Å), las cuales pueden mantener efectivamente abiertas este tipo de cavidades, estabilizando la estructura. Mientras que las cavidades $5^{12}6^2$ generalmente contienen moléculas como el etano (5.5 Å), cuyo componente es el segundo más común del gas natural. La cavidad $5^{12}6^2$ también puede contener moléculas de

metano, pero como este compuesto es más pequeño para mantener abierta esta cavidad, generalmente se mezcla con el etano. Cuando esto ocurre se forma la estructura SI, que es la que mayormente se encuentra en la naturaleza, dado que el metano es el componente más común encontrado en los hidratos.

2.1.1.2 Estructura SII

La estructura cúbica SII consta de un arreglo de 136 moléculas anfitrionas, las cuales forman 16 cavidades de tamaño pequeño (5^{12}), así como ocho cavidades grandes con doce caras pentagonales y cuatro hexagonales ($5^{12}6^4$). El diámetro característico de las moléculas huéspedes (generalmente, propano, i-butano, y ciclopentano) es de 6 a 7 Å; esta cavidad también podría contener moléculas pequeñas con diámetros menores a 4.2 Å, tales como las de nitrógeno, hidrógeno, argón, kriptón y oxígeno.

2.1.1.3 Estructura SH

La estructura hexagonal H consta de un arreglo de 34 moléculas anfitrionas que forman tres cavidades de tamaño pequeño (5^{12}), dos cavidades de tamaño intermedio ($4^35^66^3$), y una cavidad de tamaño grande ($5^{12}6^8$). Las cuales incluyen moléculas huéspedes con un diámetro de 7 a 9 Å, por ejemplo, de i-pentano o neo-hexano (2,2-dimetil butano); adicionalmente, podrían contener moléculas de metano, sulfuro de hidrógeno, o nitrógeno.

En la **Tabla 2.1** se indican las características geométricas de las cavidades correspondientes a los tres tipos de estructuras descritas anteriormente.

Tabla 2.1 Características geométricas de las de cavidades (modificada de Sloan y Koh, 2008).

Estructura del hidrato	SI		SII		SH		
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediano	Grande
Número de cavidades / unidad de celda	5 ¹² 2	5 ¹² 6 ² 6	5 ¹² 16	5 ¹² 6 ⁴ 8	5 ¹² 3	4 ³ 5 ⁶ 6 ³ 2	5 ¹² 6 ⁸ 1
Radio ⁺ promedio de la cavidad (Armstrong)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 [#]	4.06 [#]	5.71 [#]
Número de coordinación [*]	20	24	20	28	20	20	36
Número de moléculas de agua por unidad de celda	46		136		34		
⁺ El promedio del radio de la cavidad variará con la temperatura, presión y la composición de la molécula huésped. [*] Número de átomos de oxígeno en la periferia de cada cavidad [#] Cavidades de la estructura H estimadas por modelos geométricos							

2.1.1.4 Reglas empíricas que surgen de las estructuras cristalinas de los hidratos

Sloan et al. (2011) propusieron las siguientes cuatro reglas empíricas para definir las estructuras de los hidratos:

1. El ajuste de la molécula huésped dentro de la cavidad formada por las moléculas anfitrionas determina la estructura del cristal. Este ajuste se determina como la relación del diámetro de la molécula huésped con respecto al diámetro de la cavidad.

2. En la **Tabla 2.2** se muestra esta relación para los cinco gases hidrocarburos más comunes (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, y $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$), en las cavidades de las estructuras cristalinas SI, y SII.

Tabla 2.2 Relación del diámetro de las moléculas huéspedes⁺ con respecto al diámetro de la cavidad[#], para cinco gases hidrocarburos (modificada de Sloan, Koh, y Sum, 2011).

Moléculas huésped		Diámetro de la molécula / Diámetro de la cavidad			
		Estructura I		Estructura II	
Molécula	Diámetro (Å)	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
CH_4	4.36	0.86	0.74	0.87	0.66
$\text{C}_2\text{H}_6^{\text{a}}$	5.5	1.1	0.94	1.1	0.84
C_3H_8	6.28	1.2	1.1	1.3	0.94
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	6.5	1.4	1.1	1.3	0.98
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	7.1	1.4	1.2	1.4	1.1

La Tabla 2.2 provee tres lineamientos para la estructura y estabilidad de los hidratos:

- Aunque las moléculas huéspedes sean de gran tamaño, no se encuentran como un huésped único para una cavidad.
- El tamaño óptimo de la relación diámetro de la molécula huésped con respecto al diámetro de la cavidad es de 0.86 a 0.98.

Debido a que en el caso del metano la cavidad 5¹² posee relaciones similares en la estructura SI y SII, el factor de control de ajuste es el de la cavidad de mayor tamaño.

Los hidratos concentran energía equivalente a un gas comprimido. Si todas las cavidades estuvieran llenas en las estructuras SI y SII, las moléculas huéspedes estarían mucho más cerca entre ellas que en la fase gaseosa a condiciones ambiente. De hecho, los hidratos concentran un volumen de gas a un factor de 180 aproximadamente, relativo al volumen de gas a una temperatura de 273 [K] y una presión de 1 [atm].

3. En la **Figura 2.2** se muestra la relación que existe entre el tamaño de la molécula huésped con respecto al de la cavidad, la cual controla la presión y temperatura de formación de hidratos. En este caso se mantuvo una temperatura constante de 273 [K], y se analizó el comportamiento de la presión en los primeros cuatro hidrocarburos de la Tabla 2.2 (5^{12} para CH_4 , $5^{12}6^2$ para C_2H_6 , $5^{12}6^4$ para C_3H_8 y $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$). Donde se observa que conforme una molécula ajusta mejor en la cavidad, la presión de formación de los hidratos decrece. Por ejemplo, el metano tiene un ajuste relativamente pobre (0.86) en la cavidad 5^{12} , entonces la presión de formación de hidratos de metano es alta (2.56 MPa). En contraste, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ presenta un buen ajuste (0.98) en la cavidad $5^{12}6^4$, obteniendo una baja presión de formación (0.133 MPa).

Las reglas empíricas anteriores conectan la estabilidad de la presión-temperatura con la estructura cristalina de los hidratos. Normalmente, el gas natural está compuesto de un gran número de componentes, incluyendo gases ácidos como el CO_2 y H_2S . Estas reglas empíricas se aplican a los gases de un componente y dos componentes. Para determinar las condiciones de estabilización de mezclas de gases complejos se utilizan programas de cómputo comerciales, tales como: Multiflash[®], PVTsim[®], DBRHydrate[®], HWHyd, o CSMGem, para determinar las condiciones de presión y temperatura para la formación de los hidratos.

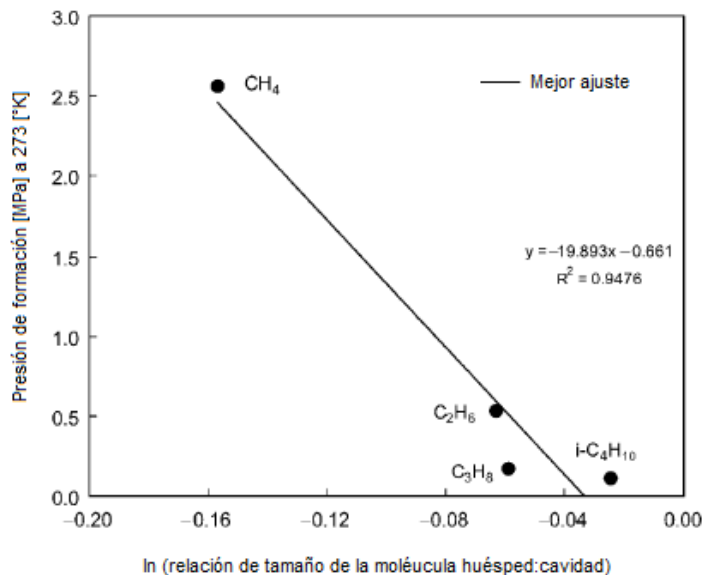


Figura 2.2 Presión de formación a una temperatura de 273 [K] para un hidrato compuesto de un componente puro, para los primeros cuatro hidrocarburos comunes respecto al logaritmo de la relación huésped:cavidad (modificado de Sloan, et al., 2011).

- Los hidratos usualmente forman una película en la interfase gas-agua, debido a que su composición molar consiste en el 85% de agua y 15% de gas. Los hidratos contienen altas concentraciones de hidrocarburos y agua que se encuentran normalmente en una sola fase. Cada 10,000 moléculas de agua líquida disuelven únicamente ocho moléculas de metano gaseoso a condiciones ambiente. Similarmente, 1,000 moléculas de metano gaseoso tendrán únicamente una sola molécula de agua vaporizada, De lo cual se puede concluir que el metano y el agua son moléculas muy distintas.

Para las tres estructuras de los hidratos de gas, la relación de agua-hidrocarburo es muy alta (85:15) cuando todas las cavidades están llenas.

Los hidratos normalmente forman una interfase agua-hidrocarburo, como consecuencia del desajuste entre; (1) el requerimiento de altas concentraciones de ambos componentes del hidrato y (2) la insolubilidad (bajas concentraciones) de hidrocarburos y agua.

2.1.2 Solubilidad del gas huésped

De acuerdo con Campbell (1992), la molécula huésped dicta el tipo de estructura que formará el hidrato y su solubilidad gobierna la tasa de formación. A mayor solubilidad de un componente dado, más rápida será la formación del hidrato. Entonces, dada una temperatura un hidrato de metano puro requiere una presión más alta que un hidrato de propano, aunque la solubilidad del metano es mucho mayor que la del propano. Lo anterior porque es mucho más fácil para una molécula pequeña evitar el entrapamiento cuando una cavidad se está cerrando que una molécula de mayor tamaño. Además, hay mayor cantidad de moléculas de metano presentes, por lo que su movimiento es más activo y aleatorio y su tamaño más pequeño; debido a tales características el proceso de clatración tiene mayor dificultad de producirse. La molécula de sulfuro de hidrógeno tiene un tamaño similar a la del metano y se forma en el mismo tipo de estructura, pero es mucho más soluble por lo cual requiere de un veinteavo del tiempo de formación que lo que tardaría un hidrato de metano. Siguiendo este razonamiento, entonces una mezcla de gas natural formará hidratos más fácilmente que un componente puro.

2.1.3 Propiedades de los hidratos de gas

Como se mencionó anteriormente, Sloan y Koh (2008) establecieron que si todas las cavidades de cada estructura están llenas, SI, SII, y, SH, se componen del 85% mol de agua y el 15% del gas huésped. Entonces, ya que los hidratos de gas tienen mayor contenido de agua, se sugiere que la propiedades mecánicas de las tres estructuras deberían ser parecidas a las del hielo. Esta conclusión es cierta como primera aproximación, como se indica en la **Tabla 2.3**, a excepción de las propiedades térmicas.

Tabla 2.3 Comparación entre las propiedades del hielo y las estructuras SI, SII de los hidratos de gas* (modificada de Sloan y Koh, 2008).

Propiedad	Hielo	Estructura I	Estructura II
No. de moléculas anfitrionas	4	46	136
Parámetros del enrejado a 273 [K]	a=4.52, c=7.36	12.0	17.3
Constante dieléctrica a 273 [K]	94	~58	~58
Espectro infrarrojo lejano	Pico en 229.3 [cm ⁻¹]	Pico en 229.3 [cm ⁻¹]	Con otros
Tiempo de reorientación del H ₂ O a 273 [K] [μs]	21	~10	~10
Tiempo de salto por difusión del H ₂ O [μs]	2.7	>200	>200
Propiedades mecánicas			
Módulo de Young isotérmico a 268 [K] [10 ⁹ Pa]	9.5	8.4 ^{est}	8.2 ^{est}
Relación de Poisson	0.3301 ^a	0.31403 ^a	0.31119 ^e
Coefficiente de expansión volumétrica (bulk modulus) [GPa]	8.8; 9.097 ^a	5.6; 8.762 ^a	8.482 ^a
Módulo de corte [GPa]	3.9; 3.488 ^a	2.4; 3.574 ^a	3.6663 ^a
Velocidad compresional, v_p [m/s]	3870.1 ^a	3778 ^{a,b}	3821.8 ^a
Velocidad de corte, V_s [m/s]	1949 ^a	1963.6	2001.14 ^b
Relación de velocidades (compresional/corte)	1.99	1.92	1.91
Propiedades térmicas			
Expansión térmica lineal a 200 [K] [K ⁻¹]	56x10 ⁻⁶	77x10 ⁻⁶	52x10 ⁻⁶
Conductividad térmica [Wm ⁻¹ K ⁻¹] a 263 [K]	2.23 2.18±0.01 ^c	0.49±0.02 0.51±0.01 ^c	0.51±0.02 0.50±0.01 ^c

Tabla 2.3 (Cont.) Comparación entre las propiedades del hielo y las estructuras SI, SII de los hidratos de gas* (modificada de Sloan y Koh, 2008).

Propiedad	Hielo	Estructura I	Estructura II
Coeficiente de compresión volumétrica adiabática (adiabatic bulk compression) 273 [K] [GPa]	12	14 ^{est}	14 ^{est}
Capacidad calorífica [JKg ⁻¹ K ⁻¹]	1700±200 ^c	2080	2130±40 ^c
Índice de refracción (632.8 [nm], -3[°C])	1.3082 ^e	1.346 ^e	1.350 ^e
Densidad [g/cm ³]	0.91 ^f	0.94	1.291 ^g

*Nota: a menos que se indique, los valores se tomaron por Davidson (1983), Davidson et al. (1986) y Ripmeester et al. (1994).

^a Helgerud et al. (2003)[K] a 258-288 [K], 22.4-32.8 [MPa] (hielo, Ih), 258-288 [K], 27.6-62.1 [MPa] (CH₄, SI), 258-288 [K], 30.9-91.6 [MPa] (CH₄-C₂H₆, SII).

^c Waite et al. (2005) a 248-268 [K] (hielo, Ih), 253-288 [K] (CH₄, SI), 248-265.5 [K] (THF, SII).

^d Huang y Fan (2004) para CH₄, SI

^e Bylov y Rasmussen (1997)

^f Fracción ocupadas de las cavidades pequeñas (P) y grandes (G) (calculadas por los modelos teóricos):
 SI=CH₄: 0.87 (P) y CH₄:0.973 (G); SII=CH₄: 0.672 (P), 0.057 (G); C₂H₆: 0.096 (G) únicamente; C₃H₈: 0.84 (G) únicamente.

^g Calculado para 2,2-dimetilpentano 5(Xe, H₂S) · 34H₂O (Udachin et al., 1997); est=estimado.

Como se verá en secciones posteriores, la densidad es una propiedad de suma importancia para caracterizar los hidratos de gas. A continuación, se presenta una correlación empleada para su cálculo, considerando los datos de la Tabla 2.1 (Sloan y Koh, 2008),

$$\rho_h = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^n \frac{n_i MW_j}{N_A a^3}, \quad (2.1)$$

donde:

- MW_j , peso molecular del componente j , considerando las dos fases presentes.
- N_A , Número de Avogadro (6.022×10^{23})
- a , volumen de la celda unitaria, la cual es específica para el tipo de estructura y del tamaño de cavidad ($a = 12 \text{ \AA}$ para SI, y $a = 17.3 \text{ \AA}$ para SII).
- n_i , número de moléculas de un componente j por unidad de celda i

2.1.4 Condiciones de formación de hidratos de gas

De acuerdo con Carroll (2014), la formación de hidratos depende básicamente de la combinación simultánea de los componentes y condiciones que se mencionan a continuación. La presencia de:

1. Agua libre
2. Gases huéspedes (diámetros moleculares menores a 9 \AA)
3. Bajas temperaturas y altas presiones. Generalmente, temperaturas por arriba del punto de congelamiento (273.15 [K]), que no alcancen los 299.8 [K] y, presiones mayores a 1.38 [MPa] . La temperatura y presión de formación exactas dependerán de la composición del gas.

Estas condiciones pueden presentarse en diferentes puntos a lo largo de la trayectoria que siguen los fluidos desde el yacimiento hasta la superficie. Es común que los hidratos se formen en zonas donde el gas experimenta una expansión súbita, como por ejemplo en estranguladores o válvulas, donde la reducción de la presión ocasiona un decremento de la temperatura. Otros factores que afectan o repercuten en la formación de hidratos de gas son la turbulencia, los sitios de nucleación, la formación de cristales en superficies de alta rugosidad, la presencia de sólidos, la acumulación o aglomeración, y la salinidad del agua.

2.1.4.1 Proceso de formación de los hidratos de gas

De acuerdo con Sloan y Koh (2008), la formación de los hidratos de gas se puede explicar mediante dos procesos: (1) el periodo de inducción (se origina la nucleación del cristal) y, (2) el crecimiento del hidrato.

El periodo de inducción es el tiempo durante el cual el núcleo del cristal se forma en la interfase gas-agua. En la práctica, se define como el tiempo transcurrido hasta la aparición de un volumen detectable de la fase hidrato o, equivalentemente, hasta que exista una concentración deseable del número de moles del gas huésped del hidrato. Este fenómeno no es visible en pruebas macroscópicas, y se detecta después de que ha comenzado el crecimiento de los cristales.

La **Figura 2.3** ejemplifica cómo varía el consumo de gas durante el proceso de nucleación y crecimiento de los hidratos, en un sistema agitado a temperatura y presión constantes. El consumo de gas es el gasto de formación de hidratos que puede ser controlado por la cinética o la transferencia de calor o de masa.

En la Figura 2.3 el tiempo de inducción se representa por la región uno. Durante este periodo, las condiciones de presión y temperatura están dentro de la región de metaestabilidad (si ocurriera un periodo de tiempo largo surgiría un estado de no equilibrio). El periodo de crecimiento (en la región dos) es donde los cristales comienzan a dispersarse por la fase líquida y crecerán más rápidamente en cuanto más gas se suministre. Cuando el gas se concentra en las cavidades del hidrato, las moléculas huéspedes están más densamente compactadas que en la fase gas. La tendencia del consumo de gas eventualmente disminuye debido a que el agua se consume por la formación del hidrato.

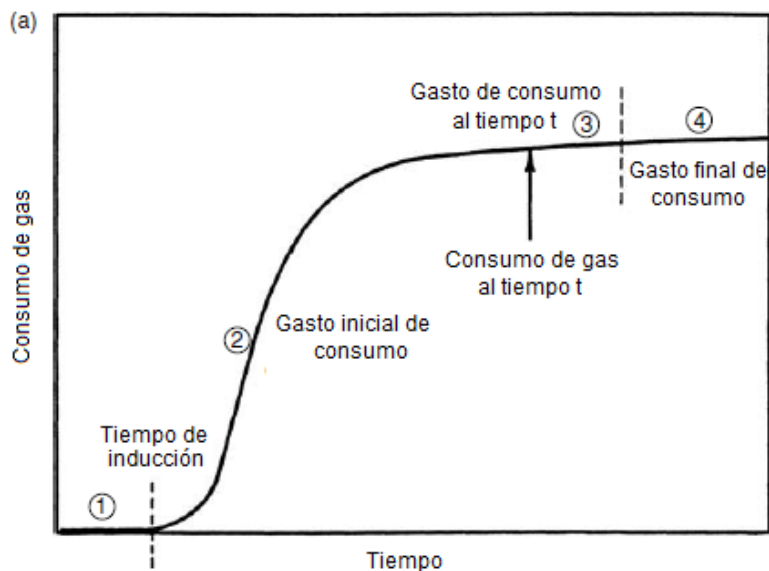


Fig. 2.3. Consumo de gas vs. tiempo de formación de hidratos (modificada de Sloan y Koh, 2008).

2.1.4.2 Curva de formación de hidratos

La **Figura 2.4** muestra una curva típica de formación de hidratos en un diagrama presión-temperatura; se indican la zona de estabilidad de los hidratos (zona de hidratos), y la zona de no equilibrio (zona sin hidratos). A condiciones de p y T cercanas a las establecidas anteriormente, existe una mayor área de estabilidad de hidratos; posteriormente si se aumenta la temperatura puede verse que es factible llegar a la zona libre de hidratos.

Aunque las condiciones de p y T de operación son dos de los factores principales en la formación de hidratos, el tipo de gas huésped es de suma importancia para determinar las condiciones de estabilidad de los hidratos en un diagrama de fases. Estos componentes y condiciones pueden verse modificados por diferentes métodos de disociación de hidratos, como se discute más adelante.

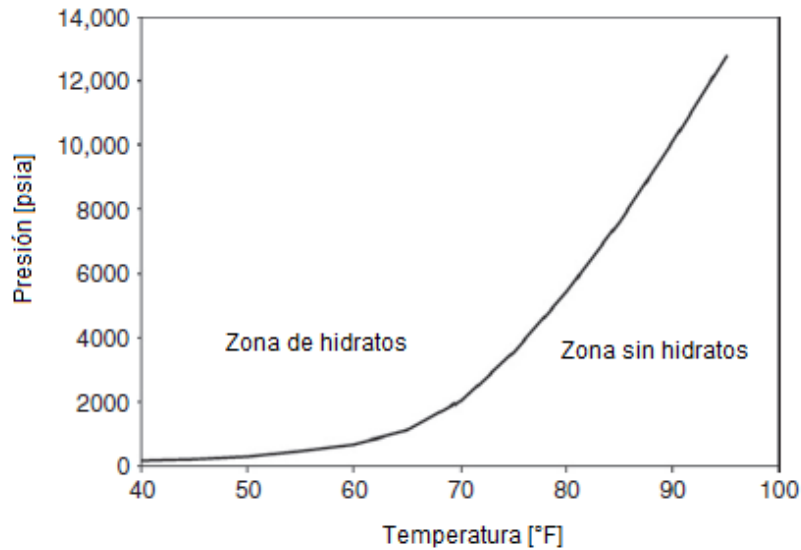


Fig. 2.4 Curva típica de la formación de hidratos (modificada de Sloan et al., 2011)

2.1.4.3 Fases presentes en la formación de hidratos

Una forma de clasificar los tipos de hidratos de gas es a través de las fases presentes cuando se cumple el equilibrio termodinámico para su formación, tales como:

1. Tres fases compresibles (L_w -H-V o I-H-V)
2. Tres fases incompresibles (L_w -H- L_{HC})
3. Puntos cuádruples (L_w -H-V- L_{HC} o I- L_w -H-V)
4. Dos fases en equilibrio (H-V o H- L_{HC}),

donde H denota la fase hidrato, I hielo, V vapor, L_w representan la fase acuosa, y finalmente L_{HC} denota la fase líquida del gas huésped hidrocarburo o no hidrocarburo.

La **Figura 2.5** presenta un diagrama de fases para algunos metano, etano, propano e i-butano. La región de formación de hidratos está a la izquierda de las líneas de las tres fases I-H-V, L_w-H-V, L_w-H-L_{HC} para cada componente, mientras que del lado derecho las fases L_w y V están presentes. La intersección de las líneas de las tres fases define tanto un punto cuádruple inferior, Q₁ (I-L_w-H-V) y uno superior Q₂ (L_w-H-V-L_{HC}). Q₁ representa la transición de I a L_w, donde con el incremento de la temperatura la formación del hidrato depende de las fases vapor y agua líquida. Q₂ indica el punto de intersección de la línea L_w-H-V con la presión de vapor de la molécula huésped, y representa el límite de la temperatura superior para la formación del hidrato (Sloan y Koh, 2008).

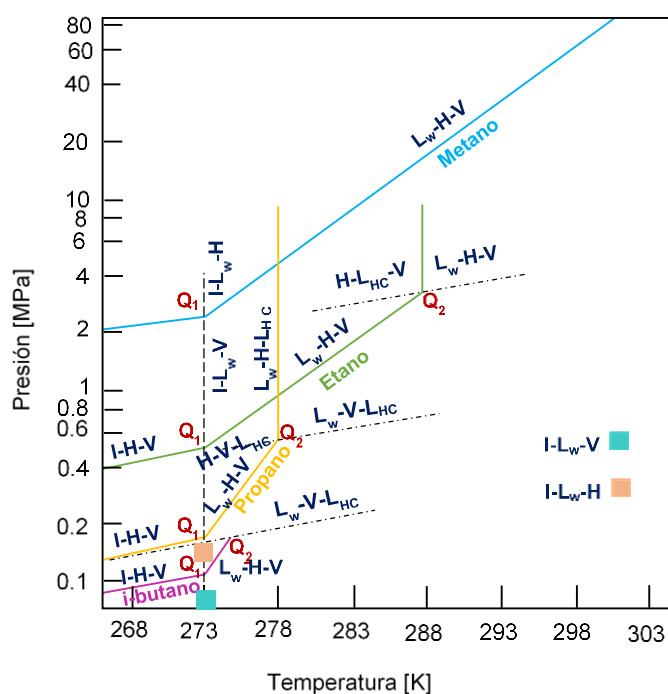


Fig. 2.5 Diagrama de fase para algunos gases hidrocarburos que forman hidratos (modificada de Sloan y Koh, 2008).

