



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PVT PARA EVALUAR LA
FORMACIÓN DE HIDRATOS EN SISTEMAS METANO-SALMUERAS
BINARIAS A CONDICIONES DE OPERACIÓN EN AGUAS PROFUNDAS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PETROLERA Y DE GAS NATURAL – PERFORACIÓN

P R E S E N T A :

EMILIANO ROSALES LIMÓN

DIRECTOR: M.C. JAIME ORTÍZ RAMÍREZ

CO-DIRECTORES: DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ
ING. MA. CRISTINA AVILEZ ALCÁNTARA



2007

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Edgar Rene Rangel Germán
Secretario:	Dr. Porfirio Mendizábal Cruz
Vocal:	M.C. Jaime Ortiz Ramirez
1 ^{er} Suplente:	Dr. Simón López Ramírez
2 ^{do} . Suplente:	M.I. Joaquín Mendiola Sánchez

Lugares donde se realizó la tesis:

UNAM, IMP

Director de Tesis:

M.C. Jaime Ortiz Ramirez

A mi familia

Índice

A.	INTRODUCCIÓN.....	1
B.	RESUMEN.....	3
C.	OBJETIVO.....	4
D.	JUSTIFICACIÓN.....	5
1.	GENERALIDADES.....	6
1.1	Los hidratos de metano.....	7
1.2	Descripción de las salmueras.....	18
1.3	Generalidades sobre la presión y la temperatura en aguas profundas del Golfo de México.....	30
2	METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE METANO.....	35
2.1	Antecedentes.....	36
2.2	Descripción del equipo experimental propuesto.....	39
2.3	Acondicionamiento del sistema experimental.....	47
2.4	Elaboración de las salmueras binarias.....	53
2.5	Procedimiento experimental.....	55
3	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	58
3.1	Procedimiento para obtener las condiciones de equilibrio de formación de hidratos.....	59
3.2	Resultados experimentales de cada sistema.....	61
3.3	Validez de los resultados experimentales.....	64

3.4	Morfología y procesos de descomposición experimentales.....	66
3.5	Presión y temperatura en el Golfo de México para los diferentes sistemas.....	70
3.6	Determinación de la ventana de operación libre de hidratos	70
3.7	Consideraciones generales	72
3.8	Aplicación del estudio de la formación de hidratos.....	73
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	76
5	APÉNDICES.....	79
6	BIBLIOGRAFÍA.....	92

A. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen cinco líneas de investigación relacionadas con los hidratos de gas que son: oleoductos y gasoductos de producción, transporte de gas, recurso energético, alteración del clima y peligros durante las actividades de perforación y terminación de pozos marinos. En resumen es posible dividirlos en dos grupos. Uno, como un recurso potencial y una fuente de energía; y dos, como un problema que se debe evitar. En los dos últimos años la perforación de pozos exploratorios en Alberta, Canadá; en campos de Rusia; en Nankai, Japón; y en las aguas profundas del Gran Cañon del Golfo de México se ha enfocado a determinar los métodos de extracción de los hidratos (Mike, 2004¹; Makagon, 2005²; Hideaki and Yoshihiro, 2005³; e Irina, 2005⁴). Sin embargo, esta tesis considera a los hidratos como un fenómeno indeseable. Los hidratos que se estudiarán son aquéllos que se forman cuando interactúa el gas con el fluido de perforación y/o terminación bajo condiciones de presiones elevadas y temperaturas bajas presentes en las aguas profundas. Por lo que la explotación de los hidrocarburos bajo esas condiciones es un verdadero reto. Para controlar la formación de hidratos existen inhibidores termodinámicos (THI, por sus siglas en ingles), inhibidores cinéticos (KI, por sus siglas en ingles) y aislamiento térmicos. Las soluciones salinas que se ensayarán en este trabajo se encuentran dentro de los termodinámicos.

Existen diversos modelos para determinar las condiciones de formación de los hidratos: los modelos basados en ecuaciones de estado, los modelos termodinámicos, los modelos cinéticos y los modelos experimentales. Los modelos experimentales han utilizado diferentes equipos y procedimientos para determinar las condiciones de la formación de hidratos para diferentes sistemas líquidos, en los capítulos 1 y 2 se describen algunos de ellos. En este trabajo se desarrolla una metodología experimental basada en las condiciones de presión, volumen y temperatura para evaluar la formación de hidratos en sistemas metano-salmueras binarias (dos sales) a condiciones de operación en aguas profundas.

Para la integración de la propuesta se usaron como base los resultados propuestos por Dholabhai et al., 1991⁵ y Sanggono et al., 1991⁶ que usaron equipo tipo Batch. En esta tesis se propone el uso de la Celda PVT-Láser. La metodología propuesta es aplicable a cualquier sistema de fluidos sin sólidos presentes mayores a 1 mm de diámetro de partícula, y gases de cualquier composición (aquí usaremos gas metano). La capacidad de ensayo del equipo es de: temperaturas desde -38 °C a 180 °C, y presiones menores de 15,000 psi. En este trabajo se ensayan temperaturas que van desde los 1.8 °C hasta los 12 °C y presiones desde los 400 psi hasta los 4,000 psi.

Se ensayan los siguientes sistemas: sistema 1, compuesto por 20 cm³ de agua bidestilada y 60 cm³ de gas metano con 99%+ de pureza; el sistema 2, compuesto por 20 cm³ de salmuera con 6 wt% NaCl + 3 wt% CaCl₂ (wt%, corresponde al porcentaje en peso de la sal) con densidad de 1.06 gr/cm³ y 60 cm³ de gas metano con 99% de pureza; el sistema 3, compuesto por 20 cm³ de salmuera con 6 wt% NaCl + 10 wt% CaCl₂ con densidad de 1.11 gr/cm³ y 60 cm³ de gas metano con 99% de pureza; y el sistema 4, compuesto por 20 cm³ de salmuera CaBr /CaCl₂ con densidad de 1.45 gr/cm³ usada por PEMEX en un pozo en la zona marina de Cd. del Carmen, y 60 cm³ de gas metano de igual pureza. Da aquí en adelante los sistemas 2,3 y 4 se identificarán por su densidad relativa como salmuera 1.06, salmuera 1.11 y salmuera 1.45, respectivamente.