La identificación de las fases presentes y su correspondiente composición se determinan a través de cálculos tipo flash. Ahora bien, existen diversos modelos teóricos y empíricos que se utilizan para la predicción de las fases dentro de la estructura SI y SII, tales como: Kalogerakis (1989), Cole y Goodwin (1990), Edmonds et al. (1994, 1995), Tohidi et al. (1995) y Ballard y Sloan (2002) (Sloan y Koh, 2008).

2.2 Problemáticas asociadas a la formación de hidratos en ductos

Durante la producción y transporte de gas natural en sistemas costa afuera, éste puede llegar a estar en contacto con agua libre en las tuberías y formar hidratos bajo ciertas condiciones de operación (alta presión y baja temperatura). Ahora bien, de acuerdo con Sloan et al. (2011), la formación de hidratos no ocurre solamente en sistemas productores de gas; también pueden presentarse en:

- Sistemas dominados por aceite. Estos sistemas tienen gas, aceite y agua. Donde esta última se encuentra emulsionada en pequeñas gotas en la fase aceite, ya sea por la acción de surfactantes y/o los esfuerzos cortantes. Típicamente el colgamiento de aceite llega a ser del 50% (volumen) ó más.
- Sistemas dominados por gas. En este caso, el gas presenta cantidades pequeñas de hidrocarburos líquidos y agua.
- Sistemas de gas y condensado. Estos sistemas se caracterizan porque contienen agua disuelta en el gas y condensado, o suspendida en forma de gotas. A diferencia de los sistemas dominados por la fase aceite, a qui no es el agua que está emulsionada en el hidrocarburo, debido a la ausencia de surfactantes lipofílicos naturales y a la baja viscosidad del aceite.
- Sistemas con altos cortes de agua. Cuando el contenido de agua es grande (colgamiento de agua mayor del 70%), ésta no puede emulsionarse totalmente en la fase aceite, y se separa continuamente. Estos sistemas

tienen gotas pequeñas de agua en el aceite, así como gotas pequeñas de aceite suspendidas en la fase acuosa del separador.

La presencia de hidratos de gas en cualquiera de los sistemas mencionados anteriormente trae consigo problemáticas severas operacionales que conducen a fuertes pérdidas económicas. De acuerdo con Sloan y Koh (2008), los problemas operacionales son causados esencialmente por tres características:

La densidad de los hidratos (similar a la del hielo) y las altas presiones a las que están sometidas las instalaciones costa afuera pueden provocar que el tapón se desplace a una velocidad alta. Las pruebas realizadas en el campo DeepStar Wyoming (1997) reportaron la existencia de tapones de 25 a 200 [pies] con velocidades de entre 60 y 270 [pie/s]. Bajo tales condiciones, las tuberías pueden dañarse de dos formas (**Figura 2.6**): por la presurización del gas corriente abajo del tapón cerca de las válvulas, o por cambios abruptos de la dirección del flujo.

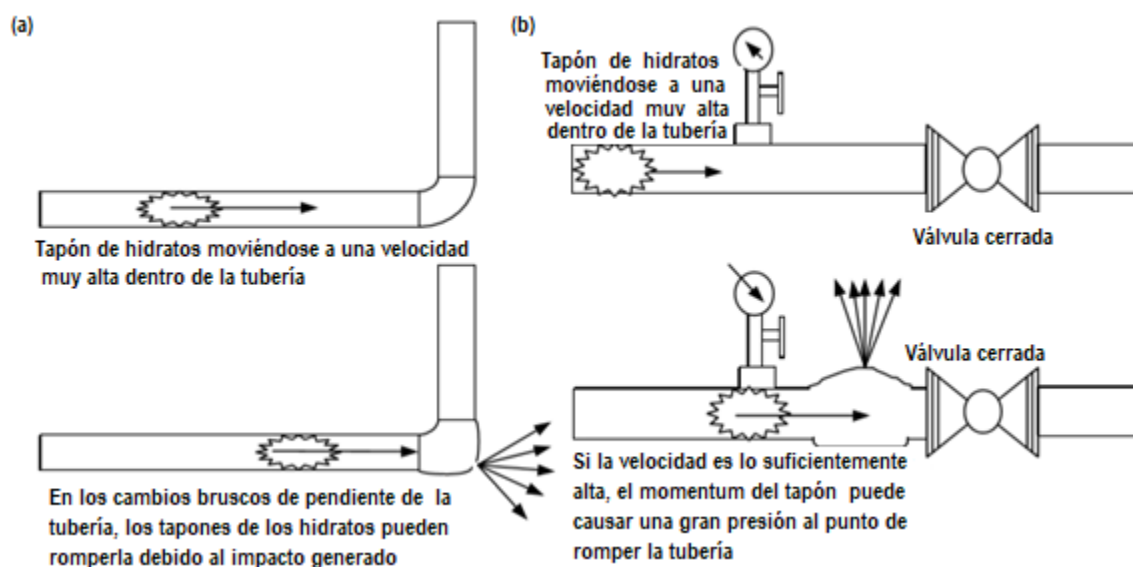


Fig. 2.6. Dos maneras en que un tapón de hidrato puede romper una tubería: (a) por altas velocidades del tapón cuando la tubería presenta cambios de dirección pronunciados, y (b), por la combinación de movimiento del tapón y la compresión del gas cuando se presenta una obstrucción en la tubería (modificada de Chevron Canada Resources, 1992).

- 1) Los hidratos de gas pueden formar uno o tapones múltiples; esta situación es problemática ya que es difícil predecir su ocurrencia y determinar su ubicación. Estos tapones pueden contener presiones diferenciales intermedias o altas, entonces es prudente reducir la presión tanto corriente arriba como corriente abajo, como se muestra en la **Figura 2.7**. Esto con el objetivo de mantener el control térmico e hidráulico de los procesos de limpieza (Sloan, et al., 2011).

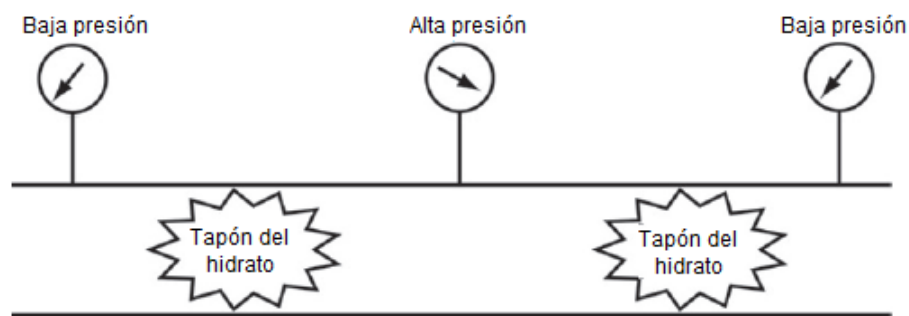


Fig. 2.7 Riesgo de seguridad causado por tapones múltiples de hidratos de gas que entrapan presiones intermedias (modificada de Chevron Canada Resources, 1992).

- 2) Los hidratos contienen 164 volúmenes (a condiciones estándar) de gas + 0.9 volúmenes de agua por volumen de hidrato. Cuando un tapón de hidratos se disocia por la adición de calor, cualquier confinamiento causa un incremento rápido de la presión del gas. El calentamiento no es opción en tuberías enterradas debido a la dificultad de la ubicación del tapón; además, el calentamiento en tuberías inaccesibles es muy costoso.

Otra de las características importantes que provocan problemas operativos en las instalaciones superficiales y submarinas es la composición química del hidrato, especialmente la del gas huésped. De acuerdo con Obanijesu et al. (2011), se puede generar corrosión debido a lo anterior. Ya que los hidratos de gas pueden estar formados por gases ácidos, tales como: H_2S y CO_2 . Los cuales pueden

generar corrosión en las paredes internas de la tubería. Este factor eventualmente pone en riesgo la integridad de la tubería, lo cual puede requerir su remplazo.

En 2000, Fingerhurt y Westlake reportaron que, en Estados Unidos y Canadá, la longitud total de las líneas de transmisión de gas a alta presión era mayor de 480,000 [km]. El costo estimado por falla debido a la ruptura de un gasoducto puede variar de \$500,000 a \$1,000,000 de dólares por día. Lo anterior como consecuencia de la corrosión de la tubería provocada por la formación de hidratos de gas. De hecho, estos mismos autores estiman que el costo total por remplazo de la tubería sobrepasaría los 3 billones de dólares (Obanijesu et al., 2011). Por otra parte, Parker (2004) señaló que los gasoductos de 36 y 42 [pg] tienen un costo de remplazo de alrededor de \$1,767,710 y \$1,977,644 dólares por milla, respectivamente; este costo se distribuye en: 26% debido al material, 45% al trabajo de obra, 22% derecho de vía y 7% por costo de topografía, ingeniería, supervisión, contingencias, asignaciones, y otros gastos generales.

Otros problemas operativos reportados en la literatura debido a la formación y acumulación de hidratos (Hernández, 2014), que demanda servicios de limpieza que resultan tardados y costosos son: restricciones adicionales al flujo por la reducción del diámetro interno y el incremento de la rugosidad de las tuberías; y finalmente, paros y reducción en la eficiencia operativa en los barcos de proceso y tanques de almacenamiento.

2.2.1 Formación de tapones de hidratos en sistemas costa afuera

De acuerdo con Sloan et al. (2011), la formación y acumulación de hidratos ocurre en ductos con presencia de agua libre (particularmente sobre el fondo oceánico), donde hay cambios en la geometría de flujo, y existen condiciones propicias para su formación (por ejemplo, por presencia de arcillas o arenas).

Los tapones de hidratos pueden formarse durante operaciones transitorias y anormales, tales como el arranque o paros operativos. La acumulación de estos fenómenos puede presentarse en: (1) la línea de flujo, (2) la línea o el pozo cuando el agua se ha acumulado durante un cierre con un enfriamiento asociado, (3) una restricción al flujo (por enfriamiento del gas y/o una expansión súbita), o (4) en la línea de exportación cuando el deshidratador no cumplió con su función o porque la inyección del inhibidor ha fallado.

Los hidratos también pueden formarse en el lodo de perforación y otros lugares en el sistema de producción si los factores de formación anteriormente mencionados están presentes.

La **Figura 2.8** muestra la ubicación dónde podrían formarse hidratos durante el proceso de producción, considerando la simplificación de un sistema costa afuera. El hidrocarburo fluye desde el yacimiento, asciende por el pozo, llega al cabezal submarino, y pasa por una línea de flujo que podría medir decenas de kilómetros de longitud antes de subir por el riser a la plataforma de proceso, donde los procesos que se realizan son: (1) separación de las fases, (2) compresión del gas, (3) bombeo del aceite hacia las instalaciones en tierra, y (4) la remoción del agua de la corriente de gas antes de transferirlo a la línea de exportación.

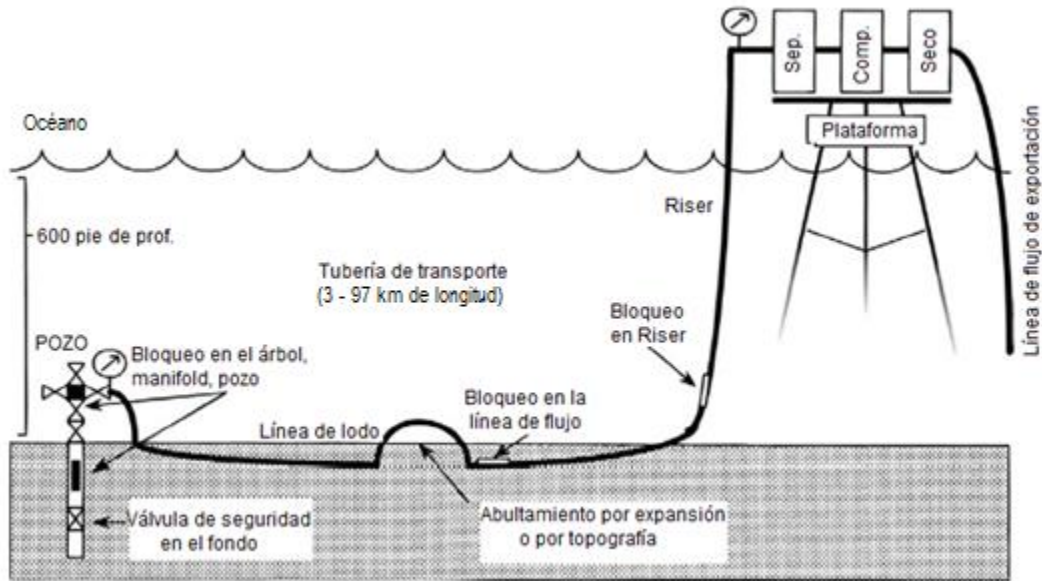


Fig. 2.8 Puntos de formación de tapones de hidratos en sistemas costa afuera (modificada de Sloan, et al., 2011).

2.2.1.1 Métodos para mitigar la formación de hidratos de gas

La formación y acumulación de hidratos de gas es una problemática crítica en la operación de las instalaciones superficiales y submarinas. Por lo tanto, son aspectos que deben analizarse desde las primeras etapas de diseño para prever y evitar posibles daños al equipo y sus pérdidas económicas consecuentes. Algunas técnicas para evitar que se formen los hidratos son:

1. Mantener el sistema relativamente caliente, a una temperatura mayor a la de formación de los hidratos.
2. Deshidratación del gas, lo cual puede realizarse mediante métodos de adsorción.
3. Inyección de productos químicos inhibidores, tales como el metanol, el glicol (monoetilenglicol y trietilenglicol) y la amina.

Con respecto al punto tres, es importante mencionar que la inyección de inhibidores en los sistemas dominados por gas resulta crítica, ya que tienden a enfriarse más rápidamente que aquellos dominados por aceite. Asimismo, cabe destacar que este método es aplicable cuando la formación de los hidratos de gas tiene una duración corta.

Los inhibidores se pueden clasificar en dos tipos: termodinámicos y de baja dosificación (LDHI, por sus siglas en inglés “low dosage hydrate inhibitors”). Los inhibidores termodinámicos, tales como los alcoholes, glicoles y sales, tienen como objetivo modificar la curva de formación de hidratos. A manera de ejemplo, en la **Figura 2.9** se ilustra cómo esta curva varía por el efecto del metanol. Se puede notar que el área de formación de hidratos va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de inhibidor inyectado.

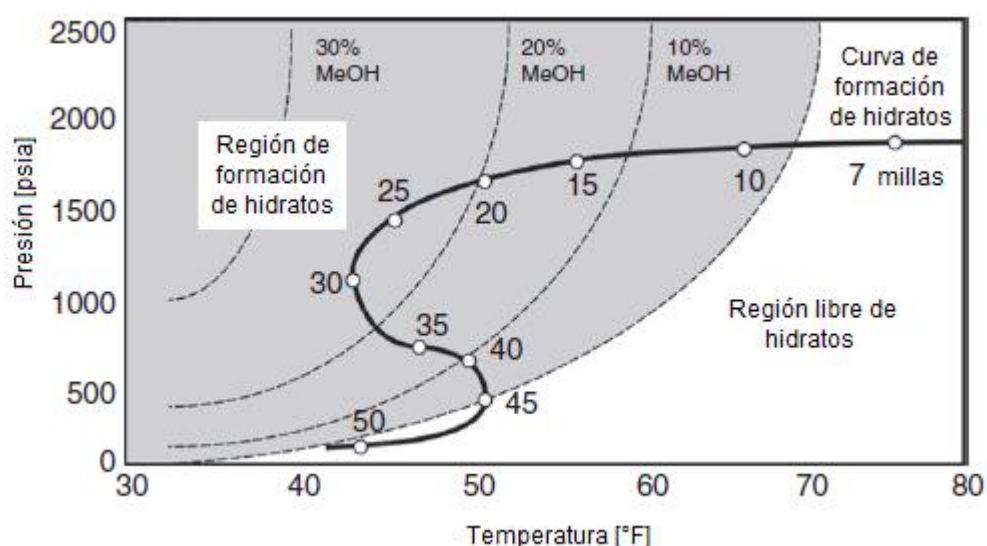


Fig. 2.9 Condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos (región gris) como función de la concentración de metanol en el agua libre, para una mezcla gaseosa de hidrocarburos. La curva marcada con línea negra indica las condiciones de presión y temperatura en la línea de flujo en estado estacionario (modificada de Sloan et al., 2011).

Los LDHI son de dos clases: cinéticos (KHI, por sus siglas en inglés “kinetic hydrate inhibitors”) y anti-aglomerantes. Como su nombre lo indica, se denominan de baja dosificación porque se pueden utilizar en concentraciones más bajas que los termodinámicos. El objetivo de este tipo de inhibidores es retrasar la formación y crecimiento del hidrato, tal que haya suficiente tiempo para transportar los fluidos a su destino.

- a) Inhibidores cinéticos. Son polímeros de bajo peso molecular, disueltos en un solvente. Los cuales son inyectados en las líneas de producción y mezclados con la fase acuosa (Hernández, 2014).
- b) Anti-aglomerantes. Son polímeros y surfactantes que producen una suspensión de la fase acuosa en forma de pequeñas gotas dentro del aceite o el condensado. Estos no previenen la formación del hidrato, pero si evitan su agregación.

2.2.1.2 Métodos para remover el bloqueo por hidratos de gas

Cuando no se planeó y diseñó una estrategia adecuada para evitar la formación de hidratos y estos ya han taponado las tuberías, es necesario aplicar un método para removerlos. De acuerdo con Sloan et al., (2011) existen cuatro alternativas:

1. Método por despresurización. La despresurización de las tuberías es la técnica más utilizada en la industria para deshacer los tapones cuando no es posible inyectar productos químicos cerca de ellos. Para implementarlo es necesario mantener un monitoreo y control estricto de las presiones en todo el sistema, ya que un descontrol podría causar la ruptura de las tuberías.
2. Métodos químicos. Consisten en la inyección de metanol o monoetilenglicol (MEG); el primero se considera como un removedor, mientras que el MEG es un inhibidor. La inyección de estos productos será efectiva siempre y cuando se tenga un método de acceso cercano al tapón, ya que flujo en el sistema se encuentra obstruido y la inyección no puede realizarse de forma

convencional. Generalmente, el producto se inyecta por ambos lados del tapón.

3. Métodos mecánicos. La tubería flexible (TF) ha sido utilizada efectivamente como un medio mecánico para desintegrar los tapones de hidratos en pozos; así, la TF puede extenderse dentro de la tubería de producción hasta el punto de taponamiento; posteriormente, se inyecta metanol o agua caliente a través de la ella para disociarlo o erosionarlo. Una limitante de esta tecnología es la longitud de la TF. Cabe mencionar que se han propuesto otros dispositivos (usualmente montados en la TF) para desintegrar los tapones, sin embargo, sólo han resultado exitosos en pocos casos.
4. Métodos térmicos. El concepto básico del enfoque térmico es incrementar la temperatura del tapón de hidratos por encima del punto de equilibrio, hasta derretir el tapón y liberar el gas. Si el gas puede escapar fácilmente, entonces la presión cercana a la del hidrato no se incrementará significativamente. Los métodos térmicos más utilizados en la práctica son los siguientes:
 - a) Arreglo de tuberías. Se tienen dos tuberías, una dentro de la otra; en la interna fluyen los fluidos del yacimiento, y en la externa se transportan fluidos calientes que transfieren su calor a la primera.
 - b) Calentamiento eléctrico. Consiste en el calentamiento de la superficie externa de la línea de flujo de producción mediante elementos eléctricos.
 - c) Estaciones de calefacción. Se aplican generalmente en instalaciones terrestres en ambientes árticos. Para tal efecto, se instalan recubrimientos alrededor de la tubería y se usa un calentador de diésel para soplar aire caliente en el tramo donde se presentó el taponamiento.
 - d) Lodo o fluido de circulación caliente. Un procedimiento común de remediación de tapones de hidratos en pozos, es la circulación de lodo de perforación caliente (o algún otro fluido) a través del espacio anular.

- e) Sistema de calentamiento externo. Este método emplea agua caliente como medio para proveer calor al tapón de hidratos. El agua caliente se circula en un conducto de tubería externo, el cual se embona a la TP. Posteriormente, un vehículo operado por control remoto (ROV) se conecta a través de un centrador a la tubería para permitir la circulación del agua caliente. El ROV estará equipado con un patín de bombeo y calefacción que proporciona el agua caliente.

Capítulo 3

Revisión de la literatura

Desde el siglo XIX se han reportado numerosas investigaciones y avances en el estudio de los hidratos de gas. En este capítulo se presenta un resumen de los trabajos más relevantes con relación a diversos métodos para predecir las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos; se abordan estudios experimentales, empíricos y teóricos.

3.1 Estudios experimentales

A partir del descubrimiento de los tapones de hidratos de gas como un problema operativo en ductos, se derivaron diversas investigaciones experimentales orientadas a conocer su comportamiento termodinámico. Algunos trabajos relevantes fueron reportados por Makogon (1997) y Sloan y Koh (2008), los cuales se resumen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Estudios experimentales para los hidratos de gas (Sloan y Koh, 2008; Makogon,1997).

Autor	Aportación
Hammerschmidt, 1934, 1939, 1940	Creó métodos de control de hidratos de gas
Roberts et al., 1940	Reprodujeron un banco de datos de formación de hidratos de gas, para mono-componentes y mezclas de gases.
Deaton y Frost, 1937, 1946	Presentaron un banco de datos de las condiciones de formación de hidratos, así como para su prevención.
Miller y Strong, 1946	Crearon conjuntos de datos experimentales de temperaturas y presiones de formación de hidratos de gas.
Bond y Russell, 1949	Desarrollaron bancos de datos experimentales de las condiciones de formación de hidratos en, así como de sus fases presentes.
Reamer et al., 1952 Selleck et al., 1952	Desarrollaron conjuntos de datos experimentales de la formación de hidratos de gas en las diferentes regiones donde ocurre su equilibrio.
von Stackelberg, et al., 1949, 1954 1958	Reportaron 20 años de datos de difracción en los cristales de los hidratos. Además, verificaron experimentalmente la teoría de Nikitin con pruebas de rayos X, con lo que establecieron dos estructuras existentes en los hidratos (estructuras I y II).
Larson, 1955 Cambell y McLeod, 1961	Desarrollaron bases de datos de presión y temperatura para la formación de hidratos de gas, y determinaron las fases presentes.
Davidson, 1963, 1966	Realizó las primeras mediciones dieléctricas y de resonancia nuclear magnética en hidratos.

Tabla 3.1 (Cont.) Estudios experimentales para los hidratos de gas (Sloan y Koh, 2008; Makogon,1997).

Autor	Aportación
Jhaveri y Robinson, 1965	Reprodujeron conjuntos de datos experimentales de presión y temperatura para la formación de hidratos de gas.
Schneider y Farrar, 1968	Crearon conjuntos de datos experimentales de la formación de hidratos de gas.
Davidson, et al., 1973-1978	Desarrollaron investigaciones experimentales sobre la estructura de los hidratos y sus propiedades térmicas y eléctricas.
Sloan, 1975, 1991	Inició mediciones de equilibrio de dos fases de los hidratos. Posteriormente propone un mecanismo molecular con implicaciones en la inhibición de la cinética.
Robinson, et al., 1976-1994	Aportaron la contribución mayor en el desarrollo de los métodos de prevención de formación de hidratos.
Ng, 1976	Comenzó con un estudio de tres y cuatro fases de hidrocarburos líquidos.
Wu et al., 1976 Holder, 1976	Reprodujeron conjuntos de datos experimentales de presión y temperatura de formación de hidratos de gas.
Bishnoi, et al., 1979	Iniciaron el estudio de la cinética con la simulación de un descontrol de pozo.
Ripmeester y Davison, 1980	Realizaron las primeras mediciones de pulsos de resonancia nuclear magnética.
Tse, et al., 1982	Realizaron simulación molecular dinámica de hidratos.
Holder y Godbole, 1982 Ng y Robinson, 1983, 1984	Generaron conjuntos de datos experimentales de formación de hidratos de gas.

Tabla 3.1 (Cont.) Estudios experimentales para los hidratos de gas (Sloan y Koh, 2008; Makogon,1997).

Autor	Aportación
Handa, 1984	Comenzó un estudio de calorimetría y equilibrio de fase.
Englezos, 1986	Comenzó un estudio de la cinética de los hidratos de metano, y la disociación de los de etano.
Ripmeester, et al., 1987	Descubrieron una nueva estructura de los hidratos, la estructura H (SH).
Behar et al., 1991	Introdujeron el concepto de emulsificación de agua, para el control de bloqueo por hidratos.
Kotkoskie, et al., 1992	Indicó que los hidratos pueden controlarse por medio del lodo de perforación debido a la actividad del agua.
Sum, 1996	Midió la composición del hidrato y el número de hidratación por espectroscopia Raman.
Nakno et al., 1998	Presentó un conjunto de datos experimentales de formación de hidratos para sistemas mono y multi-componentes.
Dyadin et al., 1997, 1999	Descubrieron que a presiones muy altas (superiores a los 600 MPa) los hidratos de metano son estables. Posteriormente observaron que el H ₂ forma hidratos a altas presiones mayores de los 1.5 GPa.
Yoon, Chun, Lee, 2002	Desarrollaron conjuntos de datos para la formación de hidratos de diferentes mezclas binarias, e incluyeron el efecto de inhibidores químicos.
Sun et al., 2003	Desarrollaron bancos de datos experimentales de presión y temperatura de formación de hidratos de gas, para diferentes fases.