El procedimiento determina la curva de formación bajo diferentes condiciones de presión temperatura para cada sistema.

B. RESUMEN

El capítulo 1 muestra algunos conceptos relacionados con los hidratos de metano y las salmueras binarias y se describen las condiciones de presión y temperatura en aguas profundas.

En el capítulo 2 se propone una metodología experimental para la obtención de curvas de equilibrio, primeramente se presentan los resultados de una revisión bibliográfica de experimentos realizados, se propone el equipo experimental, se dan recomendaciones en la preparación y ejecución de las pruebas; además se muestra la preparación de los sistemas y las condiciones técnicas de los equipos.

En el capítulo 3 se enumeran los resultados de los siguientes sistemas: agua-gas metano, salmueras de $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ de 1.06 gr/cm^3 - gas metano, y salmuera 1.11 gr/cm^3 - gas metano, y salmuera de $\text{CaBr}/\text{CaCl}_2$ de 1.45 gr/cm^3 . Para la validación de la metodología se usa el sistema metano-agua y se compara contra los obtenidos por Sanggono et al., 1991⁶ arrojando una desviación porcentual promedio absoluta (AAD) de 2.43%, una desviación porcentual máxima (DMAX) de 5.24%, y una desviación porcentual promedio (Bias) de 1.71%.

En el capítulo 4 se proponen recomendaciones a considerar para prevenir la formación de hidratos durante las operaciones en aguas profundas.

La metodología experimental de la determinación de la envolvente de formación de hidratos fue desarrollada en el Área de Termodinámica de Altas Presiones del Laboratorio de Productividad de Pozos, del Instituto Mexicano del Petróleo. Por otro lado las salmueras fueron preparadas en el Laboratorio de Fluidos de Control de Pozos, del mismo instituto.

C. OBJETIVOS

Este trabajo pretende estudiar el fenómeno de formación de los hidratos de metano y tiene los siguientes objetivos:

- Proponer un equipo experimental para estudiar la formación de hidratos en sistemas metano-salmueras capaz de reproducir las condiciones de presión y temperatura similares a las encontradas durante las operaciones de perforación y terminación en aguas profundas.
- Desarrollar un procedimiento capaz de determinar las condiciones de formación del hidrato para salmueras de concentración variada y características de densidad-viscosidad propias de los fluidos perforación y terminación de pozos en aguas profundas.
- Desarrollar una metodología experimental que sea sencilla en el procedimiento y en un tiempo corto, para el estudio de las condiciones de presión, temperatura y concentración de sal para la formación de hidratos de metano.
- Elaborar curvas de presión y temperatura de equilibrio de formación de hidratos de metano para cada uno de los sistemas, e identificar la zona susceptible a la formación de hidratos, durante la perforación, terminación y pruebas de producción.

D. JUSTIFICACIÓN

Los fluidos de control juegan un papel fundamental en las operaciones marinas en lo referente a: pérdida de circulación, propiedades de los lodos, transporte de sólidos, pegaduras de tubería, estabilidad del agujero, peligros de fondo, hidratos de gas, productividad del yacimiento, ediciones ambientales y logística de los fluidos.

En la actualidad, las actividades de perforación en el Golfo de México caminan a pasos agigantados por parte de las compañías de servicios en la parte de EU. Las reservas de México, cada vez disminuyen, por lo que las actividades de exploración tienen que dirigirse a ambientes cada vez más profundos y de igual forma surgen nuevos desafíos como es la formación de hidratos.

Existen simuladores para determinar las condiciones de inicio de formación de hidratos (condiciones de equilibrio) generalmente están limitados al conocimiento del tipo de inhibidor, al conocimiento de las cantidades y/o concentraciones de cada componente que constituyen al fluido. Los fluidos utilizados en las operaciones de perforación y terminación son cada vez más complejos y las compañías que los fabrican la mayoría de las veces se limitan a publicar únicamente al tipo de inhibidor, resultando imposible calcular de forma confiable las condiciones de equilibrio de formación de hidratos Pakulski et al., 2005⁷. Por otra parte, los simuladores son meramente aproximaciones por lo que sus resultados se deben tomar con mucha precaución. Por eso, este trabajo tiene la finalidad de proveer una metodología rápida y confiable para evaluar experimentalmente la formación de hidratos, y conociendo las condiciones de formación, es posible prevenirla.

Capítulo 1

Generalidades

1.1 Los hidratos de metano

1.1.1 Definición de hidratos de metano

Los hidratos, también llamados “clatratos” cuya fórmula general es $CH_n \cdot nH_2O$ (n , representa el número de moléculas de agua en reacción con el hidrocarburo) son compuestos que se forman por la combinación del agua líquida y algunos de los siguientes componentes: metano, etano, propano, i-butano, ácido sulfídrico, nitrógeno o dióxido de carbono. La fórmula del hidrato de metano es $CH_4 \cdot 6H_2O$. Las moléculas de los hidrocarburos se encuentran dentro de la estructura que forman las moléculas de agua, y son más estables por inclusión del hidrocarburo. Los enlaces entre las moléculas de los hidrocarburos y las del agua no son enlaces fuertes; sin embargo, pueden producir la solidificación del agua a una temperatura por encima de la del punto de congelación del agua. De acuerdo con Makagon, 1981⁸ los hidrocarburos cuyas moléculas sean mayores o iguales al pentano (C_5) no forman hidratos.

1.1.2 Estructura de los hidratos

Los hidratos se clasifican de acuerdo a su estructura cristalina en: estructura I, estructura II y estructura H. Ripmeester et al., 1993⁹ La más común es la estructura II, que es una estructura como de enrejado rodeado por moléculas de agua. Las estructuras I y II están compuestas de tres cavidades. Una cavidad pequeña, está compuesta de 12 caras de cinco lados cada una y se denota como 5^{12} . Si la cavidad tiene doce caras de cinco lados, pero además tiene dos caras de seis lados, una en la parte superior y otra en la inferior, esta cavidad es grande y se denota como $5^{12}6^2$. Finalmente, si la cavidad tiene cuatro caras de seis lados, además de doce caras pequeñas de cinco lados, se denota como $5^{12}6^4$ y también es grande. Como se puede ver en la Fig. 1.1.