Tabla 3.1 (Cont.) Estudios experimentales para los hidratos de gas (Sloan y Koh, 2008; Makogon,1997).

Autor	Aportación
Camargo, et al., 2004	Introdujeron el concepto de “cold flow” para prevenir la formación de tapones de hidratos sin la necesidad de aditivos químicos.
Bandyopadhyay y Klauda, 2011	Desarrollaron conjuntos de datos de la formación de hidratos de gas para sistemas binarios y multicomponentes.

3.2 Estudios empíricos

En la **Tabla 3.2** se presenta un resumen de los métodos empíricos relevantes para estimar las condiciones de equilibrio de formación de hidratos. La información presentada en la tabla está basada en los trabajos de Carroll (2014), Sloan y Koh (2008).

Tabla 3.2 Correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Hammerschmidt, 1934	Aportó una ecuación que lleva su nombre, con el fin de predecir las condiciones de formación de los hidratos de gas.
Wilcox, Carson y Katz, 1941	Propusieron un método analítico que permite al usuario determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forman las mezclas de hidratos. Lo anterior basado en las constantes de equilibrio vapor-sólido.

Tabla 3.2 (Cont.) Correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Katz, 1945	Reportó un diagrama universal, en el cual se estima la presión de formación de los hidratos, dando una temperatura y densidad relativa del gas.
Makagon, 1981	Presentó una correlación simple para predecir la presión de los hidratos como función de la temperatura y la densidad del gas para parafinas.
Baillie y Wichert, 1987	Mostraron un diagrama más complejo que el método Katz (1945). Este diagrama es para gases con densidad relativa entre 0.6 y 1.
Kobayashi, et al., 1987	Propusieron una correlación compleja, para estimar la temperatura de formación de los hidratos en función de la densidad relativa del gas y de la presión.
Motiee, 1991	Dio a conocer una correlación más simple para el cálculo de la temperatura de formación de los hidratos en función de la presión y la densidad relativa del gas.
Ostergaard et al., 2000	Relacionaron una función simple con el método de la densidad del gas, el cual es aplicable a gas dulce. Presentaron una correlación para predecir la presión de formación, la densidad relativa del gas, la temperatura y la relación mol entre las moléculas huéspedes y anfitrionas de la mezcla.

Tabla 3.2 (Cont.) Correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Towler y Mokhatab, 2005	Propusieron una ecuación para estimar la temperatura de formación de los hidratos en función de la presión y de la densidad relativa del gas.
Sloan, 2007	Propuso una correlación para determinar la constante de equilibrio vapor-sólido y de esta forma obtener la presión o temperatura de formación, utilizando la relación de equilibrio propuesta por Wilcox, Carson y Katz en 1941.
Bahadori A. y Vuthaluru H., 2009	Generaron una correlación que depende del peso molecular del componente o mezcla de componentes, con la cual se puede obtener la presión o temperatura de formación.

3.3 Estudios teóricos

Los avances teóricos y experimentales relacionados con la estructura de los hidratos han permitido el desarrollo de modelos termodinámicos para predecir sus propiedades físicas, así como para estimar las condiciones en que se forman. En la **Tabla 3.3** se presentan algunos de los modelos más relevantes.

Tabla 3.3 Modelos termodinámicos para predecir la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Barrer y Stuart, 1957	Sugirieron un enfoque termodinámico estadístico para determinar las propiedades de los hidratos de gas.
van der Waals y Platteeuw, 1958	<p>Propusieron el primer modelo termodinámico estadístico clásico (MWP) para predecir la formación de hidratos, utilizando un modelo similar al de la adsorción de gases de Langmuir. A partir de las consideraciones siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> (a) Las moléculas huéspedes están localizadas en las cavidades, las cuales únicamente mantienen una molécula confinada. (b) Las moléculas huéspedes no distorsionan las cavidades. (c) No existe interacción entre las moléculas huéspedes, por lo que se puede suponer el comportamiento de un gas ideal. (d) La interacción entre las moléculas anfitrión y huésped pueden describirse en función del potencial. La cavidad puede tratarse como una esfera perfecta.
Kobayashi, et al., 1965	Aplicaron el modelo de MWP para mezclas de gases huéspedes en hidratos.
Parrish y Prausnitz, 1972	Extendieron el modelo de MWP para mezclas de gases huéspedes en hidratos y reemplazaron la presión parcial por la fugacidad.

Tabla 3.3 (Cont.) Modelos termodinámicos para predecir la formación de hidratos
(Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Ng y Robinson, 1977	Este modelo calcula la formación del hidrato en equilibrio con un hidrocarburo líquido. Las fugacidades se calcularon con la ecuación de estado de Peng y Robinson.
Byk et al., 1980	Desarrollaron una técnica semi-empírica para los cálculos de los parámetros de equilibrio de la formación de hidratos de gas natural.
Munck, J., et al., 1988	Este modelo está basado en la teoría de MWP, utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para determinar la fugacidad del vapor y el método UNIQUAC (Universal QuasiChemical, por sus siglas en inglés), para determinar el coeficiente de actividad del agua e integrar el efecto de los inhibidores termodinámicos sobre la curva de formación. El procedimiento es complejo y la estabilidad de las fases se comprueba por medio de los algoritmos desarrollados por Michelsen en 1982.
Barkan y Sheinin, 1993	Modificaron y combinaron, de manera consistente, el modelo de MWP.
Chen y Guo, 1996, 1998	Proponen un modelo termodinámico aplicando la teoría de la adsorción de Langmuir. Considerando que la formación de los hidratos está en función de la estequiometría de las moléculas.

Tabla 3.3 (Cont.) Modelos termodinámicos para predecir la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008; Carroll, 2014).

Autor	Aportación
Klauda y Sandler, 2000	Desarrollaron un modelo termodinámico para las presiones de equilibrio de huéspedes diferentes en las estructuras SI y SII de los hidratos de gas. Lo anterior se propuso para eliminar la necesidad de los parámetros de energía utilizados en el modelo de MWP.
Yoon, Chun, Lee, 2002	Propusieron un modelo basado en la teoría de van der Waals y Platteeuw, para sistemas mono y multicomponentes. También incluyeron el efecto de inhibidores químicos.
Bandyopadhyay y Klauda, 2011	Actualizaron el modelo de Klauda y Sandler (2000), en el cual utilizaron una ecuación de estado para representar las fases que están en equilibrio con los hidratos de gas. Este modelo nuevo presentó una desviación promedio absoluta del 5-6% para sistemas monocomponentes y del 9% para sistemas multicomponentes.

Capítulo 4

Métodos de predicción de la curva de formación de hidratos

En este capítulo se describen los métodos seleccionados para predecir las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos más comunes en la industria petrolera. La selección se realizó con base en los resultados de la revisión realizada. Se presentan los modelos termodinámicos de van der Waals y Platteeuw (1958), y de Munck, J., et al. (1988). Con respecto al enfoque empírico, se discuten las correlaciones de Wilcox, Carson y Katz (1941), Katz (1945) y Bahadori A. y Vuthaluru H. (2009).

4.1 Métodos teóricos

Para efectos de este trabajo de investigación, se seleccionaron los modelos termodinámicos de van der Waals y Platteeuw (1958), y de Munck, J., et al. (1988) para predecir las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos de gas. El primero se seleccionó porque es uno de los modelos más aceptados en la industria, además indica gran exactitud en la determinación de las condiciones de formación (Sloan y Koh, 2008; Guevara, L., y Bouza, A., 2013). Por otra parte, el modelo de Munck, J., et al. (1988) se tomó en cuenta ya que su

procedimiento de cálculo es similar al de van der Waals y Platteeuw (1958), la diferencia radica en el cálculo de la constante de Langmuir, la cual se obtiene a través de un método semi-empírico y las constantes utilizadas para el cálculo del potencial químico de referencia, debido a que dependen del autor de cada modelo.

4.1.1 Modelo de van der Waals y Platteeuw (1958)

Las condiciones de equilibrio para la formación de los hidratos pueden analizarse a partir de la diferencia de los potenciales químicos de la fase hidrato y del agua, de acuerdo con la expresión siguiente:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta\mu_w^\pi, \quad (4.1)$$

donde μ_w^β es el potencial de la cavidad del hidrato vacía, y, μ_w^π es el potencial de la fase acuosa, ya sea en fase sólida (hielo) o líquida, o ambas. Ahora bien, la diferencia de potencial químico del agua en la fase del hidrato, $\Delta\mu_w^H(T, p)$, está en función de la temperatura y presión, y puede expresarse de la manera siguiente:

$$\Delta\mu_w^H(T, p) = \ln(\gamma_w x_w) - \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ij} \right). \quad (4.2)$$

El primer término a la derecha corresponde a la solubilidad del gas huésped en el agua, y es función del coeficiente de actividad del agua, γ_w , y la fracción de ésta, x_w . Si la fase acuosa no contiene inhibidor, entonces $\gamma_w = 1$; de lo contrario, γ_w se calculará en función del tipo de inhibidor.

Por otra parte, el segundo término a la derecha de la ecuación 4.2 indica el potencial químico en la fase hidrato; v_i es el número de cavidades de tipo i por molécula de agua en la rejilla, y θ_{ji} es la probabilidad de encontrar una molécula huésped j en una cavidad tipo i . Más adelante se indica cómo se determinan estos términos.

Con respecto a x_w , ésta puede considerarse cercana a la unidad. Ahora bien, Holder et al. (1988) indican que puede calcularse a partir de la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky (ec. (4.3)), como se muestra a continuación.

$$x_w = 1 - \sum_{j=1}^n y_{gj}, \quad (4.3)$$

donde y_{gj} , es la fracción mol de gas presente en la fase acuosa y se obtiene por medio de la expresión siguiente:

$$y_{gj} = \frac{f_j(T, p)}{H_j \exp\left(\frac{p\bar{V}}{RT}\right)},$$

$f_j(T, p)$, es la fugacidad del componente j , la cual se calcula como sigue:

$$f_j(T, p) = \varphi_j y_j p, \quad (4.4)$$

φ_j , es el coeficiente de fugacidad, el cual se calcula a partir de la ecuación de Peng – Robinson, como se indica en el anexo A; y_j es la fracción mol del gas huésped del componente j .

Finalmente, H_j [atm], es la constante de Henry para el gas y se determina como:

$$H_j = \exp\left(A_j + \frac{B_j}{T}\right).$$

Los coeficientes A y B para diferentes gases huéspedes de hidratos se indican en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Constantes utilizadas para el cálculo de la constante de Henry
(modificada de Holder et al., 1988).

Componente	A	B [K]	$\bar{v} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$
Metano	15.826277	-1559.0631	32
Etano	18.400368	-2410.4807	32
Propano	20.958631	-3109.3918	32
i-Butano	20.108263	-2739.7313	32
n-Butano	22.150557	-3407.2181	32
Nitrógeno	17.934347	-1933.381	32
Dióxido de carbono	14.283146	-2050.3269	32
Sulfuro de hidrógeno	15.103508	-2603.9795	32

Los términos v_i dependen del tipo de estructura, y toman los valores siguientes:

$$\text{SI: } v_1 = 1/23, y, v_2 = 3/23$$

$$\text{SII: } v_1 = 2/17, y, v_2 = 1/17$$

Por otra parte, θ_{ji} puede expresarse como:

$$\theta_{ij}(T, p) = \frac{C_{ij}(T)f_j(T, p)}{1 + \sum_{j=1}^n C_{ij}(T)f_j(T, p)}, \quad (4.5)$$

$C_{ij}(T)$ [MPa] es la constante de Langmuir y se calcula como:

$$C_{ij}(T) = \frac{(1 \times 10^{-24})4\pi}{KT} \int_0^{R(\text{celda})-\alpha} \exp \left[-\frac{W(r)}{KT} \right] r^2 dr, \quad (4.6)$$

donde K es la constante de Boltzmann ($K = 1.38064852 \times 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right]$), y, $W(r)$ [J] es el potencial de la celda simétricamente esférica, con r medida desde el centro y en función del potencial intermolecular para describir todas las interacciones de la molécula huésped y anfitriona en la celda (Parrish y Prausnitz, 1972). Así, $W(r)$ se calcula como:

$$W(r) = 2z\epsilon \left[\frac{(\sigma)^{12}}{R_{(celda)}^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R_{(celda)}} \delta^{11} \right) - \frac{(\sigma)^6}{R_{(celda)}^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R_{(celda)}} \delta^5 \right) \right]. \quad (4.7)$$

En la Ec. (4.7), z y $R_{(celda)}$ son el número de coordinación de la cavidad y el radio de la cavidad, respectivamente; toman los valores indicados en la **Tabla 4.2**.

Los parámetros de Kihara están definidos como: σ que es la distancia entre las superficies de los núcleos correspondientes a un potencial cero (balance entre repulsión y atracción), r es la distancia de la molécula huésped al centro de la cavidad, ϵ es la energía característica, y, a el radio del núcleo molecular esférico. Tales parámetros se indican en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.2 Radio de la cavidad ($R_{(celda)}$) y número de coordinación de la celda (z) (modificada de Sloan y Koh, 2008).

Estructura	Cavidad	R [Å]	z
SI	5^{12}	3.906	20
	$5^{12}6^2$	4.326	24
SII	5^{12}	3.902	20
	$5^{12}6^4$	4.682	28

Por otra parte, los términos δ^n se obtienen como:

$$\delta^n = \frac{\left[\left(1 - \frac{r}{R_{(celda)}} - \frac{a}{R_{(celda)}} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{(celda)}} - \frac{a}{R_{(celda)}} \right)^{-n} \right]}{n}, \quad (4.8)$$

con $n = 4, 5, 10$ ó 11 , según corresponda en la Ec. (4.7)

Tabla 4.3. Parámetros de Kihara para el cálculo del potencial de la celda
(modificada de Sloan y Koh, 2008).

Compuesto	$\frac{\epsilon}{k}$ [K]	σ [Å]	a [Å]
Metano	155.593	3.14393	0.3834
Etileno	180.664	3.24461	0.4700
Etano	188.181	3.24693	0.5651
Propileno	186.082	3.33039	0.6500
Propano	192.855	3.41670	0.6502
n-Butano	197.254	3.51726	0.9379
i-Butano	198.33	3.41691	0.8706
i-Pentano	199.560	3.54550	0.9868
Benceno	223.802	3.25176	1.2000
2,3-Dimetil-1-buteno	211.924	3.55376	1.0175
3,3-Dimetil-1-buteno	253.681	3.56184	0.7773
Metilciclopentano	229.928	3.56878	1.0054
Neohexano	229.832	3.54932	1.04881
2,3-Dimetilbutano	210.664	3.57910	1.0790
Ciclopentano	250.187	3.59028	1.0576
Etilciclopentano	219.083	3.60425	1.1401
Metilciclohexano	237.989	3.58776	1.0693
2,2,3-Trimetilbutano	232.44	3.59955	1.1288
2,2-Dimetilpentano	224.609	3.59989	1.2134
3,3-Dimetilpentano	204.968	3.59117	1.2219
cis-1,2-Dimetilciclohexano	233.510	3.60555	1.1494
1,1-Dimetilciclohexano	246.996	3.60212	1.1440
Etilciclohexano	220.257	3.60932	1.1606
Nitrógeno	127.426	3.13512	0.3526
Sulfuro de hidrógeno	212.047	3.10000	0.3600
Dióxido de carbono	175.405	2.97638	0.6805
Xenón	193.708	3.32968	0.2357

El modelo de MWP también asume que el tamaño de la red de hidratos es constante e independiente de las moléculas huéspedes. Como resultado de esta consideración, el potencial químico de esta red (de cavidades vacías) es la misma para todas las moléculas huéspedes que ocupan una estructura específica del hidrato. La diferencia en el potencial químico entre la red de hidrato vacía y la fase adicional agua (fase líquida o sólida), está dada por:

$$\frac{\Delta\mu_w^\pi(T, p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w(T_0, p_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^\pi(T)}{RT^2} dT + \int_{p_0}^P \frac{\Delta V_w^\pi(T, p)}{RT} dp, \quad (4.9)$$

donde $T_0 = 273.15 [K]$ es la temperatura de congelamiento y p_0 es la presión de referencia en función de T_0 , y puede calcularse como:

$$\ln(p_0) = a + \frac{b}{T}$$

donde p_0 se midió en atmósferas, $a = 17.373$ y $b = -6141 [K]$ para la fase hielo (estimados con datos de presión de vapor experimentales). Para la fase líquida del agua, $a = 14.484$ y $b = -5351 [K]$.

$\Delta\mu_w(T_0, p_0)$ se designa como el potencial químico referido a una (T_0, p_0) , usualmente las del punto de congelamiento del agua y a presión cero.

Por otro lado, Alvlonitis (1994) expresó la diferencia de entalpía molar como:

$$\Delta h_w^\pi = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C p_w dT. \quad (4.10)$$

La diferencia de capacidad calorífica entre la cavidad vacía del hidrato y el agua se puede obtener a partir de:

$$\Delta C p_w = -37.885 + 0.177(T - T_0), \quad T > T_0, \quad (4.11)$$

donde $\Delta C p_w$ está en $\left[\frac{J}{mol \cdot ^\circ K}\right]$. La diferencia de capacidad calorífica cuando $T \leq T_0$, se considera cero.

De acuerdo con Sloan y Koh (2008), la diferencia del volumen molar se calcula a partir:

$$\Delta V_w^\pi(T, p) = V_w^0 \exp[\alpha_1(T - T_0) + \alpha_2(T - T_0)^2 + \alpha_3(T - T_0)^3 - k(p - p_0)]. \quad (4.12)$$

El coeficiente de compresibilidad, k , y el volumen de referencia dependen de la composición de la molécula huésped en la red de hidratos. En la **Tabla 4.4** se listan los coeficientes de compresibilidad de algunos componentes.

Tabla 4.4. Parámetros de compresibilidad obtenidos por regresión lineal para un volumen de hidrato (modificada de Sloan y Koh, 2008).

Componente	Compresibilidad del gas (k [MPa])	
	SI	SII
<i>Metano</i>	1.0E-04	1.50E-05
<i>Etileno</i>	2.2E-05	2.2E-04
<i>Etano</i>	1.0E-07	1.0E-06
<i>Propileno</i>	1.0E-06	1.0E-05
<i>Propano</i>	1.0E-06	1.0E-05
<i>n-Butano</i>	-	1.0E-07
<i>i-Butano</i>	-	1.0E-07
<i>i-Pentano</i>	-	1.0E-07
<i>Benceno</i>	-	1.0E-07
<i>Nitrógeno</i>	1.0E-04	1.0E-04
Sulfuro de hidrógeno	5.0E-05	1.0E-04
Dióxido de Carbono	1.0E-05	1.0E-04
<i>Xenón</i>	9.0E-05	1.0E-04

Los coeficientes de expansión térmica α_1 , α_2 , y α_3 dependen de la estructura del hidrato, y se indican en la **Tabla 4.5**. Finalmente, las propiedades de referencia a una T_0 y p_0 , se presentan en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.5 Parámetros de expansión térmica para cierto volumen de hidratos
(Sloan y Koh, 2008).

Hidrato	$\alpha_1(k^{-1})$	$\alpha_2(k^{-2})$	$\alpha_3(k^{-3})$
SI	3.384960E-4	5.400990E-7	4.769460E-11
SII	2.029776E-4	1.851168E-7	-1.879455E-10

Tabla 4.6 Propiedades termodinámicas referidas a una T_0 y p_0 en la Ec. (4.9)
(modificada de Herslund, et al., 2013).

Propiedad	Unidad	Estructura I	Estructura II
$\Delta\mu_w^0$ (líq)	J/mol	1297	937
ΔH_w^0 (líq)	J/mol	-4622	-4986
ΔH_w^0 (hielo)	J/mol	1389	1025
ΔV_w^0 (líq)	cm ³ /mol	4.6	5.0
ΔV_w^0 (hielo)	cm ³ /mol	3.0	3.4
ΔC_p (líq)	J/mol/K	$-38.12 + 0.141(T - 273.1)$	

Para obtener la presión o temperatura de equilibrio entre la fase hidrato y el agua en fase líquida o sólida para una temperatura dada, se deben resolver las ecuaciones (4.2) y (4.9), cumpliéndose la igualdad de la ecuación (4.1).

4.1.2 Modelo de Munck, Skjold-Jorgensen, Rasmussen (1988)

Al igual que el modelo de MWP, el de Munck, Skjold-Jorgensen, Rasmussen) de 1988 está basado en las condiciones de equilibrio entre el potencial químico del agua en fase hidrato y uno de referencia, como se describe en la Ec. (4.1). El método para el cálculo de $\Delta\mu_w^H$ se realiza a través de la Ec. (4.2), expresando el término de solubilidad del gas en el agua en función de la fugacidad en la fase acuosa, f_w^0 , y en la fase π , f_w^π , como se indica en la Ec. (4.13).

$$\Delta\mu_w^H(T, p) = \ln \left(\frac{f_w^\pi}{f_w^0} \right) - \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ij} \right). \quad (4.13)$$

Para sustancias como los gases hidrocarburos, nitrógeno, y el sulfuro de hidrógeno, la solubilidad en el agua es muy baja, por lo tanto, se omite. Si no se ha agregado un inhibidor, entonces la fase acuosa se considera agua pura; por esta razón también se puede omitir el término de solubilidad. La solubilidad del dióxido de carbono no puede simplificarse (Munck, J., 1988); por esta razón, varios autores han propuesto diversas alternativas para calcularla. Una de estas opciones es a través de la ley de Raoult (fase acuosa), donde el término de solubilidad puede expresarse como $f_w^\pi/f_w^0 = x_w = 1 - x_{CO_2}$, con x_w como la fracción mol del agua.

La probabilidad de encontrar una molécula huésped j en una cavidad tipo i , θ_{ji} , se obtiene con la Ec. (4.3), y la fugacidad a través de la Ec. (4.4), presentadas en el método de MWP.

En este modelo la constante de Langmuir se calcula de una manera menos compleja en comparación con el modelo anterior, como se indica en la Ec. (4.14):

$$C_{ij}(T) = \left(\frac{A_{ij}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ij}}{T} \right). \quad (4.14)$$

Los parámetros A_{ij} y B_{ij} se han obtenido de forma experimental y se incluyen en la **Tabla 4.7**.

Tabla 4.7 Parámetros A y B para el cálculo de la constante de Langmuir
(modificada de Munck, et al., 1988).

Gas	Estructura	Cavidad pequeña		Cavidad grande	
		$A \times 10^3$ [K/atm]	B [k]	$A \times 10^3$ [K/atm]	B [K]
C_1	SI	0.7228	3187	23.35	2653
	SII	0.2207	3453	100.0	1916
C_2	SI	0.0	0.0	3.039	3861
	SII	0.0	0.0	240.0	2967
C_3	SII	0.0	0.0	5.455	4638
iC_4	SII	0.0	0.0	189.3	3800
C_4	SII	0.0	0.0	30.51	3699
N_2	I	1.617	2905	6.078	2431
	SII	0.1742	3082	18.00	1728
CO_2	I	0.2474	3410	42.46	2813
	SII	0.0845	3615	851.0	2025
H_2S	I	0.0250	4568	16.34	3737
	SII	0.0298	4878	87.2	2633

Al igual que el modelo anterior, los autores se basaron en el enfoque clásico de la termodinámica para describir la diferencia de potencial químico entre la red del hidrato vacía y el del agua a una T_0 . La diferencia entre el modelo de MSR y de MWP es que el primero considera una temperatura promedio en el término de la entalpía molar, de tal manera que:

$$\frac{\Delta\mu_w^\pi(T, p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0(T_0, p_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^\pi(T)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^\pi(T, p)}{R\bar{T}} dp, \quad (4.15)$$

donde $\bar{T} = (T + 273.15)/2$,

Δh_w^π , se considera independiente de la presión. Las propiedades termodinámicas referidas a una T_0 y p_0 se indican en la **Tabla 4.8**, y se utilizan para la solución de la ec. (4.15).

Tabla 4.8 Constantes físicas utilizadas en la Ec. (4.12) (modificada de Munck, et al., 1988).

Propiedad	Unidad	Estructura SI	Estructura SII
$\Delta\mu_w^0$ (líq.)	[J/mol]	1264	883
ΔH_w^0 (líq.)	[J/mol]	-4858	-5201
ΔH_w^0 (hielo)	[J/mol]	1151	808
ΔV_w^0 (líq.)	[cm ³ /mol]	4.6	5.0
ΔV_w^0 (hielo)	[cm ³ /mol]	3.0	3.4
ΔC_p (líq.)	[J/mol/K]	39.16	39.16

Para que se efectúe la formación del hidrato se debe cumplir la igualdad de las Ecs. (4.13) y (4.15).

Si se requiriera agregar el efecto de un inhibidor sobre la curva de formación (para cualquiera de los modelos anteriores), es necesario modificar el término de solubilidad. En forma específica el coeficiente de actividad del agua, γ_w ; si en el sistema hay agua pura, $\gamma_w = 1$. Este parámetro se puede obtener por diferentes métodos: experimentales, empíricos y semi-empíricos; los cuales pueden expresarse en función de la energía libre de exceso, o de su contribución de grupos. En la **Tabla 4.9**, se indican algunas correlaciones en función del tipo y fracción mol del inhibidor, X_I .

Tabla 4.9 Expresiones para el cálculo del coeficiente de actividad de agua, γ_w , en sistemas que contienen inhibidor (X_I fracción mol del inhibidor) (modificada de Holder, et al., 1988).

Inhibidor	Expresiones
Metanol (CH_3OH)	$Ln(\gamma_w) = -0.90634X_I^2 + 1.95522X_I^3$
Etanol (C_2H_6O)	$Ln(\gamma_w) = 5.77435X_I^2$
Etilenglicol ($C_2H_6O_2$)	$Ln(\gamma_w) = -1.84825X_I^2 + 4.26904X_I^3$
Cloruro de sodio ($NaCl$)	$Ln(\gamma_w) = -0.29965X_I^2 - 172.56293X_I^3$
Cloruro de potásico (KCl)	$Ln(\gamma_w) = -81.03924X_I^2 + 1447.71719X_I^3$
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	$Ln(\gamma_w) = -199.63879X_I^2 + 3869.86893X_I^3$

4.2 Métodos empíricos

Los métodos empíricos son una herramienta útil y sencilla para estimar las condiciones de formación de los hidratos. Su desventaja radica en que sólo pueden utilizarse en un rango limitado de variables. Con el objetivo de realizar un comparativo de los modelos teóricos y los empíricos, en este trabajo se incluyen algunas de las correlaciones más utilizadas en la industria.

4.2.1 Correlación de Wilcox, Carson y Katz (1941)

También llamada como método de coeficiente de distribución o método del valor K_{vsj} , permite calcular la temperatura o presión de formación de hidratos de gas. El procedimiento consiste en iterar con respecto a la temperatura de formación (o la presión, si se desea) hasta que se cumpla la siguiente condición de equilibrio:

$$\sum \frac{y_j}{K_{vsj}} = 1, \quad (4.16)$$

donde, y_j , es la fracción mol del gas huésped y K_{vsj} es la constante de equilibrio vapor-sólido del componente j . K_{vsj} se obtiene a partir de gráficas generadas para los componentes hidrocarburos: metano, etano, propano, i-butano y n-butano; así como no hidrocarburos: dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno. En el 2007 Sloan propuso una expresión para el cálculo de este parámetro en función de estas gráficas, como se indica en la Ec. (4.17):

$$K_{vsi} = \exp \left(A + B * T + C * p + D * T^{-1} + E * p^{-1} + F * p * T + G * T^2 + H * p^2 + I * p * (T^{-1}) + J * \text{Log}(p * (T^{-1})) + K * (p^{-2}) + L * T * (p^{-1}) + M * (T^2) * (p^{-1}) + N * p * (T^{-2}) + O * T * (p^{-3}) + Q * (T^3) + R * (p^3) * (T^{-2}) + S * (T^4) \right). \quad (4.17)$$

Las constantes A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, Q, R, S dependen del gas huésped, así como de la presión y temperatura de formación. A continuación, se indican en la **Tabla 4.10**.

Tabla 4.10 Constantes para resolver la Ec. (4.17) (Sloan y Koh, 2008)

Parámetro	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
A	1.63636	6.41934	-7.8499	-2.17137	-37.211
B	0	0	0	0	0.86564
C	0	0	0	0	0
D	31.6621	-290.283	47.056	0	732.2
E	-49.3534	2629.1	0	0	0
F	-5.31E-06	0	-1.17E-06	0	0
G	0	0	7.145E-04	1.251	0
H	0	-9E-08	0	1E-08	9.37E-06
I	0.128525	0.129757	0	0.166097	-1.07657
J	-0.78338	-1.19703	0.12348	-2.75945	0
K	0	-84600	16690	0	0
L	0	-71.0352	0	-66.221	0
M	0	0.596404	0.23319	0	0
N	-5.3569	-4.7437	0	0	0
O	0	78200	-44800	-88400	917000
Q	-2.3E-07	0	5.5E-05	0	0
R	-2E-08	0	0	-5.4E-07	4.98E-06
S	0	0	0	-1E-08	-1.3E-06

Tabla 4.10 (Cont.) Constantes para resolver la Ec. (4.17) (Sloan y Koh, 2008)

Parámetro	N_2	CO_2	H_2S
A	1.78857	9.0242	-4.7071
B	0	0	0.06192
C	-0.001356	0	0
D	-6.187	-207.033	82.627
E	0	0	0
F	0	4.66E-05	-7.39E-06
G	0	-6.992E-03	0
H	2.57E-07	-2.89E-06	0
I	0	-0.006223	0.240869
J	0	0	-0.65405
K	0	0	0
L	0	0	0
M	0	0.27098	0
N	0	0	-12.704
O	587000	0	0
Q	0	8.82E-05	1.3E-06
R	1E-08	2.55E-06	0
S	1.1E-07	0	0

Los valores K_{vsj} obtenidos de la ecuación anterior se usan para determinar la temperatura o la presión de formación, para las fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V). donde la T está en [°F] y la p en [psia].

4.2.2 Método de Katz (1945)

También conocido como método de las densidades relativas, es muy utilizado en la industria petrolera debido a la facilidad de uso de su gráfica, ya que como datos de entrada sólo es necesario la temperatura (o la presión) de formación y la de densidad relativa del gas.

En este trabajo se generaron las correlaciones para cada curva de acuerdo con su densidad relativa como se muestra en la **Figura 4.1**. Primero, se reprodujeron las gráficas en Excel, posteriormente se ajustaron tendencias a cada una de las curvas y finalmente se desarrollaron sus ecuaciones. A medida que aumentaba la densidad relativa las tendencias se alejaban de las curvas generadas por los datos reales,

por lo cual se realizó un reajuste multiplicando por un factor. Este procedimiento se realizó dos veces, una para obtener la presión de formación y la segunda para la temperatura. La desventaja de este método es que está limitado para densidades relativas menores a 1.

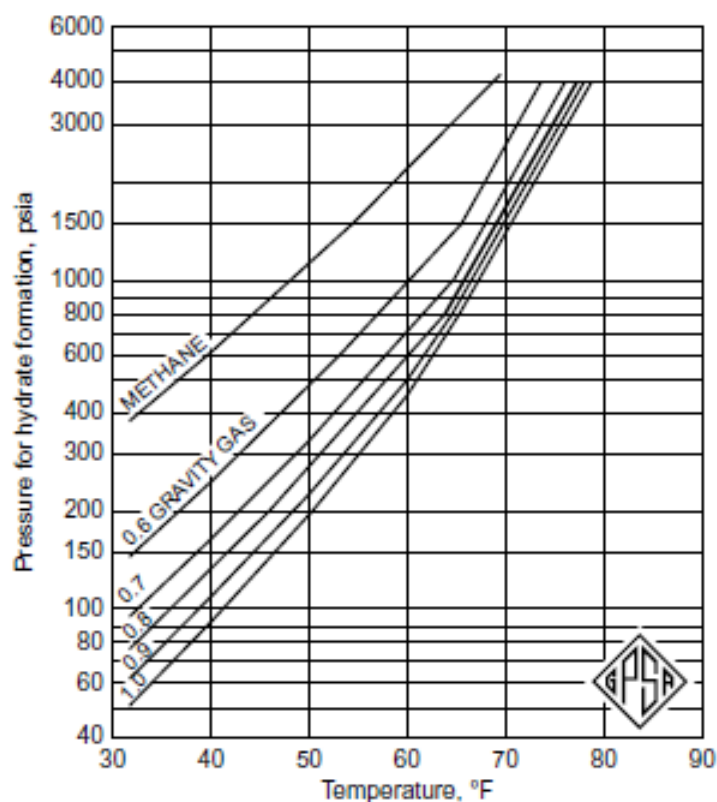


Fig. 4.1 Gráfico de temperatura vs. presión de formación de hidratos de gas para diferentes densidades relativas (Katz, 1945).

4.2.3 Correlaciones de Bahadori y Vuthaluru (2009)

En 2009, Bahadori y Vuthaluru, presentaron una correlación para calcular las condiciones de formación de hidratos (presión o temperatura) en función del peso molecular del gas huésped. Estas ecuaciones se basaron en la gráfica de densidad relativa de Katz de 1945 y están limitadas para gases con rangos de peso molecular de 16 a 29 [g/mol], temperaturas de 265 a 298 [K] y presiones de 1.2 a 40 [MPa]. A continuación, se presentan las ecuaciones desarrolladas:

$$p = \exp\left(a + b * \left(\frac{1}{T}\right) + c * \left(\frac{1}{T}\right)^2 + d * \left(\frac{1}{T}\right)^3\right), \quad (4.18)$$

$$T = \exp\left(a + b * \left(\frac{1}{p}\right) + c * \left(\frac{1}{p}\right)^2 + d * \left(\frac{1}{p}\right)^3\right), \quad (4.19)$$

donde la p está en [kPa] y T [K].

Las constantes a, b, c y d se calculan como sigue:

$$\begin{aligned} a &= A_1 + B_1 * PM + C_1 * PM^2 + D_1 * PM^3, \\ b &= A_2 + B_2 * PM + C_2 * PM^2 + D_2 * PM^3, \\ c &= A_3 + B_3 * PM + C_3 * PM^2 + D_3 * PM^3, \\ d &= A_4 + B_4 * PM + C_4 * PM^2 + D_4 * PM^3. \end{aligned}$$

En la **Tabla 4.11** se indican los valores de las constantes necesarias para el cálculo de la Ec. (4.18), mientras que en la **Tabla 4.12** se indican los parámetros que resuelven la Ec. (4.19).

Tabla 4.11 Constantes para predecir la temperatura de formación de hidratos de 265 a 298 [K] (modificada de Bahadori A. y Vulthuru H., 2009).

Constantes	$PM < 23$	$PM > 23$
A_1	-283755.55003183	96485.14828
B_1	41887.23722	-12987.25522
C_1	-2042.678568	569.4312318
D_1	32.99942786	-8.029173654
A_2	235185771.1	-83851942.305767
B_2	-34703110.71	11292443.55
C_2	1692130.767	-494812.0321
D_2	-27331.52657	6974.372942
A_3	-64899035506	24283950487
B_3	9572892151	-3271332588
C_3	-466723344.4	143259699
D_3	7537325.707	-2018536.148
A_4	5.96535E+12	-2.34305E+12
B_4	-8.79637E+11	3.15702E+11

Tabla 4.11 (Cont.) Constantes para predecir la temperatura de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vulthuru H., 2009).

Constantes	PM < 23	PM > 23
C_4	42881972249	-13818050947
D_4	-692414140.5	194635067.3

Tabla 4.12 Constantes para predecir la presión de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vulthuru H., 2009).

Constantes	PM < 23	
	1200 < p < 40000 [kPa]	1200 < p < 5000 [kPa]
A_1	6.4185071105353	-4.1812132784232
B_1	-8.8017107875666E-02	1.472639349108
C_1	3.5573429357137E-03	-7.2745386271251E-02
D_1	-4.7499843881244E-05	1.1897795879884E-03
A_2	-8.6426289139868E+03	4.5284975000181E+04
B_2	1.0243307852297E+03	-6.8628124449813E+03
C_2	-4.09663925465509E+01	3.4240721860406E+02
D_2	5.4450050757729E-01	-5.642533019
A_3	1.159643030462E07	-8.317075073225E+07
B_3	-1.3859027774109E+06	1.2604810249225E+07
C_3	5.5353148270822E+04	-6.3018579466138E+05
D_3	-7.339994547645E+02	1.0408848430973E+04
A_4	-4.0200951475377E+09	5.8589773993386E+09
B_4	4.791331833062E+08	3.15702E+11
C_4	-1.9036325296009E+07	5.13473142241307E+07
D_4	2.5113297404156E+05	-8.87818586492E+05

Tabla 4.12 Constantes para predecir la presión de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vulthuru H., 2009).

Constantes	PM < 23
	5000 < p < 40000 [kPa]
A_1	7.0959703947586
B_1	-2.1806030070795E-01
C_1	1.1305933439794E-02
D_1	-1.927203195626E-04
A_2	-1.2584649421592E+05
B_2	1.8993111766336E+04
C_2	-9.5260058127234E+02

Tabla 4.12 (Cont.) Constantes para predecir la presión de formación de hidratos (modificada de Bahadori A. y Vulthalluru H., 2009).

Constantes	PM < 23
	5000 < p < 40000 [kPa]
D_2	1.5806820089029E+01
A_3	9.2190382283151E+08
B_3	-1.4030410567488E+08
C_3	7.0820417989994E+06
D_3	-1.1818763471949E+05
A_4	-2.1053548626211E+12
B_4	3.213992597219E+11
C_4	-1.6274767262739E+10
D_4	2.724884324573E+08

Capítulo 5

Programa de cómputo

En este capítulo se describe el programa de cómputo desarrollado para generar la curva de formación de hidratos de gas, con base en los métodos teóricos y empíricos seleccionados. Se indican los parámetros de entrada y de salida, y se describen sus funcionalidades principales. Asimismo, se presentan los diagramas de flujo de la herramienta.

5.1 Descripción del programa de cómputo

Se desarrolló un programa de cómputo que permite calcular las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos de gas más comunes en la industria petrolera. Para tal efecto, se consideraron dos métodos teóricos y tres empíricos. En el primer rubro, se utilizaron los modelos de Van der Waals y Platteeuw (1959), y de Munck et al. (1988). En el segundo, se implementaron las correlaciones de: Wilcox, Carson y Katz (1941), Katz (1945) y Bahadori A. y Vuthaluru H. (2009).

La herramienta computacional se desarrolló en Visual Studio 2010, en el lenguaje de programación Visual Basic y está integrada por 30 subrutinas:

- a) Las primeras siete subrutinas contienen todos los cálculos para reproducir las condiciones de formación a través de los métodos empíricos.
- b) De la 8-13 se calculan la fugacidad de la fase vapor y líquida del gas huésped empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson modificada.
- c) Las subrutinas 14-26 contienen los cálculos de los potenciales químicos de referencia y de la fase hidrato, para determinar el equilibrio químico y por consiguiente las condiciones de formación de los hidratos de gas. También se calcula el coeficiente de actividad del agua a través de los métodos empíricos documentados en el capítulo anterior; esto con el objetivo de evaluar el efecto de los inhibidores sobre la curva de formación.
- d) Las últimas cuatro subrutinas generan la curva de formación a través de los métodos empíricos y teóricos calculados previamente.

```

1916 Private Sub Button1_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button1.Click
1917     '(25) Subroutine that calculates the formation conditions (T or P) of the gas hydrate
1918     'General parameters
1919     Dim Xw, AGW, XI, fv(8), fl(8) As Double
1920     Dim ERSI(8), ERSII(8), Tol, PressureIn, TemperatureIn As Double
1921     Dim Er As Double
1922     'van der Waals & J.C.Platteeuw method's
1923     Dim PH(8, 2), VPCPHSI, PHII(8, 2), VPCPHSII As Double
1924     Dim VPCPISII(8), VPCPISII(8) As Double
1925     'Munck et al. method's
1926     Dim MunkCPSII, PH11(8), PH12(8), MunkCPSIII, PH11II(8), PH12II(8) As Double
1927     Dim MunkCPISII(8), MunkCPISII(8) As Double
1928     Dim MPISII, MPISII As Double
1929     Dim SumPH11, SumPH12, SumY, SumX, Sumfv, Sumfl, SHDSI, SHDSII As Double
1930     Dim Multi As Double
1931
1932     If SisT.Checked = True Then 'The formation temperature was inserted
1933
1934         T = FT.Text '[K]
1935         P = 0.01 '[MPa]
1936
1937         If T < 273.15 Then
1938             Tol = 1 * 10 ^ -2 '[J/mol]
1939             PressureIn = 1 * 10 ^ -6 '[MPa]
1940         Else
1941             Tol = 1.0 '[J/mol]
1942             PressureIn = 1 * 10 ^ -3 '[MPa]
1943         End If
1944
1945         'Molar fraction
1946         z(1) = z1.Text 'Methane
1947         z(2) = z2.Text 'Ethane
1948
1949     End Sub
    
```

Fig. 5.1 Código del programa de cómputo

La herramienta cuenta con una interfaz gráfica amigable, la cual está integrada por tres ventanas. La primera, *Initial Properties* (**Figura 5.2**), es donde el usuario debe insertar y seleccionar los datos de entrada.

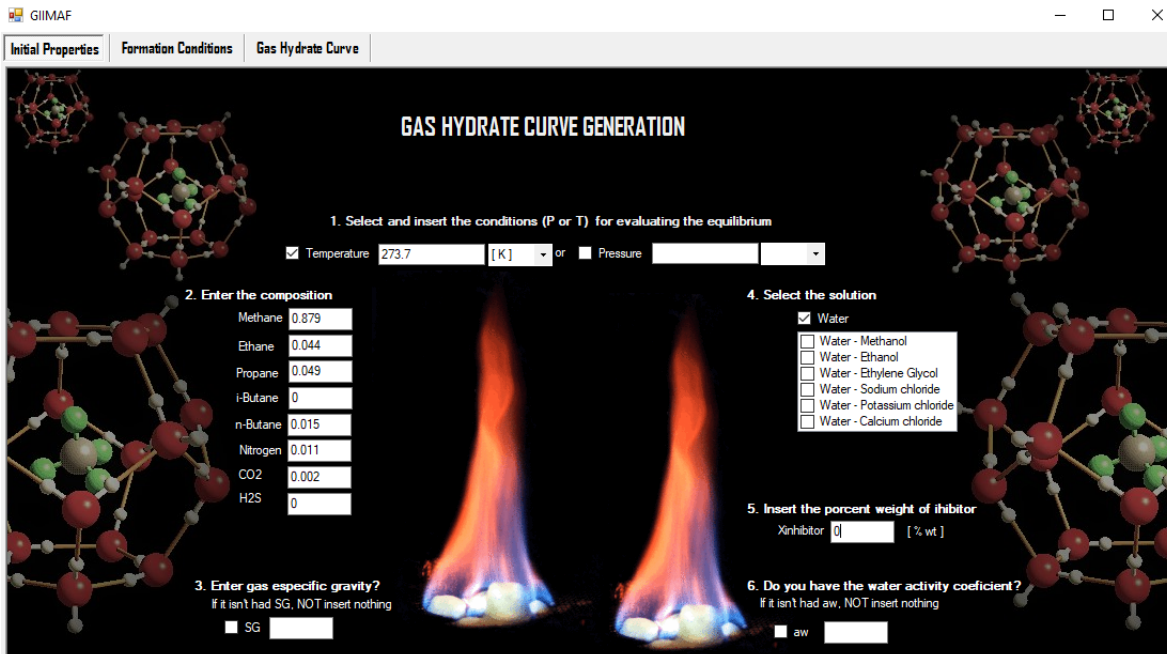


Fig. 5.2 Ventana “*Initial Properties*”

El procedimiento para configurar los datos de entrada es el siguiente:

1. Seleccionar si se desea calcular la presión o la temperatura de formación de los hidratos con las casillas de verificación, e introducir el valor correspondiente.
2. Introducir la composición del gas huésped en fracción mol. Se consideraron sólo los componentes hidrocarburos y no hidrocarburos más comunes para la formación de hidratos en los sistemas de producción petroleros, tales como: metano, etano, propano, i-butano, n-pentano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

3. Especificar la densidad relativa del gas huésped; si se cuenta con el dato, el usuario debe activar la casilla de verificación correspondiente e introducir el valor; de lo contrario pasar al siguiente paso y permitir que el programa la calcule.
4. Seleccionar si desea o no agregar un inhibidor, activando la casilla de verificación correspondiente. Si desea hacer una evaluación sin inhibidor, el usuario deberá seleccionar la casilla correspondiente al agua pura; de lo contrario tendrá que seleccionar la solución con el tipo de inhibidor de interés. En el programa de cómputo se incluyeron seis tipos de inhibidores: metanol, etilenglicol, cloruro de sodio, cloruro de potasio, y cloruro de calcio.
5. Introducir el porcentaje en peso del inhibidor que se inyectará; si no se utilizará algún tipo de producto químico entonces debe insertarse cero en la casilla.
6. Introducir el coeficiente de actividad del agua; si no se especifica, el programa lo calculará automáticamente.

La segunda ventana llamada *Formation Conditions* (**Figura 5.3**), es donde se evalúan los métodos implementados. El primer paso es seleccionar el modelo teórico (modelo de Van der Waals y Plateeuw (1958) ó de Munk et al. (1988)) con el cual se desea calcular el punto de equilibrio. Posteriormente, presionar el botón “*Calculate*”.

El programa imprime en pantalla los resultados siguientes: presión y temperatura de formación; qué estructura cristalina es posible; la probabilidad de encontrar hidratos en cualquiera de los dos tipos de cavidades que componen el hidrato; las fracciones mol de las fases presentes; las fugacidades de las fases vapor y líquida en el sistema; el coeficiente de actividad del agua; la fracción mol del inhibidor; y finalmente la densidad del hidrato.

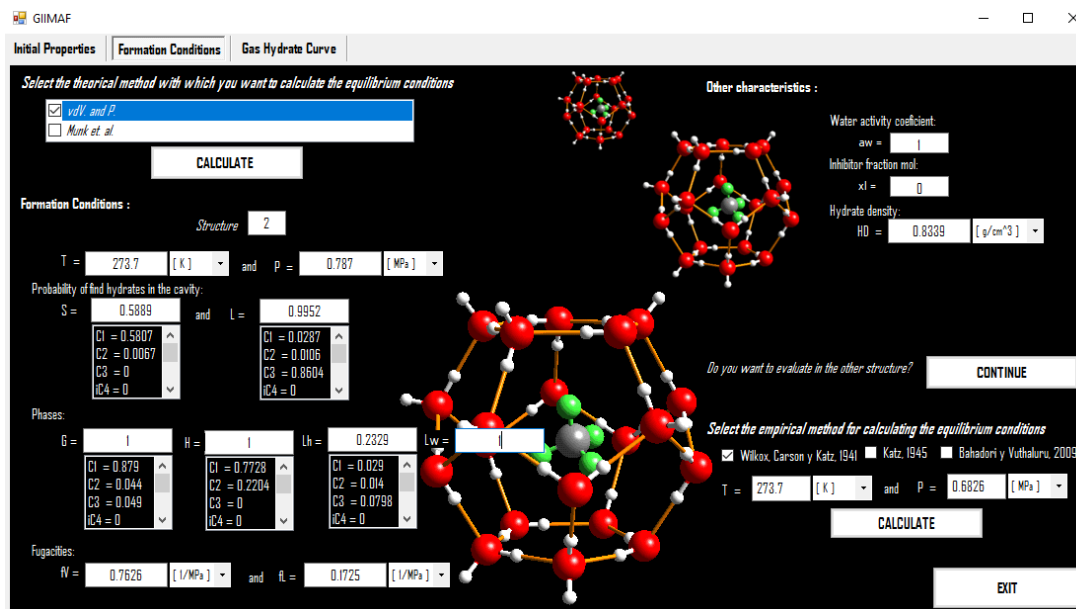


Fig. 5.3 Ventana “Formation Conditions”

En esta misma ventana, se presentan los métodos empíricos que se implementaron en el programa de cómputo: Wilcox, Carson y Katz (1941), Katz (1945) y Bahadori y Vulthalluru (2009). De igual forma, el usuario debe seleccionar la correlación de interés y presionar el botón “Calculate”. El programa imprimirá el valor de la presión o temperatura de formación, dependiendo de lo que el usuario haya requerido inicialmente. En la parte derecha de la ventana se da la opción de calcular los parámetros de salida evaluados en la estructura que no selecciona el programa, si se desea conocer si hay condiciones de formación en ella. En caso de que el usuario desee terminar la simulación, deberá oprimir el botón “Exit”.

Finalmente, en la tercera ventana, “Gas Hydrate Curve” (Figura 5.4), es donde se imprimirá la curva calculada de formación de hidratos. Para tal efecto, el usuario debe especificar primero el rango de valores que abarcará la curva, en presión o en temperatura, según sea el caso. Posteriormente, deberá oprimir el botón “Graph” para generar la curva de formación de los hidratos con los métodos seleccionados. Los botones “Clean” y “Exit” permiten limpiar los datos para realizar una nueva simulación, y salir del programa, respectivamente. Por otra parte, el botón “Data export”, permite exportar al portapapeles los datos de presión, temperatura y potencial químico del hidrato en que se cumplió el equilibrio.