La cavidad pequeña es el bloque de contracción básico de ambas estructuras. La estructura I está compuesta de dos cavidades 5^{12} y seis cavidades $5^{12}6^2$. La estructura II está compuesta de dieciséis cavidades 5^{12} y ocho cavidades $5^{12}6^2$. En la estructura I, las cavidades 5^{12} , están unidas a través del vértice, y en la estructura II las cavidades 5^{12} están unidas a través de la cara compartida. Hight ,1994.¹⁰

Los hidratos de estructura I y II contienen al menos 85% de agua. El vértice de cada ángulo representa una molécula de agua y las líneas entre ellas representan enlaces de hidrógeno.

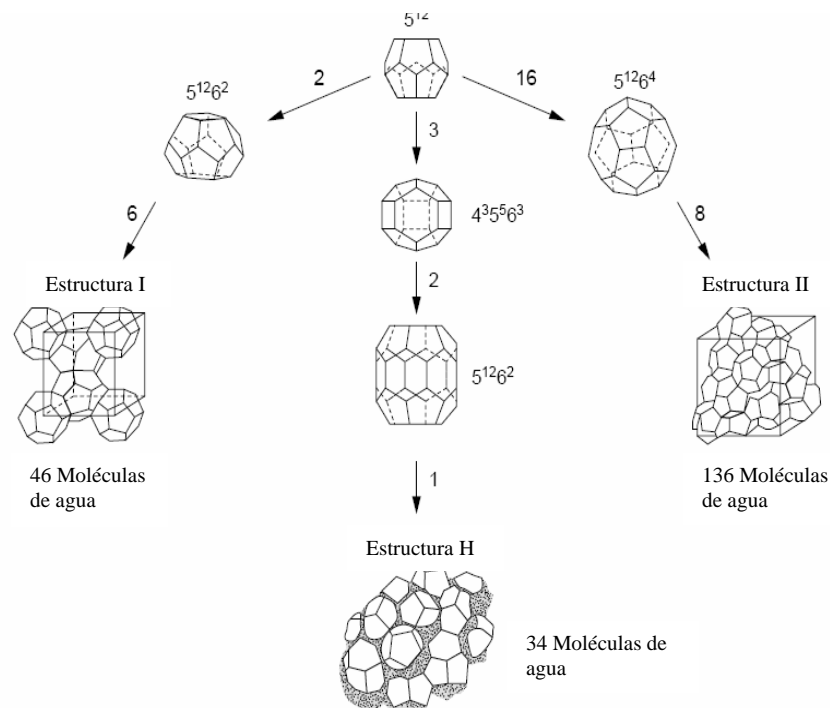


Fig.1.1 Estructura de hidratos, Sloan, 1990.¹¹

La formación de los hidratos ocurre en la interfase del agua líquida y el hidrocarburo. Ésta puede ser una interfase líquido-agua libre, una interfase agua líquida-hidrocarburo líquido, o una interfase agua absorbida-fluido hidrocarburo.

Como componentes puros, el metano, el etano, el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico, formarán cada uno hidratos de estructura I en una mezcla; sin embargo, los hidratos de estructura II usualmente serán formados con moléculas más pequeñas que las cavidades pequeñas y estabilizarán los hidratos con moléculas más grandes tales como propano e iso-butano en las cavidades más grandes.

1.1.3 Condiciones necesarias para la formación de hidratos

Para que un gas forme hidratos debe satisfacer dos criterios: 1. El tipo de enlace debe ser covalente, con moléculas más pequeñas que 8 Å; 2. El gas en estado líquido debe ser inmiscible con el agua. El hidrato de gas que se forma será estable si el hidrato es resistente al agua y no surgen fuerzas de van der Waals entre las moléculas del hidrato. De los dos criterios se desprenden las siguientes condiciones necesarias para que un gas natural forme hidratos estables (Van der Waals et al., 1959¹²):

1. Gas natural por debajo del punto de rocío con presencia de agua líquida. Si no está presente agua líquida, no es posible la formación de hidratos.
2. Temperaturas por debajo de la temperatura de formación de hidratos para una presión y composición dadas.
3. Altas presiones de operación, pueden incrementar la temperatura de formación de hidratos.

Los factores secundarios que ayudan en la formación de hidratos son:

1. Altas velocidades, agitación o pulsación de presión.
2. Presencia de una pequeña semilla de cristal de hidrato.
3. Presencia de H₂S y CO₂ ayuda a la formación de hidratos, porque ambos gases ácidos son más solubles en agua que en hidrocarburos. Makagon, 1997.¹³

Otro de los factores importantes en la formación de los hidratos es la solubilidad de los hidrocarburos ligeros (de menor peso molecular que el n-butano) en el agua. Las moléculas del metano, por ser de tamaño muy pequeño, eluden el entrampamiento. La formación de hidratos tiene lugar en la interfase fluido hidrocarburo-agua, el régimen de flujo afectará la tendencia de formación de hidratos. High, 1994.¹⁰

1.1.4 La curva de formación de hidratos de metano

Un hidrato puede existir en equilibrio con agua líquida o hielo, gas, aceite o en presencia de aditivos. Las condiciones de temperatura y presión para su formación están definidas por la curva de equilibrio del hidrato para un gas y para la composición de una solución dada. Los hidratos se pueden formar solamente en las temperaturas más bajas que la temperatura de equilibrio y presiones más altas que la presión del equilibrio.

La curva de equilibrio del hidrato representa las condiciones de presión y de temperatura donde los hidratos se disocian, Bishnoi et al., 1994.¹⁴ En la figura 1.2 se muestra un esquema de tres-fases (hidrato - agua líquida - gas) de la curva de equilibrio G-B-A-C-F la sección E y D denota las condiciones de formación de hidratos experimental (P_f , T_{exp}) y la descomposición experimental del hidrato (P_d , T_{exp}), respectivamente. El punto A representa las condiciones de crecimiento o descomposición de las partículas del hidrato, Bishnoi et al., 1994¹⁴ al cual llamaremos punto de equilibrio o de formación. En un experimento de formación de hidratos, si la transferencia de calor es significativa, la temperatura de la partícula puede moverse sobre la curva de equilibrio hasta el punto C la cual es mayor que T_{exp} . De igual forma para un experimento de descomposición de hidrato si la transferencia de calor es significativa, la temperatura de la partícula puede moverse sobre la curva de equilibrio hasta el punto B la cual es menor que T_{exp} .