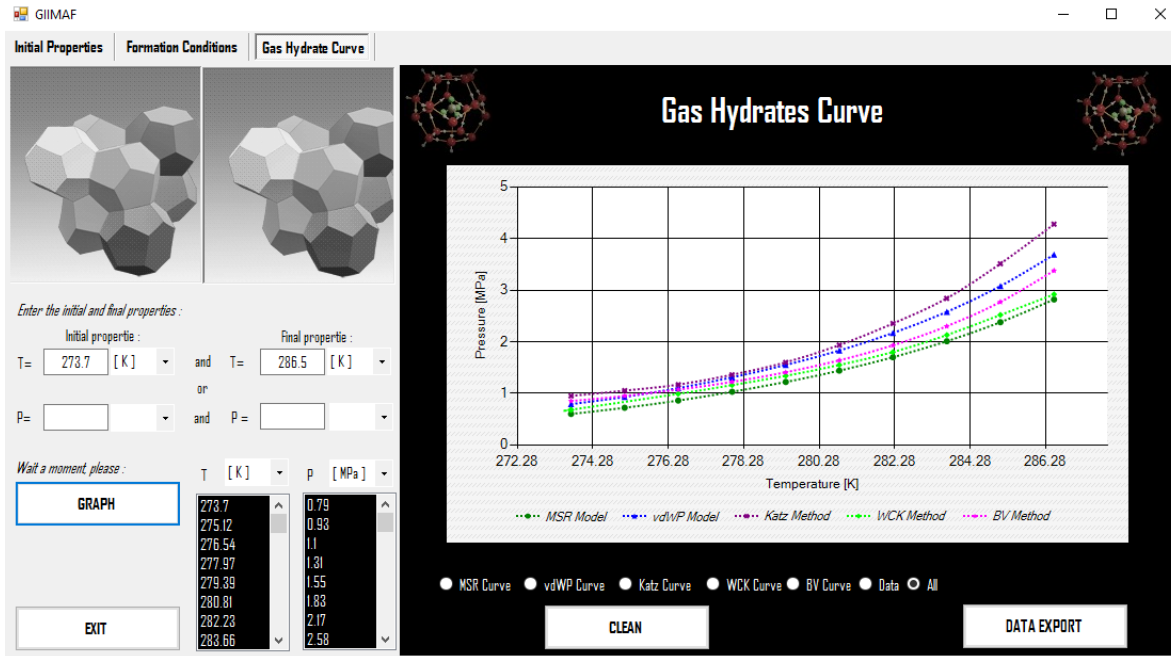


Fig. 5.4 Ventana “Gas Hydrate Curve”

5.2 Diagramas de flujo

En la **Figura 5.5** se presenta un esquema del funcionamiento general de la herramienta computacional desarrollada, para generar la curva de formación de hidratos. Por otra parte, en la **Figura 5.6** y la **Figura 5.7** se muestran los algoritmos de cálculo correspondientes a los métodos teóricos y empíricos, respectivamente.

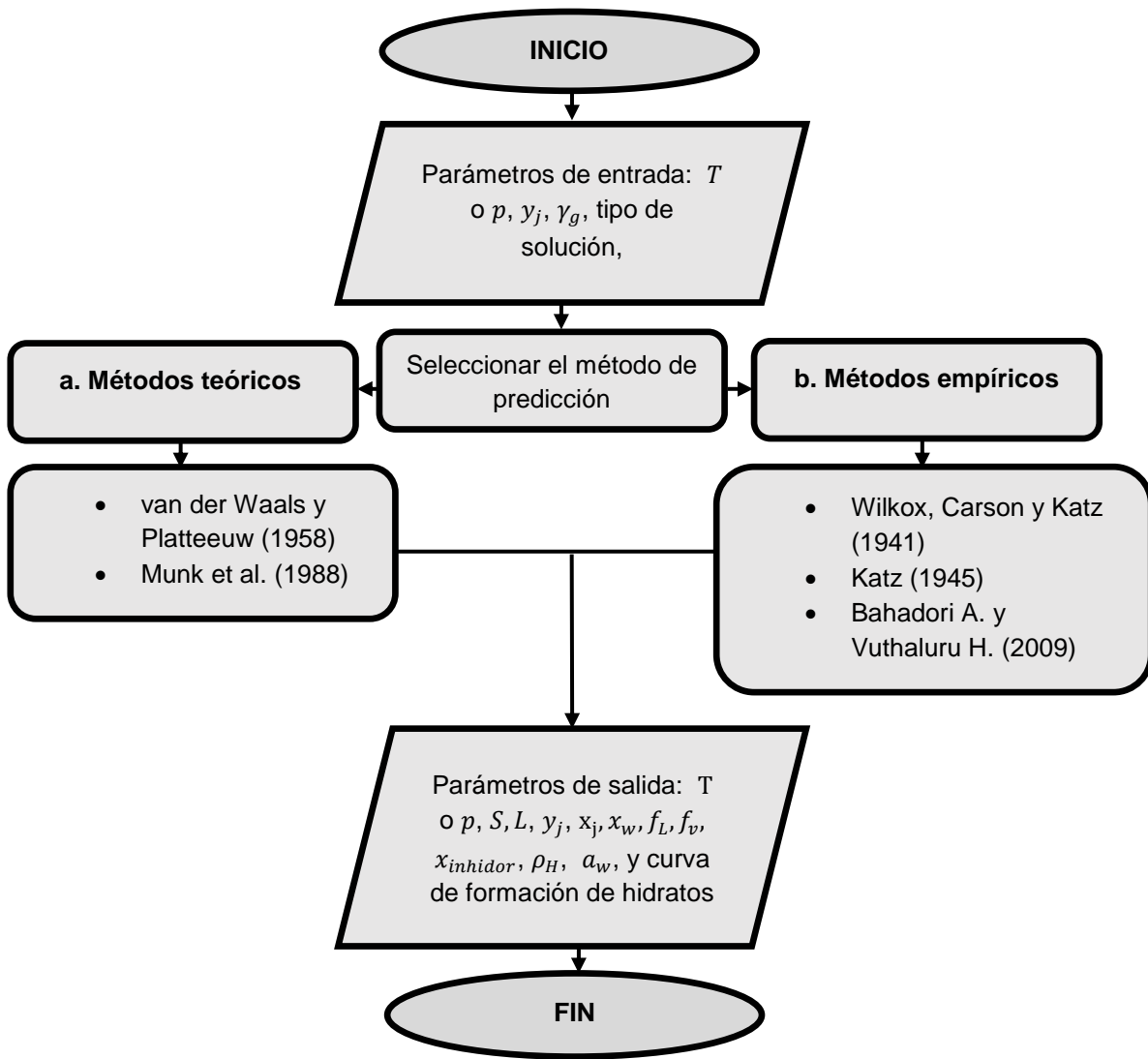


Fig. 5.5 Diagrama de flujo general para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos empíricos y teóricos.

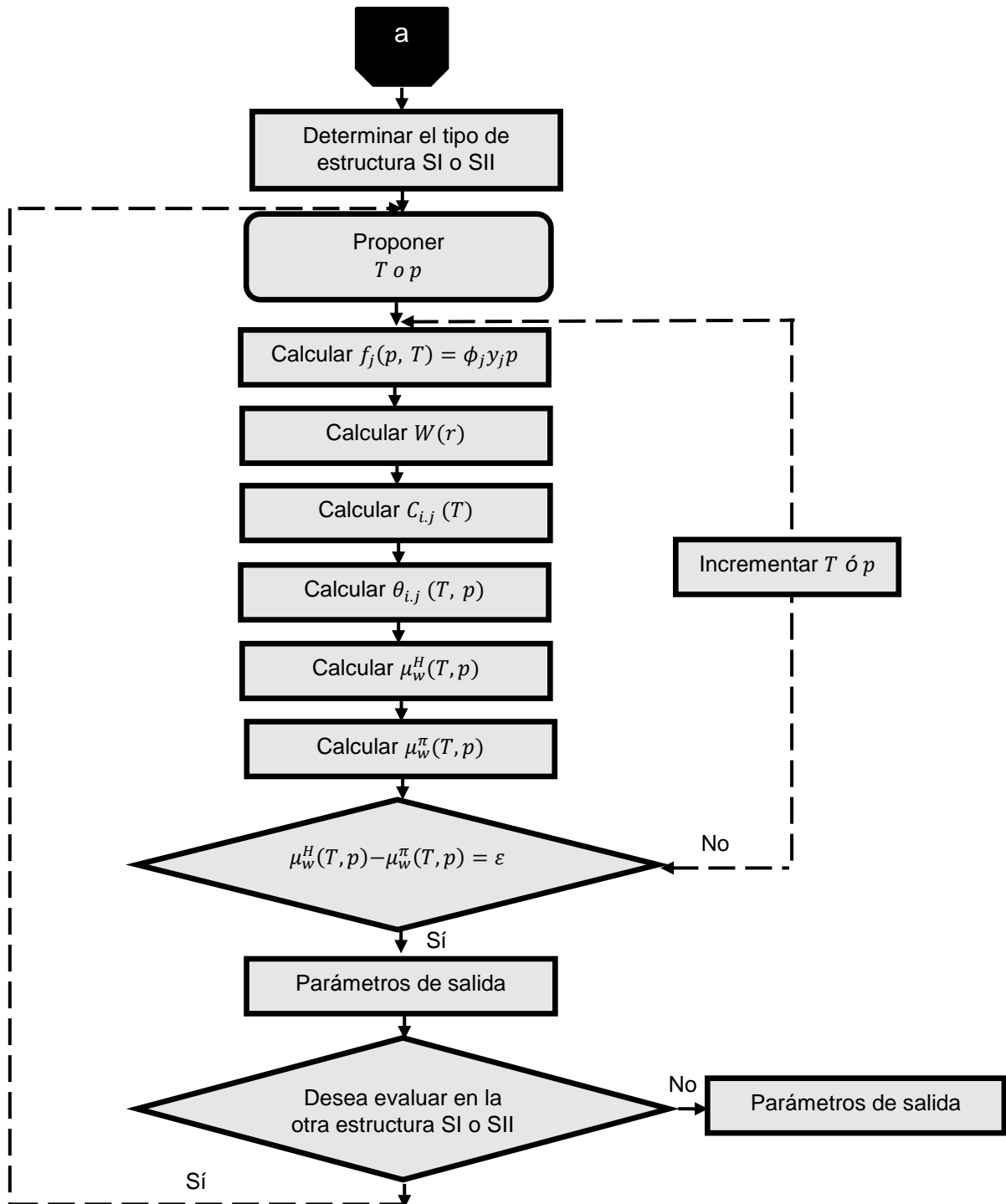


Fig. 5.6 Diagrama de flujo para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos teóricos.

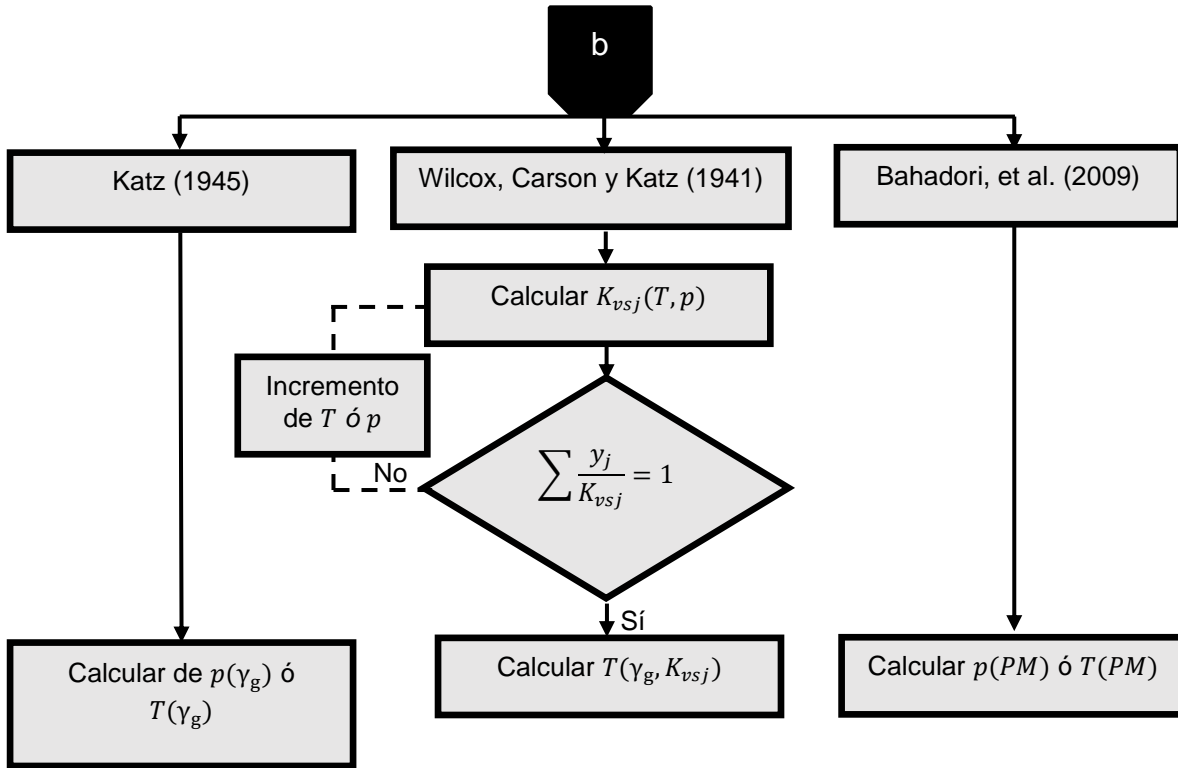


Fig. 5.7 Diagrama de flujo para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas por medio de métodos empíricos.

Capítulo 6

Evaluación

En este capítulo se presenta la evaluación de los métodos considerados en este trabajo, para determinar las condiciones de formación de hidratos de diferentes especies químicas de interés en la industria petrolera. Primero, se presentan los casos correspondientes a componentes puros, tanto orgánicos como inorgánicos. Posteriormente, se estudian sistemas multicomponentes. Finalmente, se evalúa el efecto de los inhibidores termodinámicos en la curva de formación de hidratos.

6.1 Componentes puros

En las secciones siguientes se presentan los resultados de la evaluación de los modelos y correlaciones considerados en este trabajo. Para tal efecto, se utilizan datos experimentales de la curva de formación de hidratos para los componentes puros de mayor interés en la industria petrolera: metano, etano, propano, isobutano, dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los métodos considerados en los análisis se identifican aquí y en secciones posteriores como:

- MWP: modelo de van der Waals y Platteeuw (1958)
- MSR: modelo de Munck et al. (1988)
- CBV: correlación de Bahadori y Vuthaluru (2009)
- CKD: correlación de Katz (1945)
- CCK: correlación de Wilcox, Carson y Katz (1941)

En el programa de cómputo se estableció el rango de temperaturas y se calcularon las presiones de equilibrio correspondientes para todas las regiones donde existe formación de hidratos de gas. Ahora bien, considerando las restricciones de los métodos empíricos, éstos se aplicaron únicamente para metano y etano en la región agua-hidrato-vapor (Lw-H-V).

6.1.1 Hidratos de metano

La evaluación de los métodos analizados se realizó con base en los datos experimentales de: Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961). En el programa de cómputo desarrollado se determinó que la estructura de los hidratos en todo el rango de temperaturas analizadas es la SI.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

En la **Figura 6.1** se comparan los resultados calculados y los datos experimentales correspondientes a la curva formación de hidratos de metano disponibles en la región I-H-V. Como puede observarse, el modelo de MSR es el que reproduce mejor los datos experimentales; éste presentó un error relativo de 6.5% y una desviación estándar de 0.0546 [MPa]. En el caso del modelo de MWP, el error relativo fue de 7.2% y la desviación estándar de 0.0593 [MPa].

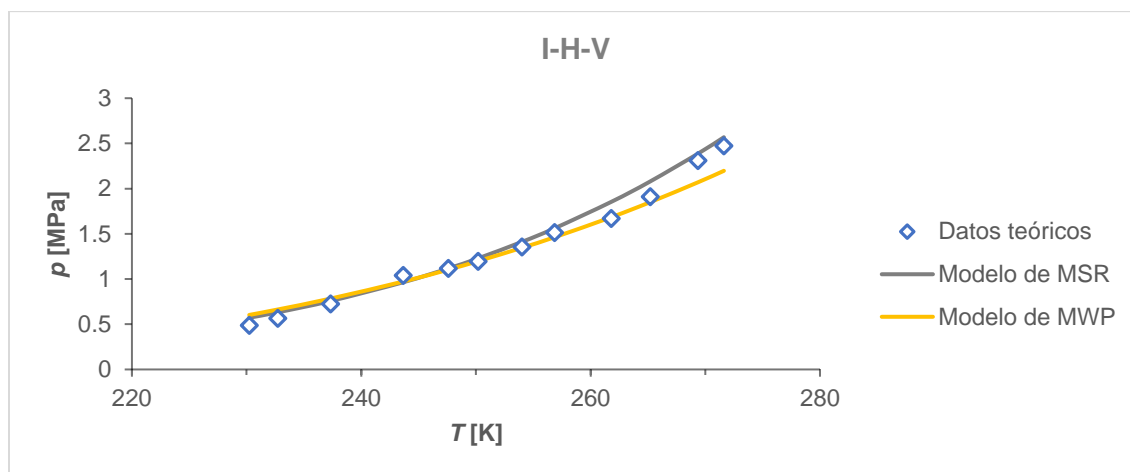


Fig. 6.1 Comparación de los valores calculados y los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961), en la región I-H-V de la curva de hidratos de metano.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

En la **Figura 6.2** se comparan las curvas calculadas con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales disponibles en la región L_w -H-V. En el rango de temperatura analizado se determinó que existe formación de hidratos de metano en la estructura SI.

Con base en la Figura 6.2, se observa que prácticamente todos los métodos reproducen razonablemente bien los datos experimentales, excepto el de CCK a temperaturas mayores de 290 [K]. El modelo teórico de MWP permite obtener las mejores evaluaciones, con un error relativo de 2.16% y una desviación estándar de 0.1494 [MPa]. En la **Tabla 6.1**, se presentan estos resultados, así como los correspondientes a los otros métodos evaluados.

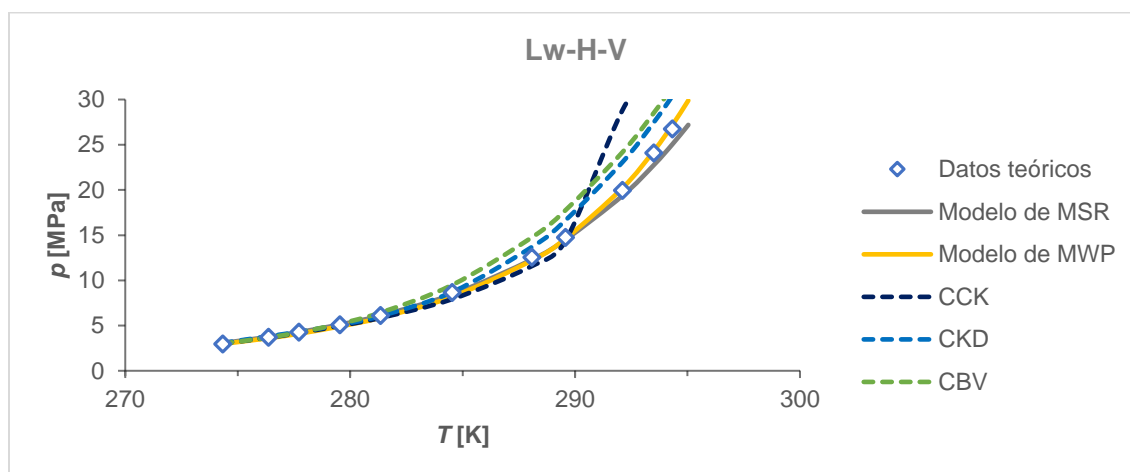


Fig. 6.2 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961), para la curva de hidratos de metano en la región L_w -H-V.

Tabla 6.1 Evaluación de los métodos para calcular la curva de hidratos de metano en la región L_w -H-V, con base en los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Deaton y Frost (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbell y McLeod (1961).

Método	Error relativo (%)	Desviación estándar [MPa]
<i>MWP</i>	2.16	0.1494
<i>MSR</i>	3.01	0.4191
<i>CKD</i>	7.33	1.0018
<i>CBV</i>	10.18	1.3606
<i>CCK</i>	14.00	2.1382

6.1.2 Hidratos de etano

La evaluación de los métodos analizados se realizó con base en los datos experimentales de Deaton y Frots (1946). En el programa de cómputo desarrollado se determinó que la estructura de los hidratos en todo el rango de temperaturas analizadas es la SI.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

En la **Figura 6.3** se muestran los datos experimentales de Deaton y Frots (1946), para la formación de hidratos de etano en la región I-H-V. Asimismo, se presentan las curvas de formación calculadas con los modelos de MSR y MVP. Como puede observarse, ambos reproducen bien los datos experimentales; el error relativo y la desviación estándar para MVP son 2.9% y 0.0081 [MPa], respectivamente; los valores correspondientes para MSR fueron 3.1% y 0.0084 [MPa].

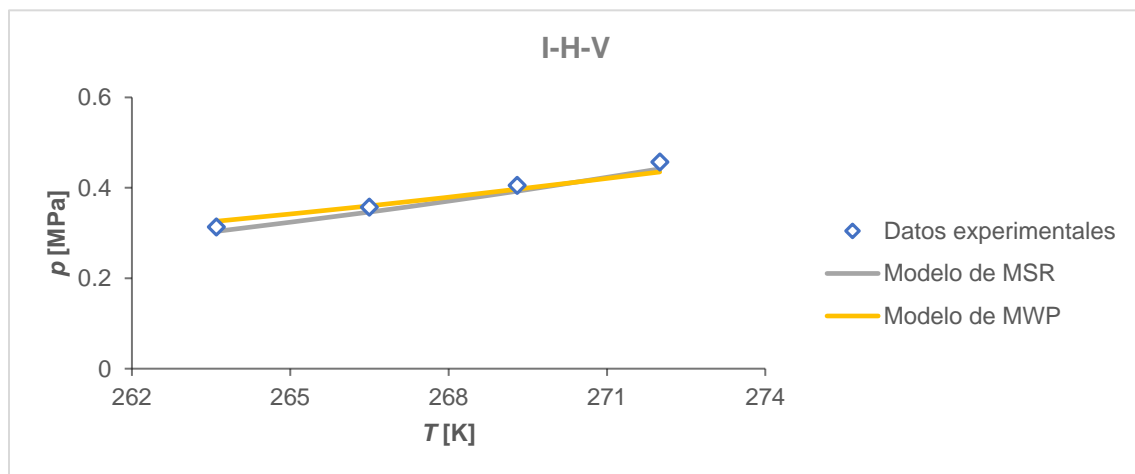


Fig. 6.3 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Deaton y Frots (1946), para la curva de hidratos de etano en la región I-H-V.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

En la **Figura 6.4** se muestra la comparación de los valores calculados y los datos experimentales de Deaton y Frots (1946) en la región L_w -H-V. El modelo de MSR fue el que presentó las mejores evaluaciones, con un error relativo de 2.4% y una desviación estándar de 0.0268 [MPa]. En la **Tabla 6.2** se indican los errores relativos y desviaciones estándar de los otros métodos evaluados.

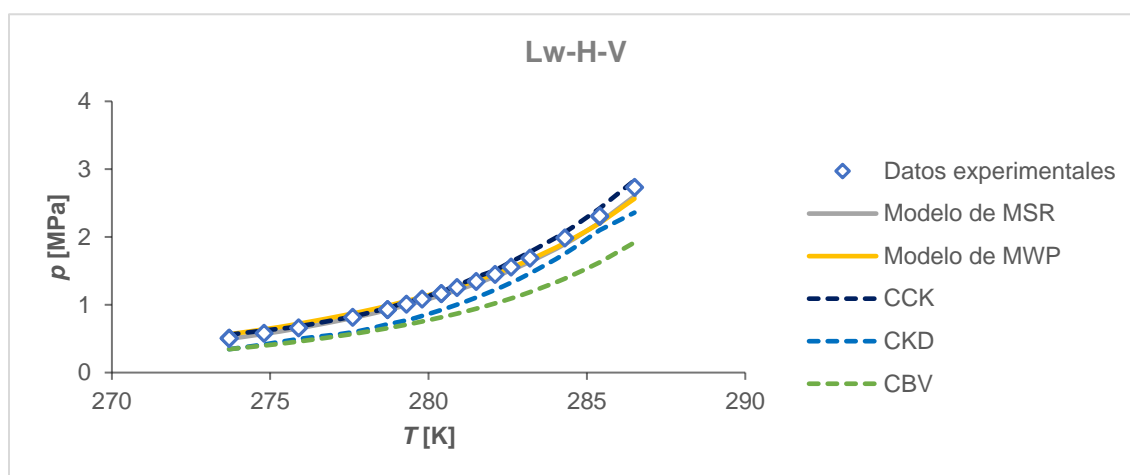


Fig. 6.4 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Deaton y Frots (1946), para la curva de hidratos de etano en la región L_w -H-V.

Tabla 6.2 Evaluación de los métodos para calcular la curva de hidratos de etano en la región L_w -H-V, con base en los datos experimentales de Deaton y Frots (1946).