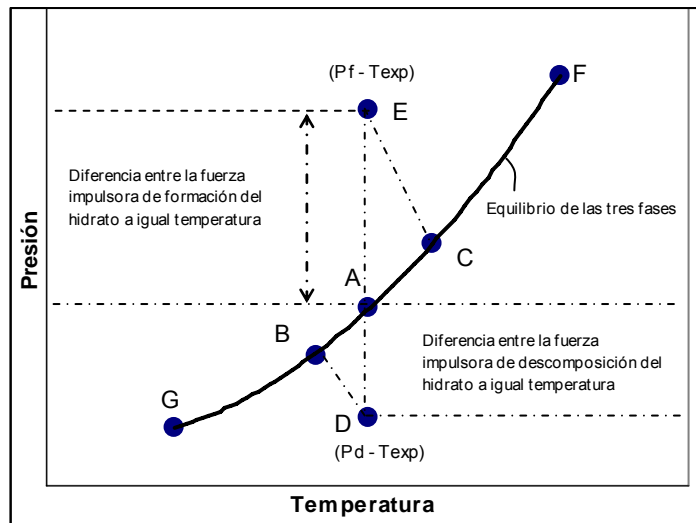


Fig.1.2 Condiciones de equilibrio y fuerza impulsora, Bishnoi et al., 1994.¹⁴

1.1.5 Mecanismos de formación y descomposición de hidratos de gas

El proceso de formación de hidratos puede ser dividido en nucleación y crecimiento. La nucleación es un fenómeno estocástico microscópico donde los núcleos de gas-agua arraciman, crecen y se dispersan hasta que algunos núcleos han crecido a un tamaño crítico. La nucleación puede ocurrir espontáneamente (nucleación homogénea), o puede ser inducida alrededor de las impurezas (nucleación heterogénea). Por otra parte, la nucleación primaria, comienza sin cristales presentes, la nucleación secundaria ocurre en la vecindad de cristales ya desarrollados en el sistema. En una interfase gas-líquido, Kvamme, 2002¹⁵ indica que la tasa de crecimiento del hidrato en el lado del gas es de 2 veces mayor que la tasa de crecimiento del lado del líquido.

La tasa de formación de hidratos (después del punto de turbiedad, Fig. 1.3) se expresa típicamente en términos de la cantidad de consumo del gas, la cual depende en gran medida en gran medida del tamaño y geometría de la celda de ensayo, del tipo y colocación del agitador, y de la velocidad de agitación, Marit Mort, 2002.¹⁶

El proceso de crecimiento comienza inmediatamente después de la formación de núcleos estables. Durante este proceso se forman partículas de crecimiento debido a la depositación de gas en la fase hidrato, Bishnoi et al., 1994.¹⁴ La figura 1.3 muestra los procesos de disolución de gas, nucleación y crecimiento que ocurre durante cada experimento. La región de nucleación inicia a un tiempo t_{eq} cuando los moles de gas disueltos excedieron el valor de n_{eq} , correspondiendo a la temperatura experimental y la presión de equilibrio de las tres fases. La región de la nucleación termina en el punto de turbiedad. Subsecuentemente, las partículas de hidratos en crecimiento inician en la región de crecimiento. La nucleación ocurre durante el periodo de inducción. Durante este proceso la diferencia de concentración $C - C_{eq}$ corresponde a $n - n_{eq}$ que define la supersaturación de la solución. Apenas antes del punto de turbiedad, la supersaturación es igual a $C_{tb} - C_{eq}$ correspondiendo a $n_{tb} - n_{eq}$. La fuerza impulsora para la nucleación del hidrato se define como la supersaturación de la solución. Según Natarajan V., 1994¹⁷ la fuerza impulsora también puede ser expresada en términos de las fugacidades como $f' - f_{eq}$ esta definición de fuerza impulsora para la nucleación es similar tanto para crecimiento como para la descomposición del cristal. Cuando la formación de hidratos tiene lugar, la supersaturación se incrementa debido a la formación del tamaño crítico, los núcleos estables del hidrato.

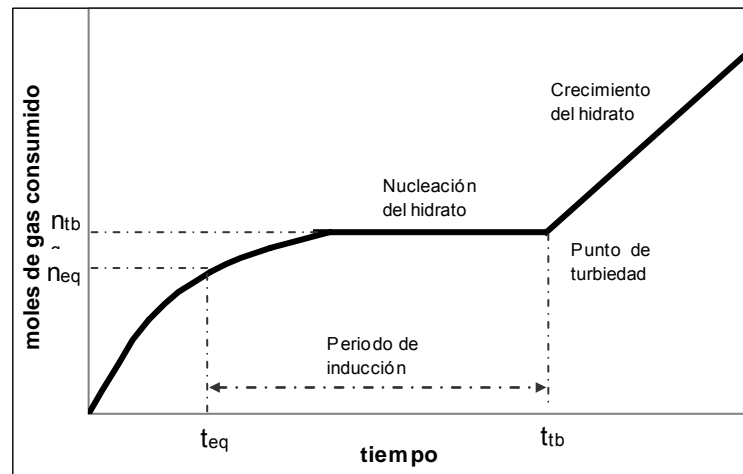


Fig. 1.3 Diagrama típico de moles de gas consumidos en 300 cm^3 de agua a temperatura y presión constante. Bishnoi et al., 1994.¹⁴

1.1.5.1 Cinética de descomposición del hidrato

Englezos et al., 1987¹⁸ y Kim et al., 1987¹⁹, estudiaron la cinética de descomposición de hidratos de metano usando un reactor semibatch experimentando a temperaturas de 274 a 283 K y presión de 0.17 a 6.97 Mpa, en un proceso de reducción de presión. Los análisis de resultados indican que la tasa de descomposición es proporcional al área superficial de la partícula y a la diferencia en la fugacidad del metano a la presión de equilibrio y presión de descomposición. Una estimación del diámetro de las partículas del hidrato en el experimento permitió el desarrollo de un modelo para la cinética de descomposición del hidrato. La fuerza impulsora para la descomposición del hidrato se convierte en la diferencia de fugacidades del gas a la presión de equilibrio de las tres fases f_{eq} y al valor en el volumen en la sección de la fase gas f_g^V . En la Fig. 1.2 la fuerza impulsora para la descomposición puede corresponder a la diferencia de fugacidades entre los puntos A y D. La tasa de descomposición $-dn/dt$ para una partícula de hidrato está dada por (Kim et al., 1987¹⁹):

$$-\frac{dn}{dt} = k_d A_p (f_{eq} - f_g^V) \quad (1.2)$$

La constante cinética K_d es obtenida experimentalmente en un proceso de descomposición del hidrato. A_p corresponde a la superficie de los cristales.