Método	Error relativo (%)	Desviación estándar [MPa]
<i>MSR</i>	2.38	0.0268
<i>CCK</i>	4.29	0.0375
<i>MWP</i>	4.83	0.0373
<i>CKD</i>	20.20	0.1581
<i>CBV</i>	30.20	0.2755

6.1.3 Hidratos de propano

La evaluación de los métodos analizados se realizó con base en los datos experimentales de Holder y Godbole (1982), y de Miller y Strong (1946). En el programa de cómputo desarrollado se determinó que la estructura de los hidratos en todo el rango de temperaturas analizadas es la SII.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

A partir del conjunto de datos de Holder y Godbole (1982) para la formación de hidratos de propano en la región I-H-V, se evaluaron los modelos de MSR y MWP. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 6.5**; como puede observarse, ambos métodos reproducen bien los datos experimentales. En el caso del modelo de MSR, el error relativo fue de 6.5% y la desviación estándar de 0.003 [MPa]; para MWP, fueron 9.7%, y 0.004 [MPa], respectivamente.

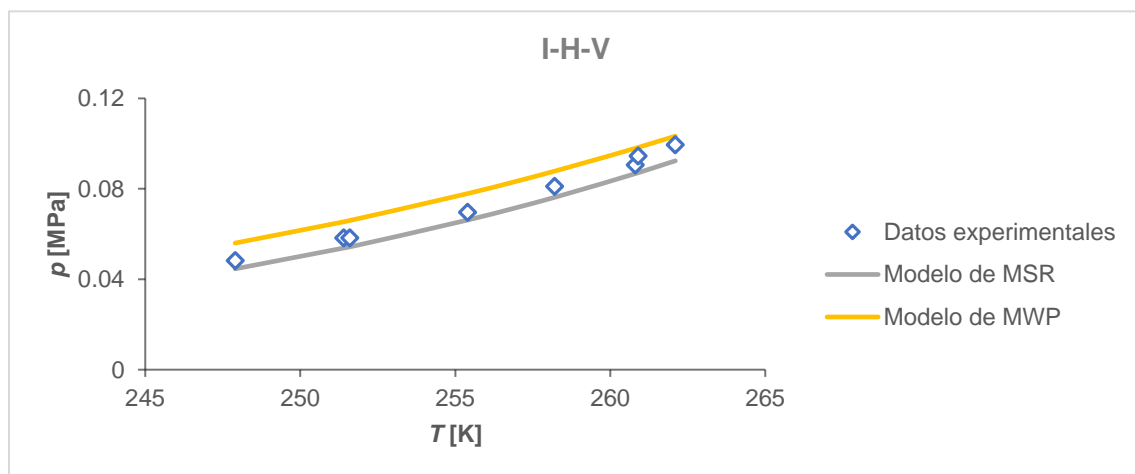


Fig. 6.5 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Holder y Godbole (1982), para la curva de hidratos de propano en la región I-H-V.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V)

La evaluación de los modelos MSR y MWP para la curva de formación de hidratos de propano en la región L_w-H-V , se realizó con base en los datos experimentales de Miller y Strong (1946). En la **Figura 6.6** se muestran las curvas generadas y los datos experimentales. Se observa que ambos métodos reproducen bien los datos experimentales. En el caso de MWP, el error relativo y la desviación estándar fueron 1.9% y 0.005 [MPa], respectivamente; para MSR, se obtuvieron valores de 4.9% y 0.01 [MPa].

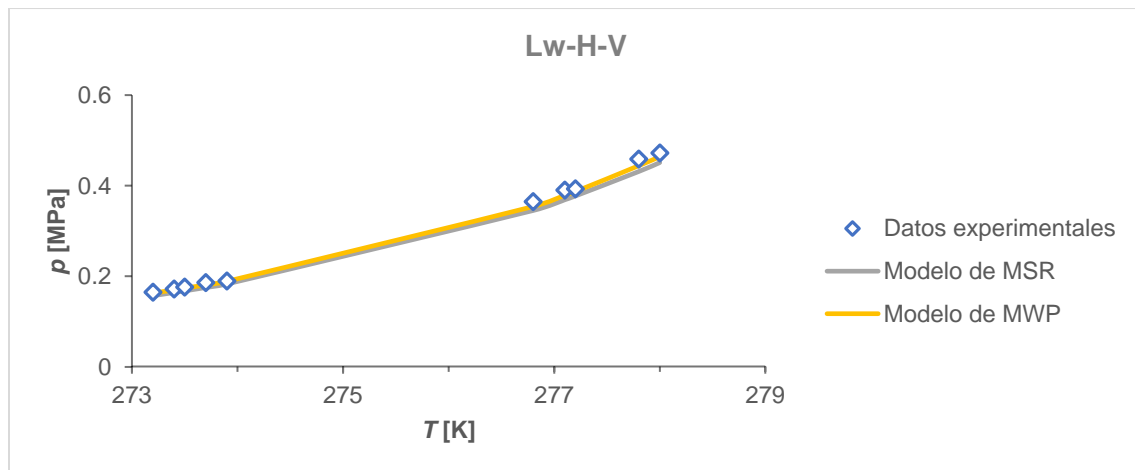


Fig. 6.6 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Miller y Strong (1946), para la curva de hidratos de propano en la región L_w-H-V .

6.1.4 Hidratos de i-butano

La evaluación de los métodos analizados se realizó con base en los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968). De acuerdo con los resultados del programa desarrollado, el equilibrio para la formación de hidratos de i-butano se alcanza en la estructura SII en todas las condiciones analizadas.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

En la **Figura 6.7** se muestra la comparación de los resultados obtenidos con los modelos de MSR y MWP, y los datos experimentales Schneider y Farrar (1968) para la región I-H-V. El error relativo y la desviación estándar en el modelo MSR fueron 10.2% y 0.008 [MPa]; en el caso de MWP, 29.4% y 0.02 [MPa], respectivamente.

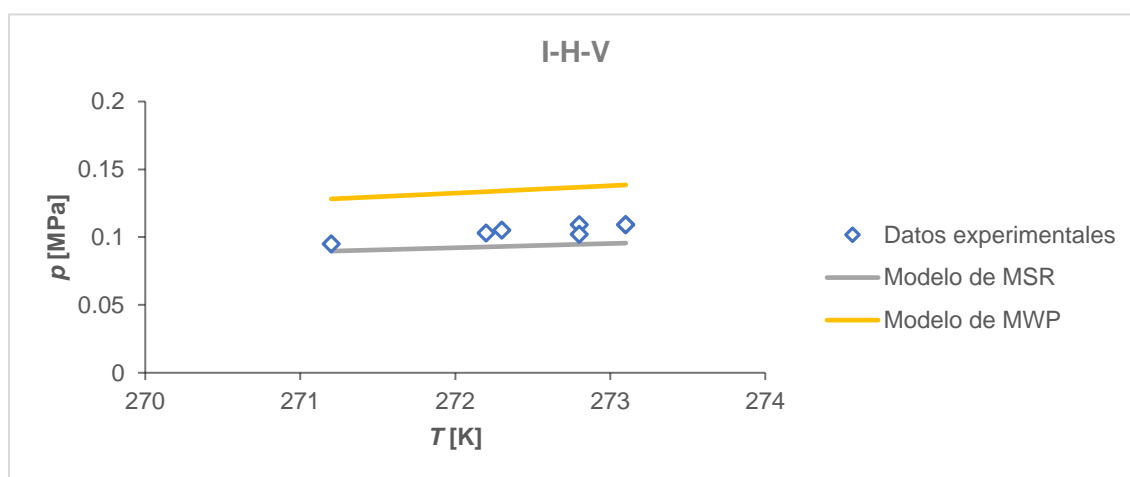


Fig. 6.7 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968), para la curva de hidratos de i-butano en la región I-H-V.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

La evaluación de los modelos en la región L_w -H-V se realizó con base en los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968). En la **Figura 6.8** se muestran las curvas de formación de los hidratos de i-butano generadas con los modelos de MSR y MWP, así como los datos disponibles. El modelo de MSR presentó un error relativo del 13%, mientras que en el de MWP fue de 26.9%; las desviaciones estándar correspondientes fueron 0.01 y 0.03 [MPa].

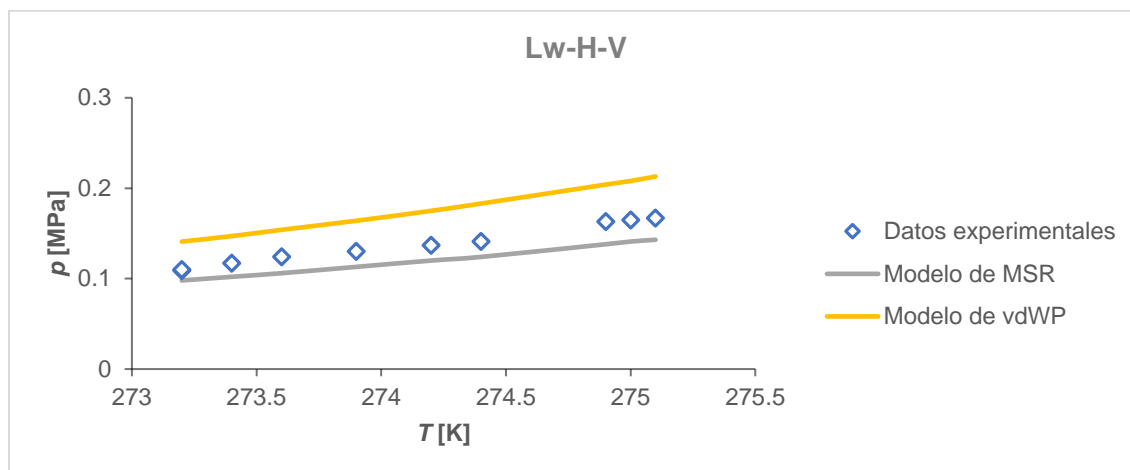


Fig. 6.8 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Schneider y Farrar (1968), para la curva de hidratos de i-butano en la región L_w -H-V.

6.1.5 Hidratos de nitrógeno

La evaluación de los modelos de MSR y MWP se realizó con base en los datos experimentales de Jhaveri y Robinson (1965). En el programa de cómputo desarrollado se determinó que la estructura de los hidratos de nitrógeno se produce en la estructura SI.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

En la **Figura 6.9** se muestran las curvas de formación de hidratos de nitrógeno en la región L_w -H-V calculadas con los modelos de MSR y MWP, y se comparan con los datos experimentales de Jhaveri y Robinson (1965). El modelo de MSR fue el más exacto, al presentar un error relativo de 7.2% y una desviación estándar de 1.3 [MPa]; mientras que el modelo de MWP tuvo un error relativo de 19.1% y una desviación estándar de 2.8 [MPa].

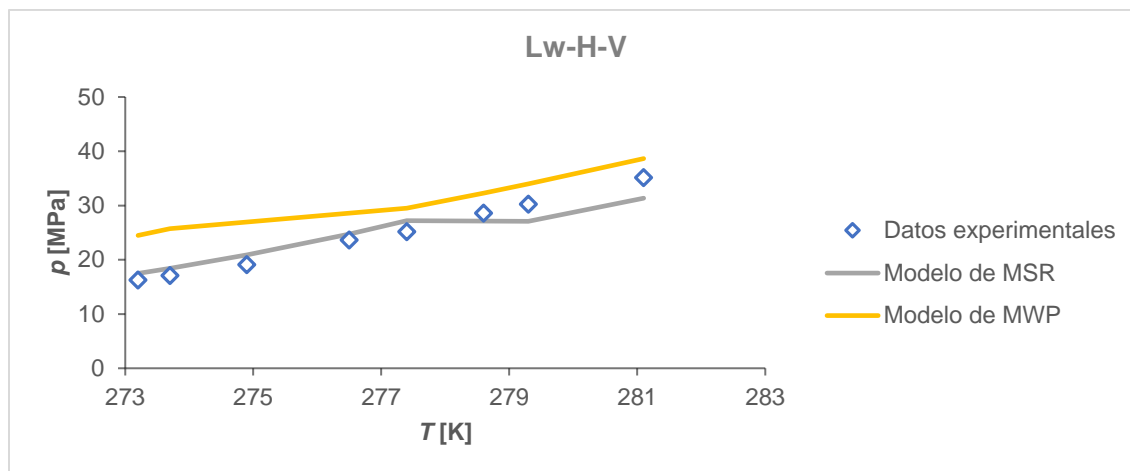


Fig. 6.9 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Jhaveri y Robinson (1965), para la curva de hidratos de nitrógeno en la región L_w-H-V.

6.1.6 Hidratos de dióxido de carbono

Para evaluar los modelos de MSR y MWP en el caso de los hidratos de dióxido de carbono, se utilizaron los datos experimentales de Larson (1955). De acuerdo con los resultados del programa desarrollado, el equilibrio para la formación de hidratos de dióxido de carbono en todo el rango de temperaturas analizado se alcanza en la estructura SI.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

En la **Figura 6.10** se muestran las curvas generadas con los modelos de MSR y MWP, así como los datos experimentales de Larson (1955) en la región I-H-V. El error relativo y la desviación estándar del modelo de MSR fueron 2.1% y 0.014 [MPa], respectivamente; en el caso del modelo MWP, los valores correspondientes fueron 6.7% y 0.04 [MPa].

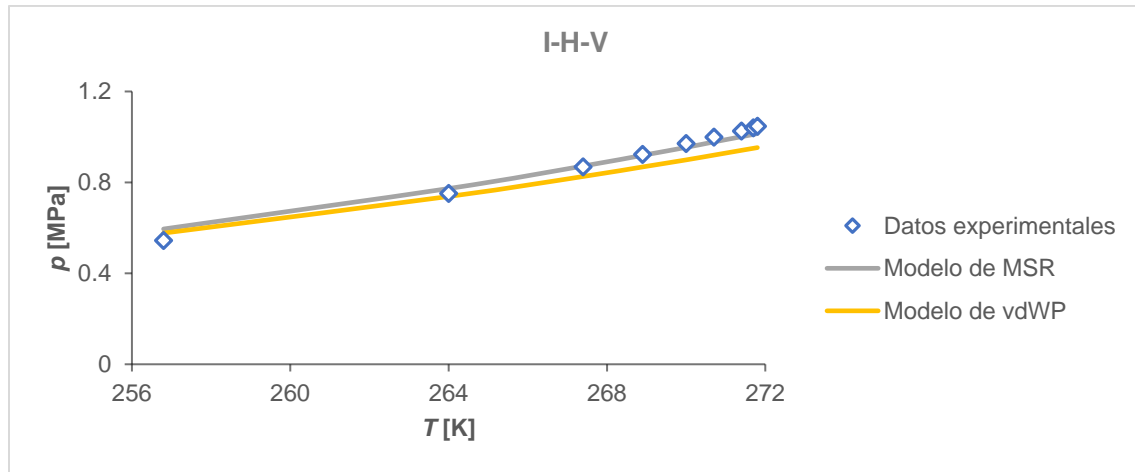


Fig. 6.10 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955), para la curva de hidratos de dióxido de carbono en la región I-H-V.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

Las curvas de formación de hidratos de dióxido de carbono en la región L_w -H-V calculadas con los modelos de MSR y MWP, así como los datos experimentales de Larson (1955), se muestran en la **Figura 6.11**. Como puede observarse, el modelo que mejor reproduce los datos experimentales es el de MSR; el error relativo y la desviación estándar de este modelo fueron de 4.9% y de 0.0924 [MPa]. Por otra parte, los valores correspondientes al modelo de MWP fueron 18.3% y 0.3 [MPa].

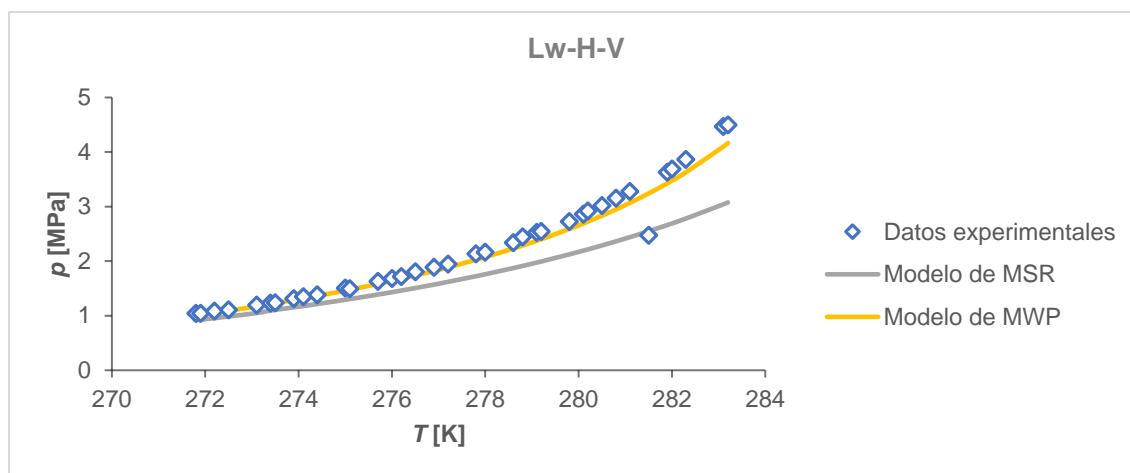


Fig. 6.11 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955), para la curva de hidratos de dióxido de carbono en la región L_w-H-V .

6.1.7 Hidratos de sulfuro de hidrógeno

La evaluación de los métodos analizados se realizó con base en los datos experimentales de Larson (1955), y de Selleck et al. (1952). De acuerdo con los resultados del programa desarrollado, el equilibrio para la formación de hidratos de sulfuro de hidrógeno se alcanza en la estructura SI en todas las condiciones analizadas.

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V)

En la **Figura 6.12** se muestran las curvas calculadas con los modelos de MSR y MWP, así como los datos experimentales de Larson (1955) en la región I-H-V. El modelo de MSR presentó un error relativo de 5.5% y una desviación estándar de 0.002 [MPa], mientras que el modelo MWP tuvo un error relativo de 7.8% y una desviación estándar de 0.003 [MPa].

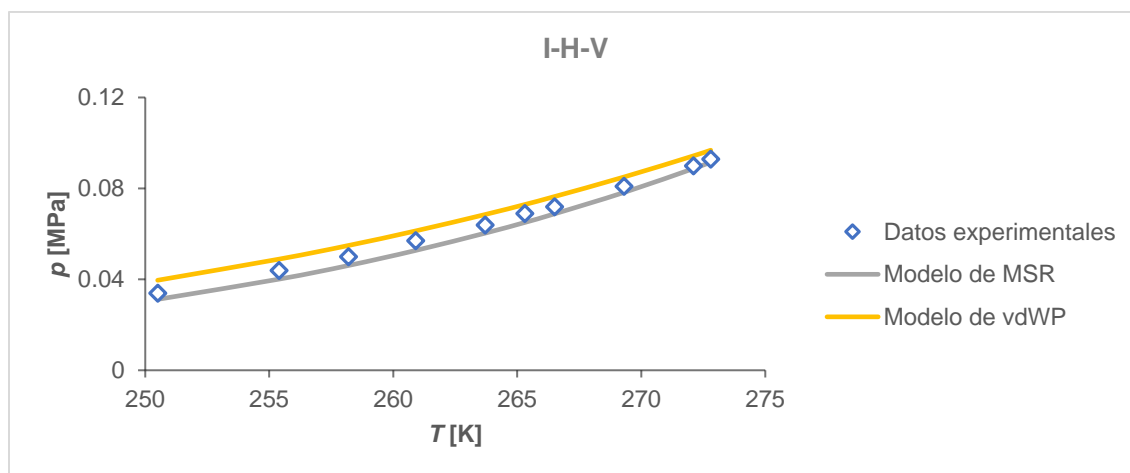


Fig. 6.12 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Larson (1955), para la curva de hidratos de sulfuro de hidrógeno en la región I-H-V.

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

La **Figura 6.13** representa las curvas generadas a partir del conjunto de datos experimentales de Selleck et al. (1952) en la región L_w -H-V, y los modelos teóricos de MSR y MWP, los cuales presentaron errores relativos de 7.6% y 16.6% y desviaciones estándar de 0.2 y 0.07, respectivamente.

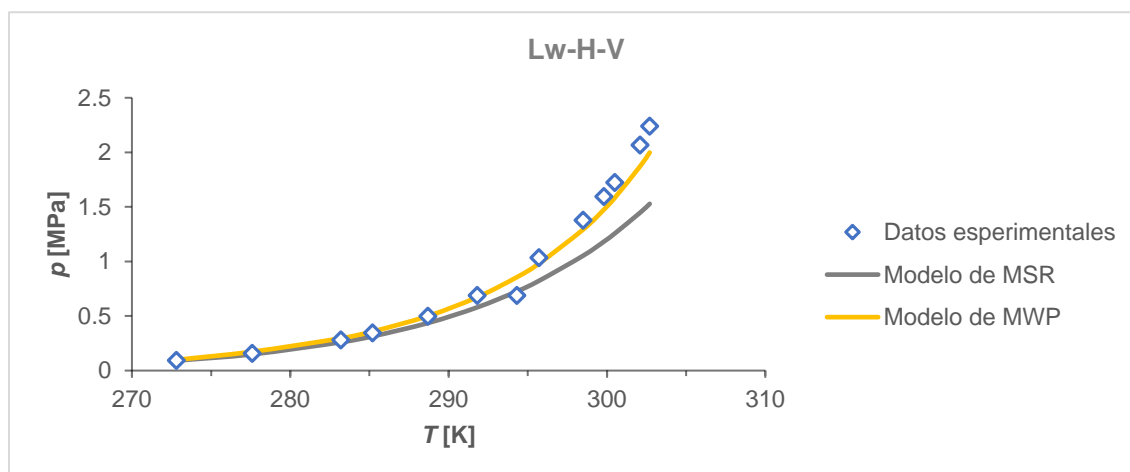


Fig. 6.13 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados, y los datos experimentales de Selleck et al. (1952), para la curva de hidratos de sulfuro de hidrógeno en la región L_w -H-V.

6.2 Mezclas de gases huéspedes

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los diferentes métodos considerados en este trabajo, para generar las curvas de formación de hidratos al aplicarlos a sistemas multicomponentes. En los análisis se calculó la temperatura de formación de hidratos en función de la presión, en la región de agua-hidrato-vapor (L_w-H-V).

6.2.1 Mezclas binarias de C₁ + C₂

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V)

En este análisis se consideraron seis mezclas binarias de metano y etano. Para la evaluación se consideró el conjunto de datos experimentales de Deaton y Frost (1946). De acuerdo con los resultados del programa desarrollado, el equilibrio termodinámico de todos los casos analizados se alcanza en la estructura SI.

En la **Figura 6.14** se muestran los datos experimentales correspondientes a las mezclas referidas, así como las curvas de formación de hidratos generadas con los métodos analizados; en cada caso, se indica la fracción molar del metano (C₁). Por otra parte, en la **Tabla 6.3** se indican el error relativo y desviación estándar de los modelos y correlaciones evaluadas. De acuerdo con los resultados obtenidos, los métodos empíricos fueron los que permitieron obtener los resultados mejores; en particular, la correlación de CCK presentó el menor error relativo (0.12%) y la menor desviación estándar (0.22 [K]).

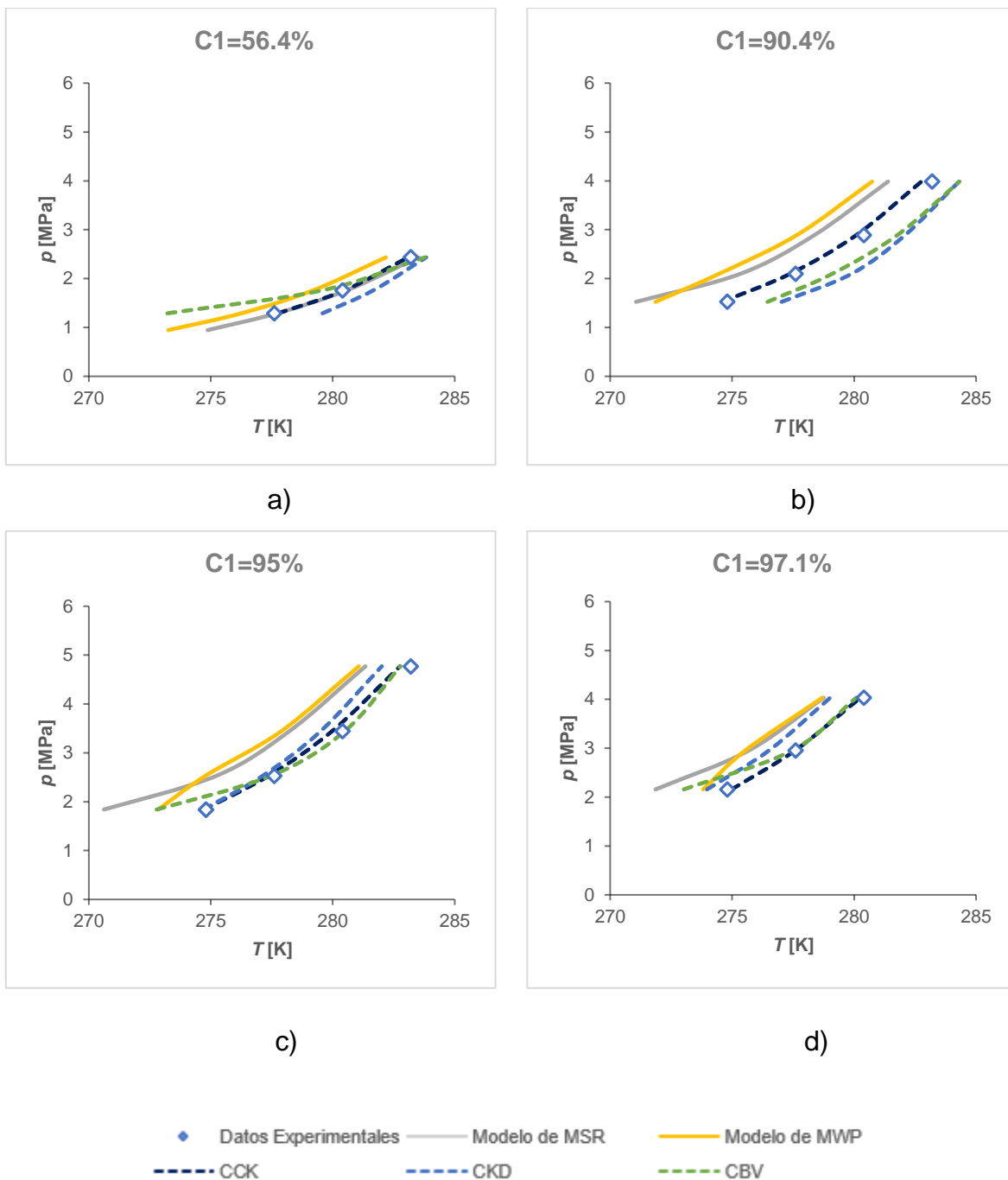


Fig. 6.14 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946), para las curvas de formación de hidratos de sistemas binarios de $C_1 + C_2$ en la región L_w -H-V.