1.1.5.2 Promotores químicos de la formación de hidratos de gas

Los promotores de formación de hidratos en fluidos se estudian con la finalidad de identificarlos y tomar en cuenta las medidas de prevención o de corrección cuando éstos se presenten.

Marit Mort, 2002¹⁶ en su tesis doctoral revisa surfactantes promotores de la formación del hidrato, los cuales aumentan el contenido de gas disuelto y la tasa de la formación. Tohidi et al. 1996 observaron que la tasa de formación del hidrato del metano aumenta cuando se agrega el metilciclohexano líquido. Se forman hidratos estructura H al agregar el metilciclohexano a un sistema del metano-agua, encontrando que la tasa de formación de hidratos depende de la cantidad de metilciclohexano agregada, lo cuál significa que el líquido puede actuar como promotor para la formación del hidrato. Rogers, Kothapalli y Lee encontraron que los biosurfactantes (sulfato dodecil de sodio) aumentan la tasa de formación de hidratos de gas natural en medios porosos hasta 16 veces. Karaaslan y Parlaktuna en el 2000 encontraron que un surfactante aniónico promueve la formación del hidrato en las concentraciones entre 0.005 y 1 wt %. Comparado a la tasa inicial de formación de hidrato con agua pura, la tasa inicial con 0.01 wt % de surfactante aniónico está alrededor del triple.

Según Ouar et al., 1992²⁰, la bentonita, barita y el PHPA son promotores termodinámicos porque mantienen los hidratos estables en el agua pura a temperaturas más altas que la de equilibrio.

1.1.6 Propiedades físicas y termodinámicas

Las propiedades de los hidratos de gas se determinan por su composición y estructura cristalina. La estimación de las propiedades de los hidratos es complicada porque dependen de: 1) tipo de hidrato, 2) molécula huésped atrapada en el hidrato y 3) del grado de saturación (recordando que los hidratos no son estequiométricos). La tabla 1.1 muestra algunas propiedades de los hidratos de algunos gases.

Característica	metano	etano	propano	isobutano	CO ₂	H ₂ S	hielo
Estructura	I	I	II	II	I	I	
Saturación pequeña	0.8723	0.0000	0.0000	0.0000	0.7295	0.9075	
Saturación grande	0.9730	0.9864	0.9987	0.9987	0.9813	0.9707	
Masa molar (g/mol)	17.74	19.39	19.46	20.24	21.59	20.87	
Densidad, (g/cm ³) (lb/ft ³)	0.913 57	0.967 60.3	0.899 56.1	0.934 58.3	1.107 69.1	0.917 1.046	0.917 57.2
Entalpia, (Kj/g) (KJ/mol) (MBtu/lb)	3.06 54.2 23.3	3.70 71.8 30.9	6.64 129.2 55.5	6.58 133.2 57.3			0.333 6.01 143
Capacidad calorífica (J/g°C) (J/mol°C) (Btu/lb°F)	2.25 40 0.54	2.2 43 0.53	2.2 43 0.53	2.2 45 0.53			2.06 37.1 0.492
Conductividad térmica W/m.k.	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01					2.2

Tabla 1.1. Propiedades de hidratos de algunos gases, Sloan 1990.¹¹

1.1.7 Formación de hidratos en mezclas de gas metano con salmueras de una sal y salmueras binarias

El estudio de las condiciones de formación de hidratos de gas primeramente fue estudiado con soluciones de gas con agua pura Makagon, 1981⁸. Holder et al., 1988 revisaron los resultados termodinámicos y experimentales sobre las condiciones de equilibrio para la formación de hidratos de gas. Posteriormente se realizaron estudios experimentales con gas metano y salmueras de una sal como NaCl, KCl y CaCl₂ principalmente Englezos et al., 1991²¹, de igual forma Leyendekers en 1976 estudió gas metano con agua de mar tratada como un sistema multicomponente de electrolitos. La presencia de varias sales en el agua de mar afecta la formación de hidratos de gas y en general la temperatura. Dholabhai et al., 1991.⁵

La temperatura y presión de supresión $\Delta T, \Delta P$ respectivamente, se definen como un efecto termodinámico que se identifica gráficamente como un desplazamiento hacia la izquierda de la curva de equilibrio del agua fresca como se muestra en la figura 1.4.

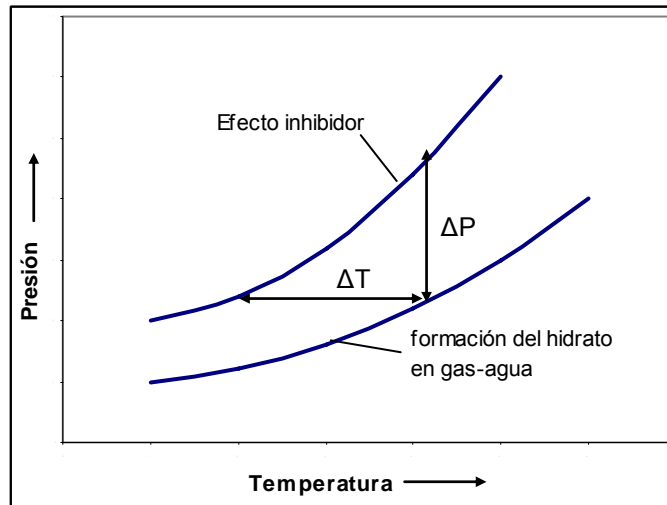


Fig. 1.4 Supresión de la curva de equilibrio.