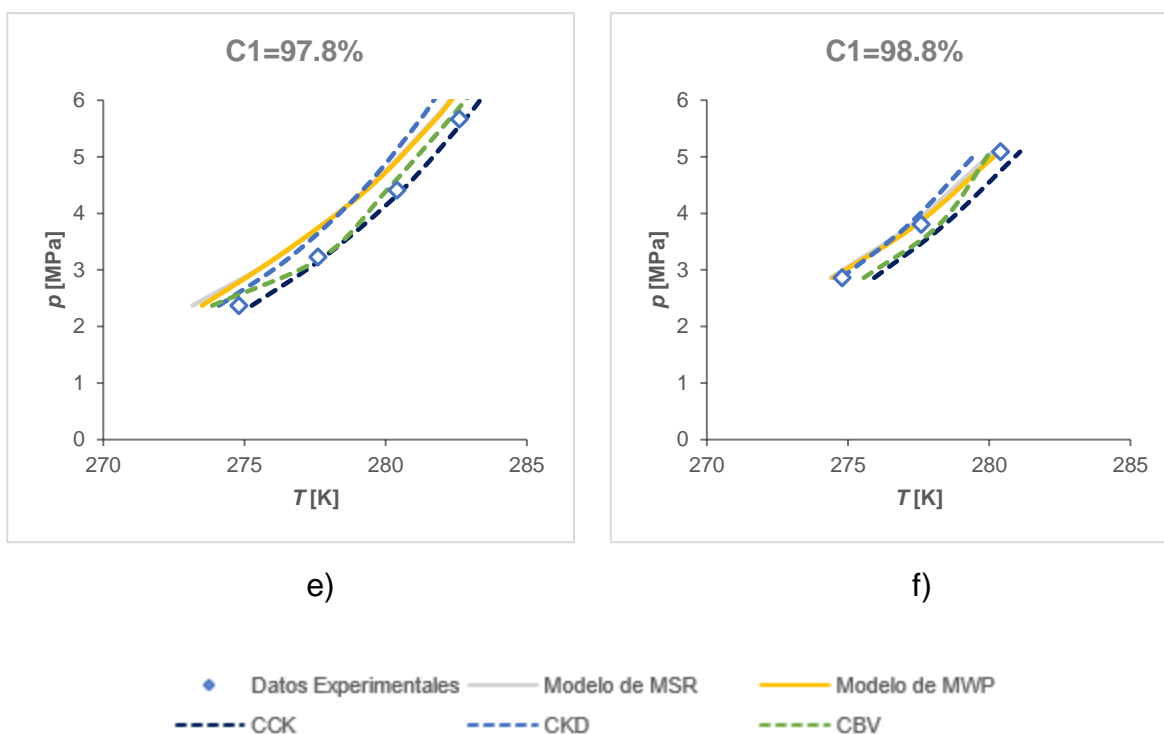


Fig. 6.14 (Cont.) Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946), para la curva de formación de hidratos de sistemas binarios de $C_1 + C_2$ en la región L_w-H-V .

Tabla 6.3 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Deaton y Frost (1946), para sistemas binarios de $C_1 + C_2$ en la región L_w-H-V .

Método	% Error relativo	Desviación estándar [K]
CCK	0.12	0.2201
CBV	0.35	0.6801
CCK	0.38	0.7425
MWP	0.58	1.1341
MSR	0.60	1.1846

6.2.2 Mezclas ternarias de C₁ + CO₂ + H₂S

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V)

Para este análisis se consideraron mezclas ternarias de metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, a diferentes concentraciones; en todos los casos, la fracción molar del CO₂ se mantuvo en 7%. Con respecto a los datos experimentales utilizados en la evaluación, se eligieron los de Sun et al. (2003). Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 6.15** y en la **Tabla 6.4**.

El método mejor a través del cual se obtuvieron los resultados mejores, fue el modelo MWP, con un error relativo de 0.3% y una desviación estándar de 0.61 [K]; en segundo lugar, se posicionó la correlación CCK (error relativo de 0.44%, y desviación estándar de 0.89 [K]).

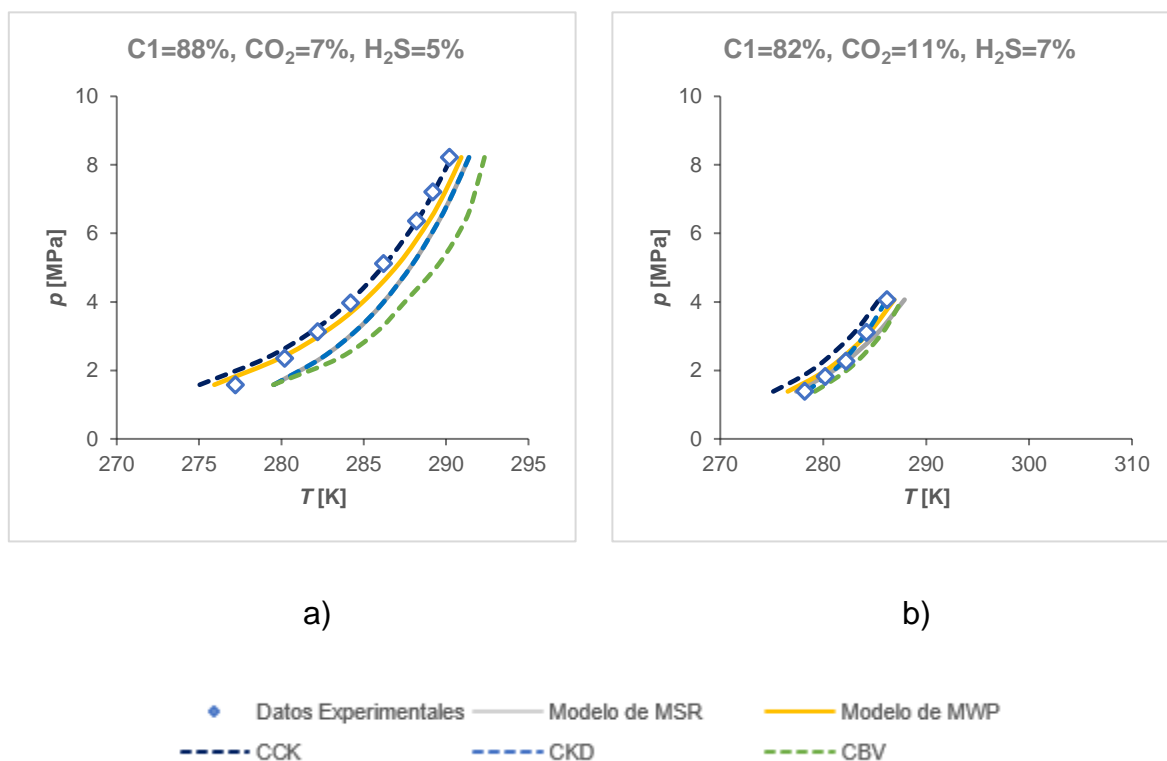


Fig. 6.15 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Sun et al. (2003), para las curvas de formación de hidratos de sistemas ternarios de C₁ + CO₂ + H₂S en la región L_w-H-V.

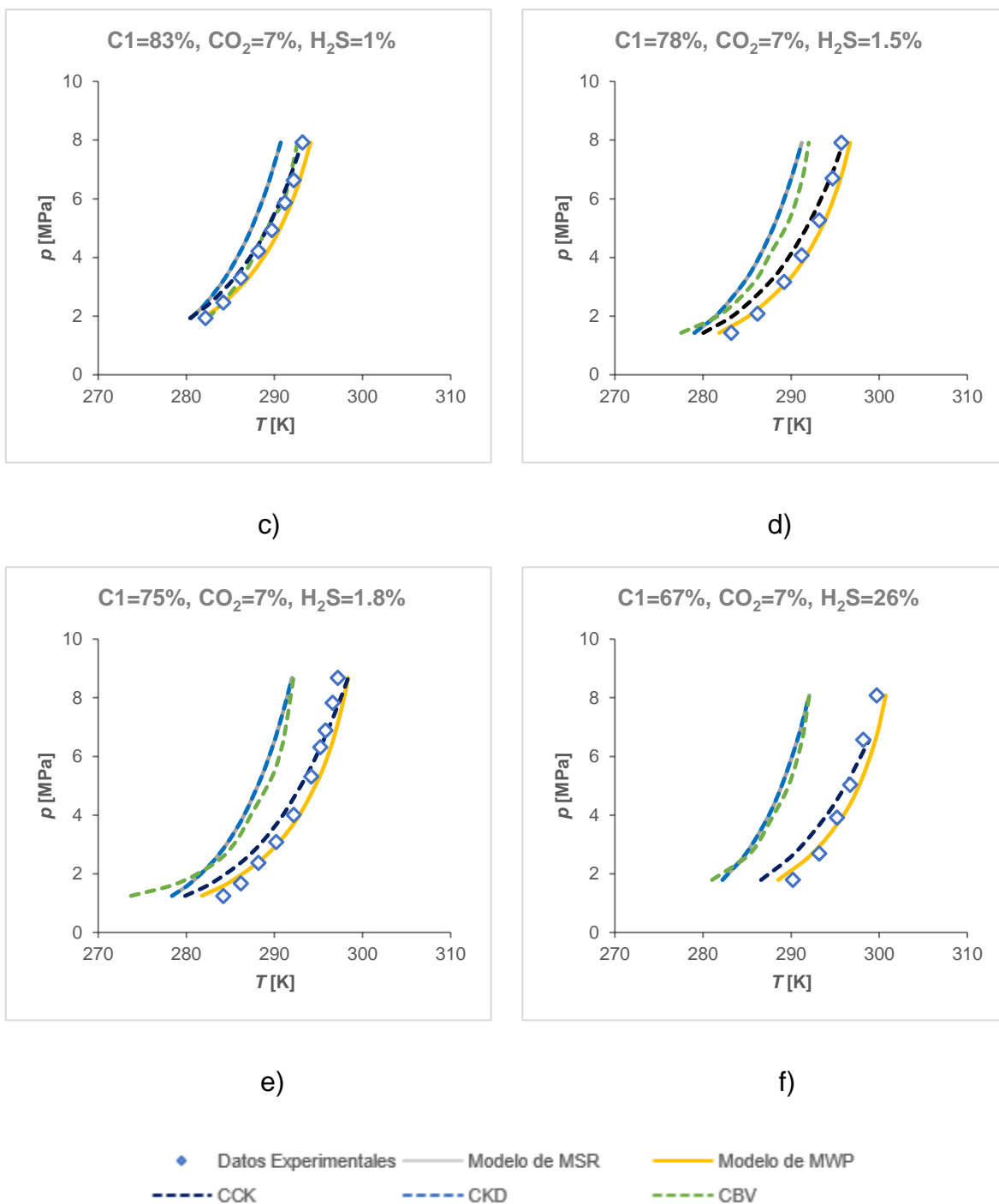


Fig. 6.15 (Cont.) Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Sun et al. (2003), para las curvas de formación de hidratos de sistemas ternarios C₁ + CO₂ + H₂S en la región L_w-H-V.

Tabla 6.4 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Sun et al. (2003), para sistemas ternarios de $C_1 + CO_2 + H_2S$ en la región L_w-H-V .

Método	% Error relativo	Desviación estándar [K]
<i>MWP</i>	0.30	0.6125
<i>CCK</i>	0.44	0.8926
<i>MSR</i>	0.67	1.3824
<i>CBV</i>	1.26	2.5906
<i>CKD</i>	1.30	2.6783

6.2.3 Muestras de gas natural

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V)

En esta evaluación se utilizó el banco de datos experimentales de Deaton y Frost (1946), correspondiente a 12 muestras de gas natural. Sin embargo, solo se tomaron 6 de ellas con las composiciones indicadas en la **Tabla 6.5**. En todos los casos, las curvas de formación corresponden a la región L_w-H-V .

En la **Figura 6.16** se muestran las curvas generadas a partir de las muestras de gas natural de Deaton y Frost (1946) y los métodos empleados en la herramienta de cómputo. Cabe mencionar que la evaluación de resultados se realizó únicamente para las muestras B, E, K y L; ya que al evaluar las muestras A e I, las correlaciones CCK y CBV, respectivamente presentaron problemas debido a su rango de aplicación. Estos resultados se incluyen en la **Tabla 6.6**. El método que mejor reprodujo los datos experimentales fue el modelo CCK, con un error relativo de 0.32% y una desviación estándar de 0.63 [K].

Tabla 6.5 Composición (en % mol) de las muestras de gas natural reportadas por Deaton y Frost (1946).

Gas	CO ₂	H ₂ S	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
A	0.20	0.0	7.7	65.4	12.7	10.3	3.7
B	0.20	0.0	1.1	87.9	4.4	4.9	1.5
E	3.25	0.25	1.1	87.8	4.0	2.1	1.5
I	0.0	0.0	3.4	88.5	4.3	2.0	1.7
K	0.8	0.0	25.0	67.4	3.7	1.9	1.2
L	0.6	0.0	0.2	96.5	0.9	1.8	0.0

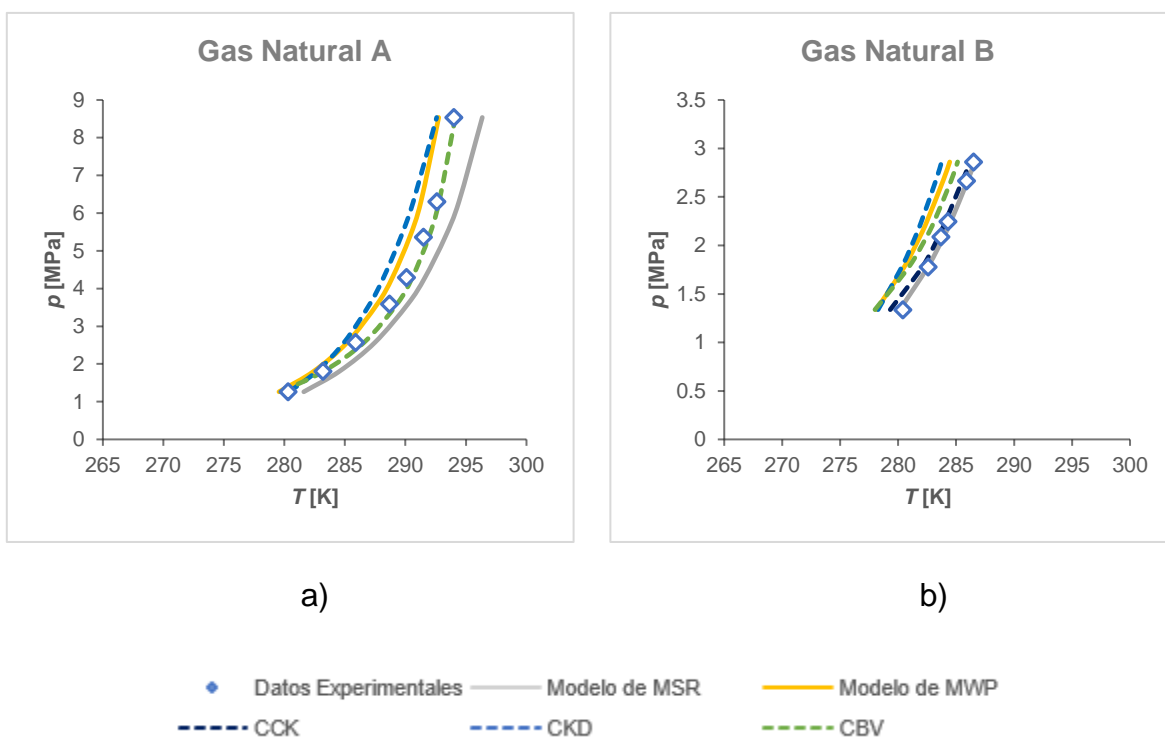


Fig. 6.16 Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946), de las curvas de formación de hidratos de las muestras de gas natural.

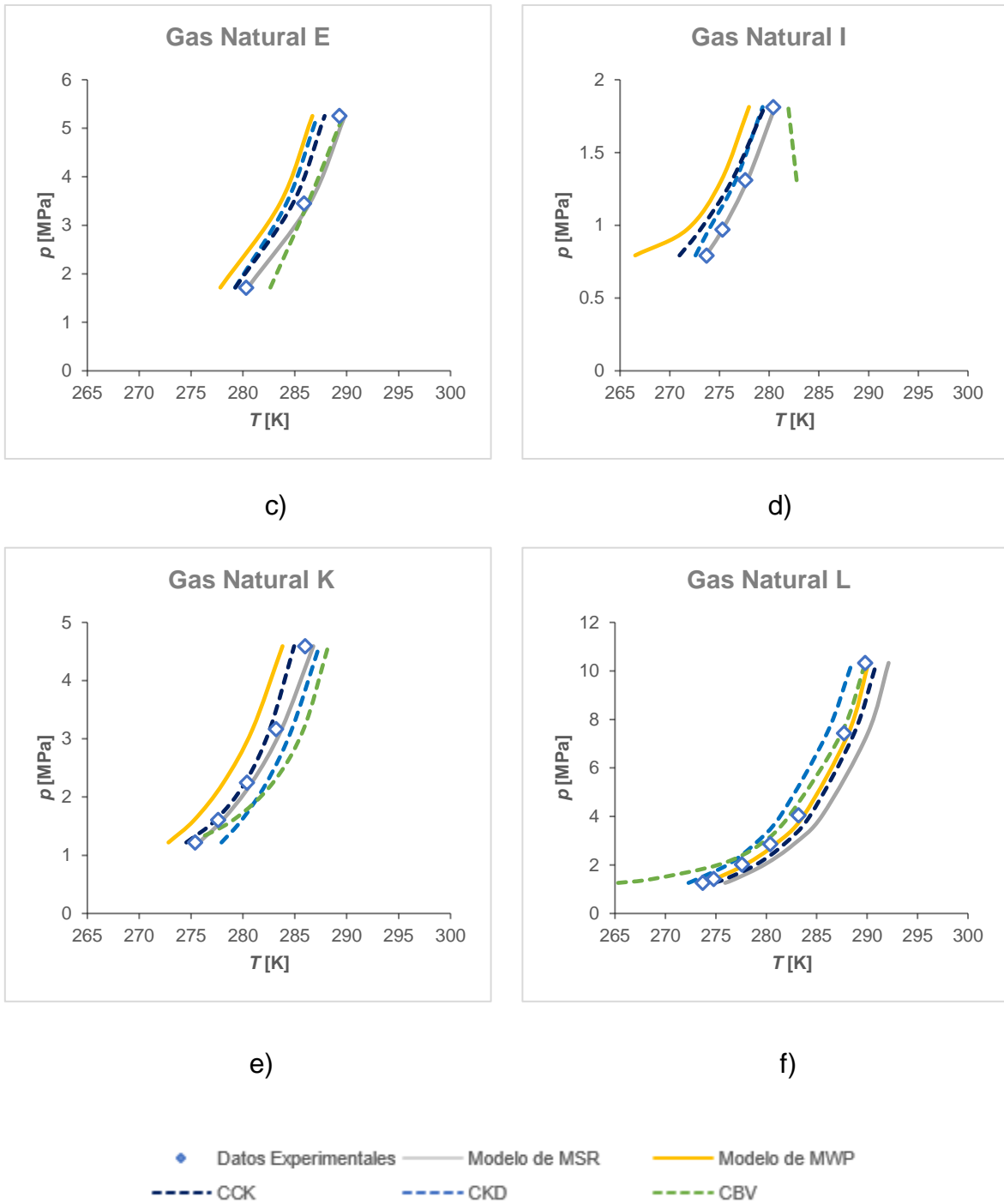


Fig. 6.16 (Cont.) Comparación de los valores calculados con los diferentes métodos analizados y los datos experimentales de Deaton y Frost (1946), de las curvas de formación de hidratos de las muestras de gas natural.

Tabla 6.6 Evaluación de los métodos para calcular la curva de formación de hidratos, con base en los datos experimentales de Deaton y Frost (1946) para muestras de gas de natural en la región L_w-H-V.

Método	% Error relativo	Desviación estándar [K]
<i>CCK</i>	0.32	0.6325
<i>MSR</i>	0.34	0.6660
<i>MWP</i>	0.59	1.1867
<i>CKD</i>	0.65	1.3053
<i>CBV</i>	0.69	1.3600

6.3 Efecto del metanol

El metanol (CH_3OH) es un compuesto químico ampliamente utilizado en la industria petrolera para inhibir la formación de hidratos en ductos. Por lo tanto, se realizó una evaluación de los modelos MSR y MWP para determinar si reproducen el efecto de este inhibidor termodinámico en la curva de formación de hidratos. Para esto, se utilizaron datos experimentales de dos sistemas: metano-metanol, y metano-propano-metanol. Para generar las curvas de formación de los hidratos, se fijaron las presiones y se calcularon las temperaturas de equilibrio correspondientes. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

6.3.1 Mezcla binaria $\text{C}_1 + \text{CH}_3\text{OH}$

- Fases hielo-hidrato-vapor (I-H-V) y agua-hidrato-vapor (L_w -H-V)

Para realizar la evaluación de los modelos MSR y MWP, se utilizaron los datos experimentales de Roberts et al. (1940), Frost y Deaton (1946), Ng y Robinson (1983; 1984), Holder (1976), y Campbel y McLeon (1961), con relación al efecto del metanol en la curva de formación de los hidratos de metano, en las regiones I-H-V y L_w -H-V. En la **Figura 6.17** se comparan los datos experimentales disponibles y las curvas de formación calculadas, a concentraciones 0, 10, 20 y 35 % peso de metanol, donde a la derecha de la curva se indica la zona de estabilidad de hidratos y a la izquierda la zona de no equilibrio. Los resultados de la evaluación se presentan en la **Tabla 6.7**.

De acuerdo con los resultados mostrados, ambos modelos reproducen el comportamiento de las curvas de formación con el efecto del inhibidor. El error relativo es menor de 1.2%, y la desviación estándar menor de 2 [K].