Los datos publicados sobre electrolitos hasta el año de 1987 (Kobayashi et al., 1951; Bond y Russell, 1949; Schneider y Farr, 1968; Rouher, 1968; Larson, 1955; Patil, 1987; Paranjpe et al., 1987; Menten et al., 1981; Roo et al., 1983) se refieren a sistemas de soluciones electrolíticas simples, Ostergaard et al., 1994²² obtuvieron teóricamente la zona libre de hidratos en algunos fluido de perforación, por otra parte Dholabhai et al., 1991²¹ ensayaron experimentalmente seis mezclas de NaCl; seis mezclas de NaCl y CaCl₂, y una mezcla de ocho electrolitos encontrados en el agua marina. La temperatura experimental fue en un rango de 264 a 284 K (-9 a 11 °C) y presiones de 2.5 a 9.7 Mpa (363 a 1410 psi). Los resultados se muestran en las figuras de 1.5 y 1.6. En la fig. 1.5 compara el efecto del 10 wt% (porcentaje en peso) de sal o inhibidor químico, se observa que la salmuera de NaCl alcanza una inhibición mayor que el

CaCl_2 , y por abajo se encuentran el metanol y el glicerol. Por otra parte, el CaCl_2 contiene una mayor solubilidad que la del NaCl , lo que implica se pueden alcanzar una mayor inhibición que lo obtenida con el CaCl_2 . En la Fig. 1.5 se observa entre otras cosas, que la salmuera compuesta por 3wt% NaCl tiene un menor efecto de inhibición que la salmuera binaria 3wt% NaCl + 3wt% KCl . En el punto 1.2 de este capítulo continuará el estudio de las salmueras.

Como puede observarse, los valores experimentales de Dholabhai et al., 1991⁵, Fig.1.5 las condiciones de ensayo para la temperatura y presión son muy bajas en comparación con las condiciones que se tienen en aguas profundas, aunque no dejan de ser muy importantes para entender el fenómeno de la formación de hidratos.

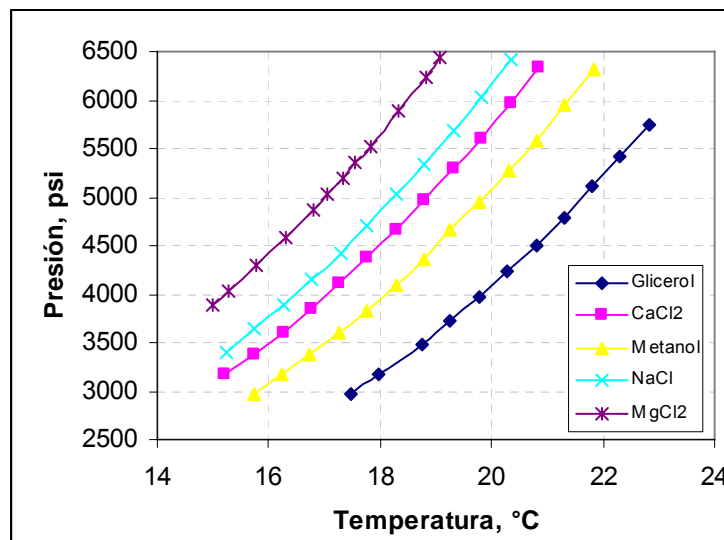


Fig. 1.4. Efecto del 10 %wt de sal o inhibidor químico sobre la zona libre de hidratos de metano, Calculados por Ostergaard et al., 1994.²²

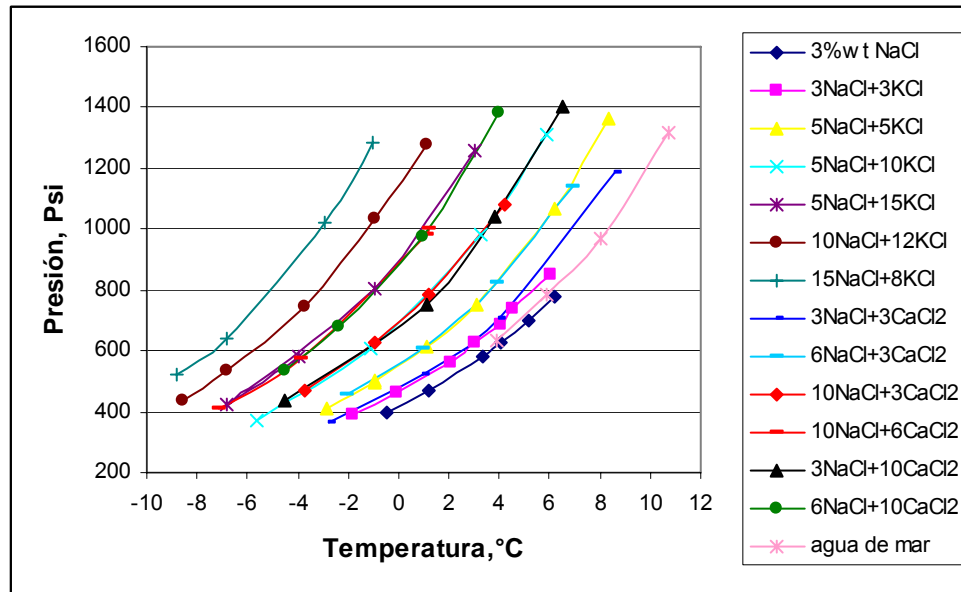


Fig 1.5 Condiciones de equilibrio de hidratos de metano en diferentes soluciones. Dholabhai et al., 1991.⁵

1.2 Descripción de las salmueras

Una salmuera puede ser definida como una mezcla homogénea de dos o más sustancias llamadas solventes y solutos, Baroid Drilling Fluid, 1992²³. El solvente presente en las salmueras empleadas como fluidos de terminación y perforación es el agua y los solutos son las diferentes sales empleadas en su elaboración.

El uso de las *salmueras claras* (aquellas que no contienen sólidos presentes), con viscosidad y densidad controlada han sido ampliamente utilizadas en la industria petrolera como fluido de terminación.

1.2.1 Objetivo de las salmueras

El objetivo es usar un fluido que cause la menor cantidad posible de daños a la zona productora, ya que las posibilidades de daños permanentes son mayores durante las

operaciones de terminación que durante la perforación. Minimizar la reducción de la permeabilidad cerca del pozo es imprescindible para el éxito de cualquier terminación de pozo, así como para mantener la productividad del pozo.

1.2.2 Funciones de las salmueras

Las propiedades importantes de un fluido claro son la densidad, viscosidad, temperatura de cristalización, y la compatibilidad del fluido limpio contra los fluidos de la formación, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³

Los fluidos de terminación se utilizan con diferentes propósitos en el campo. Una de las aplicaciones puede ser la de servir como fluido de perforación. En este caso el fluido desempeñará las siguientes funciones: controlar la presión de formación, remover los recortes del pozo, lubricar y enfriar la barrena, y proteger la formación.

Durante la operación de terminación el fluido de terminación durante las operaciones de terminación desempeñará las siguientes funciones, Baroid Drilling Fluid, 1992²³:

- Controlar las presiones de la formación.
- Minimizar los daños a la formación.
- Mantener la estabilidad del pozo.
- Controlar el filtrado hacia la formación.
- Limpiar el pozo removiendo los sólidos.
- Mantener propiedades estables del fluido.

Una vez que el pozo está produciendo se debe dejar un fluido de empaque entre el revestimiento y la tubería de producción. El fluido de empaque, tiene las siguientes funciones:

- Controlar la presión hidrostática.
- Balancear las presiones entre el revestimiento y la tubería de producción.
- Servir como medio a través del cual se utilizan los inhibidores de corrosión.
- Evitar la depositación de sólidos.

1.2.3 Clasificación de las salmueras

Los fluidos de terminación pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Salmueras claras sin sólidos.
- Salmueras viscosificadas por polímeros con agentes puenteantes/densificantes.
- Otros: fluidos base aceite y base agua, lodos convertidos, espuma.

Salmueras claras son los fluidos más usados en las operaciones de terminación. Las salmueras también son viscosificadas con polímeros y pueden incorporar sólidos que pueden ser disueltos más tarde, tal como el CaCO_3 (carbonato de calcio) soluble en ácido o sal de NaCl_2 . Las salmueras de terminación inorgánicas a base de cloruros y bromuros son las más usadas. Algunas de las ventajas del uso de salmueras claras son: no contienen sólidos, son inhibidoras, disponibles en un amplio rango de densidades y son reusables.

1.2.4 Salmueras de terminación libres de sólidos

Se clasifican de acuerdo al número de sales que contienen, por lo que existen salmueras de una sal, de dos sales y de tres sales. Sus densidades se ajustan agregando sal o agua. La tabla 1.2 y 1.3 muestra las características principales de salmueras de una sal y de dos sales, respectivamente. La Fig. 1.7 muestra diferentes densidades que se pueden preparar con estas sales en función de su porcentaje en peso.

Salmuera	Densidad máxima gr/cm ³ (lb/gal)	Usos	Propiedades	Desventajas
KCL	1.16 (9.7)	Uso extendido-inhíbe lutitas. Como estabilizador de arcillas y lutitas.	Se usa de 2 a 7% en otros fluidos como en fluidos de agua salada o de NaCl.	Densidad baja.
NaCl	1.20 (10)	En la inhibición de lutitas. Aumentan la densidad.	Corrosión reducida sí PH es de 7-10. Reducen la disociación de sal halita, el punto de congelación de los FBA, y el potencial de formación de hidratos.	Aplicar inhibidor para reducir la corrosión.
CaCl	1.39 (11.6)	En la inhibición de lutitas, Aumentan la densidad.	TCT de 23 °F.	Corrosión reducida sí PH es de 7-10.
NaBr	1.53 (12.8)	Se usa cuando las aguas de la formación tienen grandes concentraciones de ion bicarbonatos, sulfatos o CO ₂ .	TCT de 6.67°C (44 °F). Reacción exotérmica con el agua.	Es corrosiva, cuando se mezcla con NaCl se reduce la corrosión. Costosa.
CaBr ₂	1.85 (15.5)	Suele ser mezclado con CaCl líquido o CaCl seco para mejorar economía.	Calor de solución positivo. Es hidrosfópico.	Costosa.
NaCOOH	1.32 (11)	Proporcionan buena estabilización térmica.	HSEA, antioxidante, reducen el daño a la formación. Alta solubilidad en agua.	Costosa.
KCOOH	1.58 (13.2)	Tienen excelentes efectos de estabilización térmica sobre los polímeros naturales. Estabilización de arcillas e inhibición de hinchamiento de lutitas.	HSE, antioxidante, reducen el daño a la formación. Alta solubilidad en agua.	Costosa.
CsCOOH	2.36 (19.7)	Tienen excelentes efectos de estabilización térmica sobre los polímeros naturales. Estabilización de arcillas e inhibición de hinchamiento de lutitas.	HSE, antioxidante, reducen el daño a la formación. Alta solubilidad en agua.	Costosa.

Tabla 1.2. Salmueras inorgánicas Downs, 1993²⁴, Svendsen et al., 1996²⁵ y Salmueras a base de formiatos Mark and Hon, 1994.²⁶

Salmuera	Densidad máxima gr/cm ³ (lb/gal)	Usos	Propiedades	Desventajas
(ZnBr ₂ /CaBr ₂)	2.29 (19.2)	En situaciones de presión muy alta.	Se compone de 54.5% ZnBr ₂ , y al 19.5 % de CaBr ₂ . TCT de 10°F, PH bajo.	Costosa. Corrosiva. Contaminante.
CaCl ₂ /CaBr ₂		En la inhibición de lutitas, Aumentan la densidad. Limitado por TCT alta. No existen problemas de cristalización para densidades entre 1.40 y 1.62 gr/cc (11.7 y 13.5 lb/gal).	pH entre 7-9 Se compone de 14.1 a 14.3 lb/gal. de CaBr ₂ . Cada 15 lb/gal incrementa la densidad 0.1 lb/gal /barril de salmuera. TCT de 65 °F TCT de 7.2 °C (45 °F) TCT de -3.89 °C (25 °F)	Costosa. Aplicar inhibidor para reducir la corrosión.
De verano	1.81 (15.1)			
De invierno	1.75 (14.6)			

Tabla 1.3. Características de salmueras de dos sales datos tomados, Svendsen et al 1996.²⁵