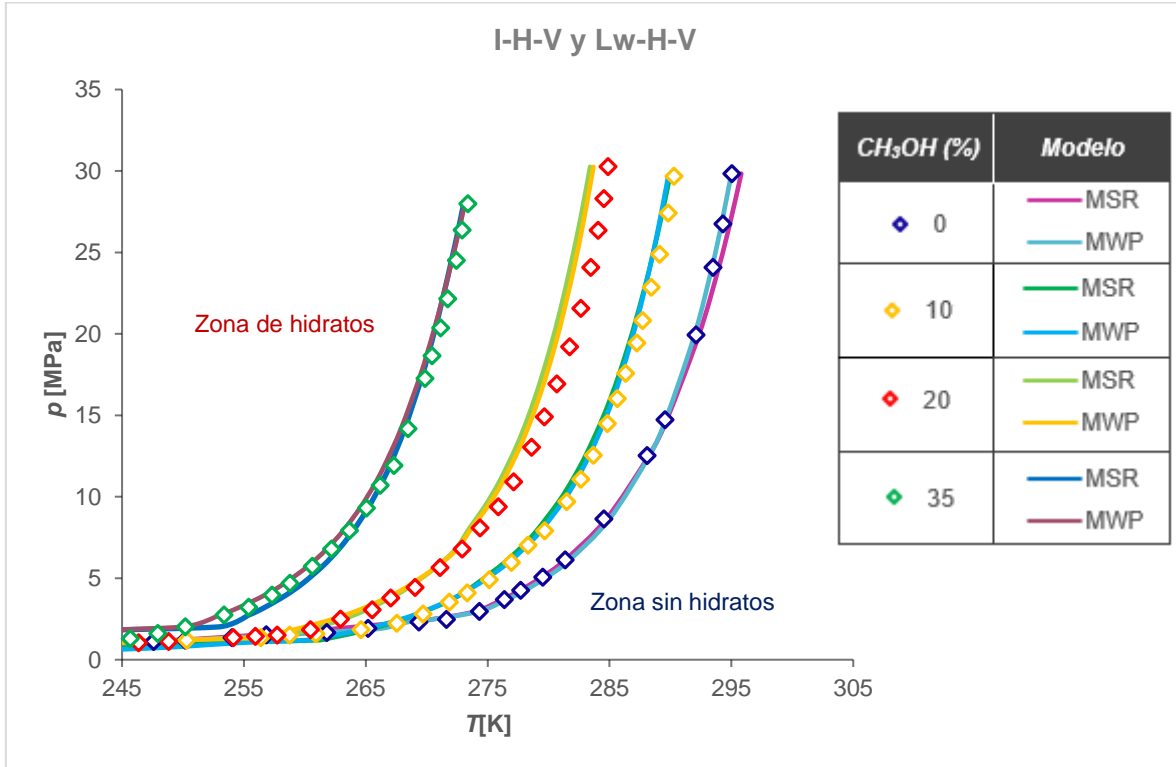


Fig. 6.17 Comparación de las curvas de formación de hidratos de metano a diferentes concentraciones de metanol, calculadas con los modelos de MSR y MWP, y datos experimentales disponibles.

Tabla 6.7 Evaluación de los modelos MSR y MWP para calcular la curva de hidratos de metano a diferentes concentraciones de metanol.

% peso de metanol	% Error relativo		Desviación estándar [K]	
	MSR	MWP	MSR	MWP
0	0.40	0.37	0.72	0.64
10	0.93	1.09	1.64	1.90
20	0.90	0.52	1.62	0.94
35	1.18	0.88	2.08	1.55

6.3.2 Mezcla ternaria $C_1 + C_3 + CH_3OH$

- Fases agua-hidrato-vapor (L_w-H-V)

En este análisis se consideraron dos mezclas de metano y propano, a diferentes concentraciones de metanol. Para realizar la evaluación de los modelos MSR y MWP, se utilizaron los datos experimentales Ng y Robinson (1983 y 1984), en la región L_w-H-V . Para la primera mezcla, se utilizó el 95% de metano y se consideraron concentraciones de 10 y 20% en peso de metanol; en el segundo sistema, el metano representó el 91%, con concentraciones de 30 y 50% en peso del inhibidor.

En la **Figura 6.18** se muestran las curvas de formación de hidratos generadas con los modelos, así como los datos experimentales correspondientes. También se indica la zona de estabilidad de hidratos y la zona donde no se alcanza el equilibrio para su formación. Finalmente, los resultados estadísticos de la evaluación se presentan en la **Tabla 6.8**.

De acuerdo con los resultados obtenidos, ambos modelos reproducen los datos experimentales, con errores relativos menores de 2.5%; ahora bien, el modelo MWP es ligeramente superior al de MSR, pues presenta un error relativo máximo de 0.8%. Es interesante observar que el error relativo de los modelos se incrementa conforme aumenta la concentración del inhibidor; esto puede atribuirse a las correlaciones utilizadas en el cálculo de los coeficientes de actividad del agua.

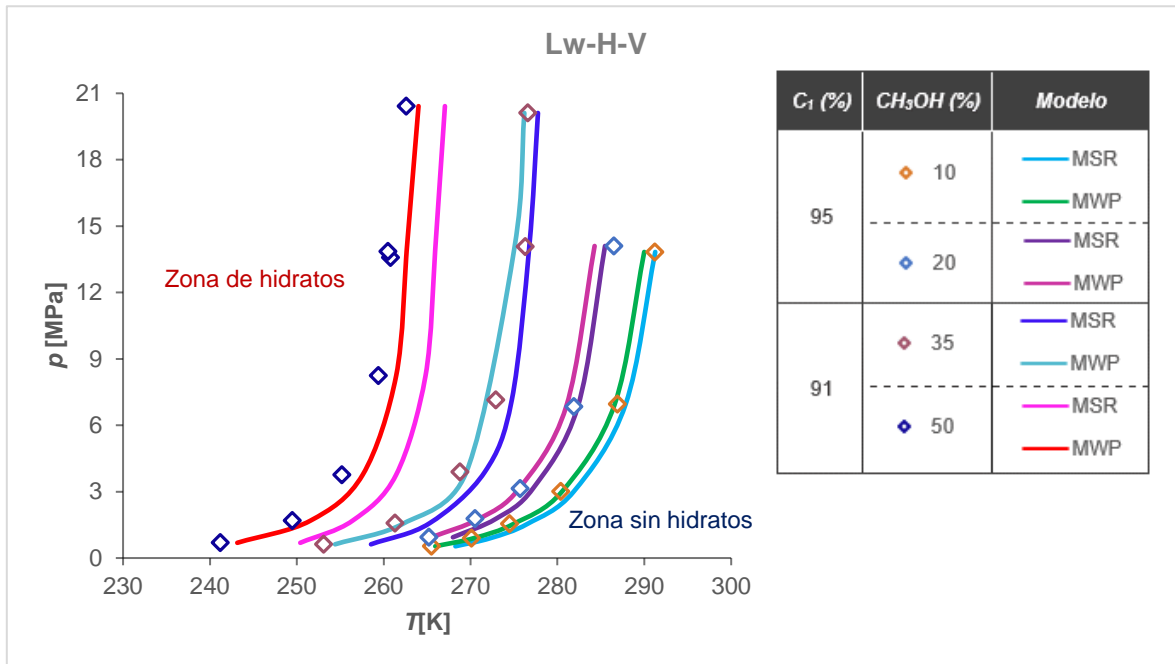


Fig. 6.18 Comparación de las curvas de formación de hidratos para una mezcla de metano y propano a diferentes concentraciones de metanol, calculadas con los modelos de MSR y MWP, y datos experimentales disponibles.

Tabla 6.8 Evaluación de los modelos MSR y MWP para calcular la curva de hidratos de una mezcla de metano y propano, a diferentes concentraciones de metanol.

Metano	Metanol	% Error relativo		Desviación estándar [K]	
		MSR	MWP	MSR	MWP
95.01	10	0.58	0.17	1.1219	0.3371
	20	0.60	0.28	1.1512	0.5629
91.12	35	0.99	0.29	1.8526	0.5527
	50	2.41	0.77	4.3154	1.3920

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

1. Se realizó una revisión exhaustiva de los fundamentos para el estudio de los hidratos de gas. Se abordaron las estructuras cristalinas que les caracterizan, la solubilidad de las moléculas huéspedes, sus propiedades termodinámicas, y sus mecanismos de formación. Se describieron brevemente las problemáticas que generan en ductos, así como los métodos de mitigación y remediación más utilizados en los sistemas de producción petroleros.
2. Se recopilaron datos experimentales relacionados con las condiciones de la formación de los hidratos para algunos gases hidrocarburos y no hidrocarburos de mayor interés en la industria petrolera, incluyendo casos de mezclas multicomponentes y el uso de metanol como inhibidor termodinámico.
3. Se documentaron diversos métodos teóricos y empíricos para predecir las condiciones de formación de los hidratos. Para los fines del presente estudio, se seleccionaron los modelos teóricos de van der Waals y Platteeuw (1958; MWP), y de Munck et al. (1988; MSR); así como las correlaciones de: Wilcox, Carson y Katz (1941; CCK), Katz (1945; CKD), y Bahadori y Vuthaluru (2009; CBV).

4. Se desarrolló una herramienta computacional que permite calcular las condiciones de presión y temperatura en que se forman los hidratos. Para tal efecto, se programaron los dos modelos teóricos y las tres correlaciones empíricas mencionadas previamente. El programa cuenta con funciones para generar la curva de equilibrio en las regiones hielo-hidrato-vapor (I-H-V) y agua-hidrato-vapor (L_w -H-V). Asimismo, permite incorporar el efecto de algunos de los inhibidores termodinámicos más utilizados en la industria, y es aplicable para sistemas multicomponentes.
5. Se evaluaron los modelos teóricos y las correlaciones seleccionadas con base en los datos experimentales recopilados. Se concluyó que:
 - Considerando únicamente la región L_w -H-V, los errores relativos promedio de los modelos MSR y MWP fueron menores del 5%, en la predicción de la presión de equilibrio para el metano, etano y propano. En el modelo MSR, los errores más grandes correspondieron al iso-butano (13%), el sulfuro de hidrógeno (17%) y el dióxido de carbono (18%). Con el modelo MWP, fueron de 19% para el nitrógeno y de 27% para el iso-butano.
 - Los errores relativos promedio de los modelos MSR y MWP en el cálculo de la temperatura de equilibrio en la región L_w -H-V de los sistemas multicomponentes analizados, incluyendo aquellos con inhibidor, fueron menores de 1%.
 - El modelo MSR fue ligeramente mejor que MWP en la predicción de la presión de equilibrio en la región I-H-V. Los errores relativos con MSR fueron menores de 10% en todos los casos; con el modelo MWP se obtuvieron errores del mismo orden, excepto en el caso del iso-butano, donde fue de 30%.

- Los errores relativos promedio en el cálculo de la presión de equilibrio con los métodos empíricos analizados, en general fueron mayores que aquellos correspondientes a los modelos teóricos. En el caso del metano, los errores de las correlaciones fueron de entre 10 y 15%; para el etano, fueron de más de 20% con las correlaciones CKD y CBV.
- En mezclas constituidas principalmente por metano, el modelo MWP es ligeramente superior al MSR en la predicción de la temperatura de equilibrio en la región Lw-H-V. Para estos sistemas, tanto las correlaciones como los modelos presentan errores promedio menores de 1%.

Recomendaciones

1. Incorporar en el programa de cómputo desarrollado otros modelos teóricos y correlaciones para calcular las condiciones de formación de los hidratos, y evaluarlos con datos experimentales.
2. Complementar la herramienta computacional con modelos que permitan calcular las curvas de equilibrio de los hidratos en las regiones multifásicas que incluyen una fase líquida de hidrocarburos.
3. Incorporar en los modelos teóricos analizados el efecto de la solubilidad de los gases huéspedes de hidratos en la fase acuosa (particularmente, el CO₂).
4. Explorar el uso de otras ecuaciones de estado en conjunto con los modelos de formación de hidratos analizados, y evaluarlos nuevamente.

Referencias

- [1] Almenningen, S. 2015. *An Experimental Study of Methane Hydrates in Sandstone Cores*. Master Thesis in Reservoir Physics. Department of Physics and Technology University of Bergen.
- [2] Avlonitis, D. 1994. The Determination of Kihara Potential Parameters from Gas Hydrate Data. *Chemical Engineering Science* **49** (8): 1161-1173. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)85087-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85087-9).
- [3] Bahadori A., Vuthaluru H. B. 2009. A Novel Correlation for Estimation of Hydrate Forming Condition of Natural Gases. *Journal of Natural Gas Chemistry* **18** (4): 1-5. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60143-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60143-7).
- [4] Barkan, E. S., Sheinin, D. A. 1993. A general Technique for the Calculation of Formation Conditions of Natural Gas Hydrates. *Fluid Phase Equilibria* **86**: 111-136. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87171-V](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87171-V).
- [5] Campbell, J. M., McLeod, H. O. 1961. Trans., *AIME* **222** (596).
- [6] Campbell, J. 1992. *Gas Conditioning and Processing*. USA: Campbell Petroleum Series.
- [7] Carroll, J. 2014. *Natural Gas Hydrates*. Canada: Elsevier.
- [8] Chen, G. J., Guo, T. M. 1998. A New Approach to Gas Hydrate Modelling. *Chemical Engineering Journal* **71** (2): 145-151. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(98\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00126-0).
- [9] Chevron Canada Resources, 1992. Hydrate Handling Guidelines: Safety and Loss Control Manual. Chevron Internal Report, July 23rd.

- [10] CNIH. 2018. Reservas de hidrocarburos. Recuperado de: <https://portal.cnih.cnh.gob.mx/dashboard-reservas.php#>. Consultada el 16 de julio de 2018.
- [11] Danesh, Ali. 2003. *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Edinburgh, Escocia: Elsevier Science B.V.
- [12] Deaton, W. M., Frost, E.M., Jr. 1946. Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines. U.S. Bureau of Mines Monograph 8.
- [13] Guevara, L., Bouza, A. 2013. Evaluación de Modelos Rigurosos para la Predicción de Hidratos de Gas Natural. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V* **28**(1): 83-96.
- [14] Hernández Hernández, A. M. 2014. *Fundamentos de Aseguramiento de Flujo en Sistemas de Producción de Petróleo y Gas*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad de México. Facultad de Ingeniería, México, D.F.
- [15] Herslund, P. J., von Solms, N., Abildskov, J., Thomsen, Kaj. 2013. Thermodynamic and Process Modelling of Gas Hydrate Systems in CO₂ Capture Processes. Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering.
- [16] Holder, G. D. 1976. *Multi-Phase Equilibria in Methane-Ethane-Propane-Water Hydrate Forming Systems*, Ph.D. Thesis, University of Michigan, University Microfilms No. 77-7939.
- [17] Holder, G. D., Godbole, S. P. 1982. *A.I.Ch.E. J.* **28** (930).
- [18] Holder, G.D., Zetts, S. P., Pradhan. 1988. Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates. *Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Pittsburgh.* **5**(1-4): 1-70. <https://doi.org/10.1515/REVCE.1988.5.1-4.1>.
- [19] Jhaveri, J., Robinson, D. B. 1965. *Can. J. Them. Eng.* **43** (75).

- [20] Katz, D. L. 1945. Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases. *Society of Petroleum Engineers* **160**. <https://doi.org/10.2118/945140-G>.
- [21] Klauda, J. B., Sandler, S. I. 2000. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (9): 3377-3386. 10.1021/ie000322b.}
- [22] Larson, S. D. 1955. Phase Studies of the Two-Component Carbon Dioxide-Water System, Involving the Carbon Dioxide Hydrate. University of Illinois, Urbana, IL.
- [23] Makogon, Y. F. 1997. *Hydrates of Hydrocarbons*, Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.
- [24] Miller B., Strong E. R. 1946. *Am. Gas Assoc. Monthly.* **28** (63).
- [25] Munck, J., Skjold-Jorgensen, S., Rasmussen, P. 1988. Computations of the Formation of Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* **43** (10): 2661-2672. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80010-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80010-1).
- [26] Ng, H. J., Robinson, D. B. 1983. Gas Processors Association Research Report 66.
- [27] Ng, H. J., Robinson, D.B. 1984. Gas Processors Association Research Report 74.
- [28] Obanijesu, E. O., Pareek, V., Gubner, R., Tade, M. O. 2011. Hydrate Formation and its Influence on Natural Gas Pipeline Internal Corrosion. *NAFTA* **62** (5-6): 164-173. <https://doi.org/10.2118/128544-MS>.
- [29] Parker, N. 2004. Using Natural Gas Transmission Pipeline Costs to Estimate Hydrogen Pipeline Costs. Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, Research Report UCD-ITS-RR-04-35: 1-85.
- [30] Parrish, W. R., Prausnitz, J. M. 1972. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **11** (1): 27-34. 10.1021/i260041a006.

- [31] Roberts, O. L., Broenscome, E. R., Howe, L. S. 1940. Methane and ethane hydrates. *Oil Gas J.* **39** (30, 37).
- [32] Selleck, F. T., Carmichael, L. T., Sage, B. H. 1952. *Ind. Eng. Chem.* **44** (2219).
- [33] Schneider, G. R., Farrar, J. 1968. *U.S. Dept. of Interior, Res. Dev. Report No.* 292.
- [34] Sloan, D., Koh, C., Sum, A. K. 2011. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. E.U.A: Elsevier.
- [35] Sloan, E. D., Koh, C. A. 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Colorado, U.S.A: Taylor & Francis Group.
- [36] Sun, C. Y., Chen, G. J., Lin, W., Guo, T. M. 2003. *J. Chem. Eng. Data.* **48** (600).
- [37] Tarek, Ahmed. 2016. *Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling*. Cambridge, MA: Elsevier/Gulf Professional Publishing.
- [38] Van der Waals, Platteeuw, J.C. 1959. *Advance in Chemical Physics, Volume II: Clathrate Solutions*. Amsterdam: I. Prigogine.
- [39] Wilcox, W.I., Carson, D.B., Katz, D.L. 1941. *Ind. Eng. Chem.*, **33** (662).

Nomenclatura

a :	Radio del núcleo molecular esférico
C :	Constante de Langmuir
f :	Fugacidad
k :	Coefficiente de compresibilidad
K :	Constante de Boltzmann
K_{vs} :	Constante de equilibrio vapor-líquido
PM :	Peso molecular del gas huésped
p :	Presión de formación
p_0	Presión de referencia
r :	Distancia de la molécula huésped al centro de la cavidad
$R_{(celda)}$:	Radio de la cavidad
T :	Temperatura de formación
T_0 :	Temperatura de referencia (temperatura en el punto de congelamiento)
\bar{T} :	Temperatura promedio
$W(r)$:	Potencial de la celda simétricamente esférica
x_w :	Fracción molar del agua
x_I :	Fracción molar del inhibidor
y :	Fracción molar del gas
ΔCp :	Diferencia de capacidad calorífica
Δh :	Diferencia de entalpía molar
ΔV :	Diferencia de volumen molar

Alfabeto Griego

γ_w : Coeficiente de actividad del agua

μ : Potencial químico

ν : Número de cavidades

θ : Probabilidad de encontrar hidratos

ϵ : Energía característica

σ : Distancia entre las superficies de los núcleos correspondientes a un potencial
cero

Superíndices

0: A condiciones de referencia

β : Fase hidrato formado por cavidades del agua vacías

H : Fase hidrato

π : Fase acuosa (líquida o sólida)

Subíndices

i : Cavidades tipo i por molécula de agua en la rejilla

j : Componente j del gas huésped

w : Agua

ANEXO A

Cálculo de la fugacidad

En 1976, Peng y Robinson presentaron una ecuación de estado de dos incógnitas, la cual también se llama ecuación de estado cúbica, debido a que sus ecuaciones básicas pueden reescribirse como polinomios cúbicos en función del volumen específico. Esta ecuación se deriva a partir de la ley de los gases ideales en conjunto con otras correcciones, para tomar en cuenta el comportamiento de un gas real. Esta expresión es muy versátil y se puede emplear para determinar propiedades tales como densidad, compresibilidad, la velocidad del sonido e incluso puede utilizarse para determinar las fronteras de fase y las condiciones de fase de mezclas de hidrocarburos (Tarek, 2016 y Danesh, 2003).

La ecuación de Peng y Robinson se expresa como la ecuación (A.1):

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{A.1})$$

La ecuación puede expresarse en su forma cúbica en términos del factor de compresibilidad, Z .

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (\text{A.2})$$

La ecuación (A.2) se tiene que resolver tanto para la fase vapor, como líquida, a partir de las expresiones siguientes:

$$A = \frac{(a\alpha)_m p}{(RT)^2}, \quad (\text{A.3})$$

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})]. \quad (\text{A.4})$$

El parámetro a , se calcula con la Ec. (A.5),

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \alpha_i, \quad (\text{A.5})$$

donde,

$$\Omega_a = 0.45724.$$

El parámetro α , se calcula como,

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - \sqrt{T_{ri}})]^2. \quad (\text{A.6})$$

Para el parámetro m , los autores propusieron una ecuación modificada recomendada para los componentes pesados donde $\omega > 0.49$,

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.2699\omega_i^2. \quad (\text{A.7})$$

De lo contrario se calcula como,

$$m_i = 0.379642 + 1.485\omega_i - 0.1644\omega_i^2 + 0.01667\omega_i^3. \quad (\text{A.8})$$

Los coeficientes de interacción binarios, k_{ij} , de la ecuación (A.4) están incluidos en la **Tabla A. 1**.

Tabla A.1 Coeficientes de interacción binaria (modificada de Tarek, 2016)

	CO ₂	N ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	C ₇
CO ₂	0	0.000	0.135	0.105	0.130	0.125	0.120	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
N ₂	0.000	0	0.130	0.025	0.010	0.090	0.095	0.095	0.100	0.110	0.110	0.115
H ₂ S	0.135	0.130	0	0.070	0.085	0.080	0.075	0.075	0.070	0.070	0.070	0.060
C ₁	0.105	0.025	0.070	0	0.005	0.010	0.035	0.025	0.050	0.030	0.030	0.035

C₂	0.130	0.010	0.085	0.005	0	0.005	0.005	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020
C₃	0.125	0.090	0.080	0.010	0.005	0	0.000	0.000	0.015	0.015	0.010	0.005
i-C₄	0.120	0.095	0.075	0.035	0.005	0.000	0	0.005	0.005	0.001	0.005	0.005
n-C₄	0.115	0.095	0.075	0.025	0.010	0.000	0.005	0	0.005	0.005	0.005	0.005
i-C₅	0.115	0.100	0.070	0.050	0.020	0.015	0.005	0.005	0	0.000	0.000	0.000
n-C₅	0.115	0.110	0.070	0.030	0.020	0.015	0.001	0.005	0.000	0	0.000	0.000
C₆	0.115	0.110	0.070	0.030	0.020	0.010	0.005	0.005	0.000	0.000	0	0.000
C₇	0.115	0.115	0.060	0.035	0.020	0.005	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0

$$B = \frac{b_m p}{RT}, \quad (\text{A.9})$$

donde,

$$b_m = \sum_i [x_i b_i], \quad (\text{A.10})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT c_i}{p_{ci}}, \quad (\text{A.11})$$

$$\Omega_b = 0.07780.$$

Los valores para el factor Z para cualquiera de las fases se obtienen a partir del método de Cardano. A continuación, se indica el procedimiento:

$$a_1 = (B - 1), \quad (\text{A.12})$$

$$a_2 = A - 2B - 3B^2, \quad (\text{A.13})$$

$$a_3 = -AB + B^2 + B^3, \quad (\text{A.14})$$

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9}, \quad (\text{A.15})$$

$$R = \frac{9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}, \quad (\text{A.16})$$

$$D = Q^3 + R^2, \quad (\text{A.17})$$

Si $D > 0$, se obtendrán dos raíces imaginarias y solo una real, de tal manera que la raíz real es el valor correcto de la compresibilidad.

$$S_1 = \sqrt[3]{R + \sqrt{Q^3 + R^2}}, \quad (\text{A.18})$$

$$S_2 = \sqrt[3]{R - \sqrt{Q^3 + R^2}}, \quad (\text{A.19})$$

$$Z = S_1 + S_2 - \left(\frac{a_1}{3}\right). \quad (\text{A.20})$$

Si $D < 0$, se tendrán tres raíces reales, por lo que habrá de decidirse cuál de estas corresponde al factor de compresibilidad del gas o líquido, como se indica a continuación; el valor mínimo será para el líquido mientras que el máximo será para el gas y, la raíz restante carecerá de sentido físico para estos fines.

$$\theta = \arccos\left(-\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right), \quad (\text{A.21})$$

$$Z_1 = -2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3}, \quad (\text{A.22})$$

$$Z_2 = -2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{a_1}{3}, \quad (\text{A.23})$$

$$Z_3 = -2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{a_1}{3}, \quad (\text{A.24})$$

donde,

$$Z_{min} = Z^L, \quad Z_{max} = Z^V$$

Nota: Estrictamente las compresibilidades deben elegirse de acuerdo con la energía libre de Gibbs, es decir, se busca MAXIMIZAR la entropía o la menor energía útil para alcanzar el equilibrio, garantizando que no habrá un cambio de fase.

Después de calcular el factor Z , para cada una de las fases, se continúa con el cálculo del logaritmo del coeficiente de fugacidad tanto del vapor como del líquido. Las expresiones para calcular la fugacidad son: φ_i^V y φ_i^L son las Ecs. (A.25) y (A.26), respectivamente.

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{f^V}{y_i p}\right) &= \ln(\varphi_i^V) \\
 &= \frac{b_i(Z^V - 1)}{b_m} - \ln(Z^V - B) \\
 &\quad - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2\Psi_i}{(a\alpha)_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2})B}{Z^V - (1 - \sqrt{2})B} \right],
 \end{aligned} \tag{A.25}$$

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{f^L}{x_i p}\right) &= \ln(\varphi_i^L) \\
 &= \frac{b_i(Z^L - 1)}{b_m} - \ln(Z^L - B) \\
 &\quad - \frac{A}{-2\sqrt{2}B} \left[\frac{2\Psi_i}{(a\alpha)_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z^L + (1 - \sqrt{2})B}{Z^L + (1 + \sqrt{2})B} \right],
 \end{aligned} \tag{A.26}$$

donde,

$$\Psi_i = \sum_i [x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})], \tag{A.27}$$

$$\Psi_i = \sum_i [y_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})]. \tag{A.28}$$