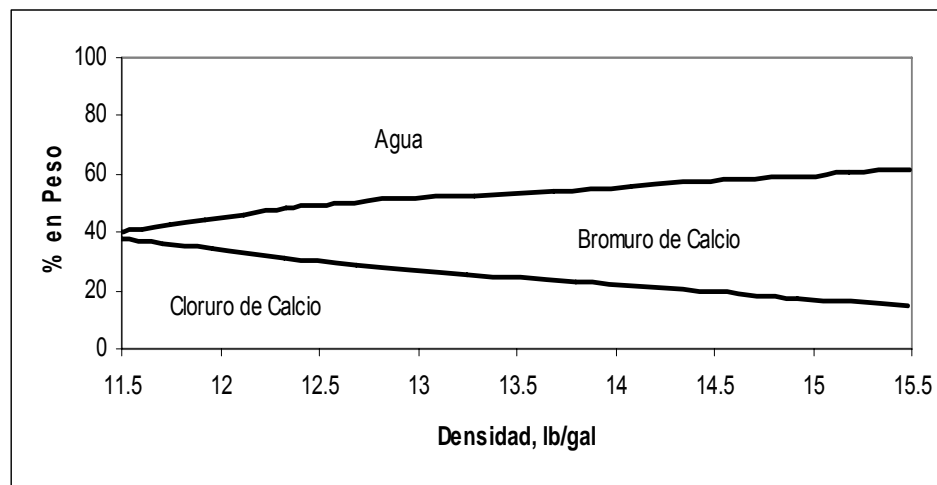


Fig. 1.7. Densidad contra concentración de un sistema de salmueras de dos sales. Synergy Fluids²⁹

1.2.5 Temperatura de cristalización de sales

La temperatura de fondo, durante condiciones estáticas y de circulación, es un factor importante durante la selección de un fluido y productos químicos para el mantenimiento del pozo. La densidad de una salmuera disminuye cuando la temperatura aumenta, debido a la expansión volumétrica térmica del fluido. Si la presión hidrostática de una columna de fluido disminuye debido a la expansión térmica, puede que sea difícil controlar el pozo. La densidad de la salmuera debe ser corregida para tomar en cuenta la presión y la temperatura. Todas las sales tienen una solubilidad específica en agua que varía con la temperatura, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³

Cuando una salmuera pesada se enfría bastante, se alcanzará una temperatura a la cual la solución estará saturada. Posteriormente al disminuir la temperatura resultará en la precipitación de sales en la solución. La temperatura a la cual esto ocurre se le conoce como el *punto de cristalización* para un sistema en particular, sin que haya ocurrido un súper enfriamiento.

Los procesos involucrados en la cristalización de una solución de sal, tienen varias etapas y dependen de algunas variables tales como el tipo y contenido de sal, la velocidad de enfriamiento y el grado de agitación.

a) Mecanismos de cristalización de las sales

Los mecanismos involucrados con la cristalización son: súper enfriamiento, nucleación y desarrollo del cristal, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³

Súper enfriamiento. Más allá del enfriamiento puede resultar en una solución súper enfriada; esto es, una solución donde la solubilidad de una sal ha sido excedida, pero sin ocurrir todavía la precipitación de la sal. Cuando la solución es súper enfriada ésta

no es estable, y por lo tanto predicciones confiables del grado de súper enfriamiento no son posibles.

Nucleación. Es un estado teórico donde grupos coagulados de iones en solución llegan a estar orientados en un cristal enrejado y se desarrollan para formar cristales.

El enfriamiento de una salmuera a su límite de solubilidad o temperatura de cristalización puede no ser suficiente para producir cristalización. Antes que la cristalización pueda proceder, la nucleación debe ocurrir para proporcionar sitios en los cuales los cristales puedan desarrollarse.

Los factores por los cuales se promueve la nucleación son: flujo térmico, agitación mecánica, impurezas y cristalización termodinámica. La cristalización termodinámica es incontrolable.

Las impurezas sólidas pueden contener elementos reactivos los cuales causan la nucleación y resulta el desarrollo de cristales.

Desarrollo del cristal. Tan pronto como un centro de crecimiento estable ha sido formado en un súper enfriamiento, empiezan a crecer los cristales en tamaño visible. Conforme el cristal va creciendo, sales hidratadas y/o sin hidratar salen de la solución, variando la concentración de la solución.

Como el soluto sufre este cambio de fase, se libera una cantidad de calor y se transfiere entre los cristales y la solución. La energía liberada es referida como el calor de cristalización.

b) Punto de cristalización de salmueras de sales múltiples

Cuando la sal menos soluble es mezclada a su concentración máxima para una formación dada, se puede aplicar lo siguiente (Baroid Drilling Fluid, 1992²³):

1. El punto de cristalización depende de la sal menos soluble.
2. El NaCl cristaliza primero en una salmuera de NaCl/CaCl₂.
3. El CaCl₂ cristalizará primero en una salmuera de CaCl₂/NaBr₂.
4. El CaBr₂ cristalizará primero en una salmuera de CaBr₂/ZnBr₂.
5. El CaCl₂ cristalizará primero en una salmuera de CaCl₂/ZnBr₂.

El punto de cristalización se puede variar disminuyendo la concentración de la sal menos soluble (Baroid Drilling Fluid, 1992²³):

- a) Salmueras que contienen CaBr₂ y CaCl₂ de 15 lb/gal tienen un punto de cristalización de 66°F (19°C) que disminuye con presencia de ZnBr₂.
- b) Existen formulaciones de invierno para todas las densidades.
- c) El ZnBr₂ se usa normalmente en salmueras cuando la densidad es mayor de 15.1 lb/gal pero pueden usarse en densidades tan bajas como 14 lb/gal para obtener puntos de cristalización aceptables.
- d) Se pueden hacer modificaciones en el campo si se conoce la composición de la salmuera de campo y las relaciones de sales máximas deseables son conocidas para las condiciones de operación en superficie.

La tabla 1.4 presenta las propiedades físicas de una salmuera de bromuro de calcio y bromuro de zinc.

Propiedad	Valores de 14.2 lb/gal (1.70 gr/cm ³) Salmuera de CaBr ₂	Valores de 19.2 lb/gal (2.30 gr/cm ³) Salmuera de ZnBr ₂ /CaBr ₂
Densidad a 70 °F, lb/gal	14.2 (1.70 gr/cc)	19.2 (2.30 gr/cc)
Punto de Cristalización, TCT, (LCTD), °F[°C]	8°F (12°F)[-13°C(-11°C)]	14°F (17°F)[-10°C(-8°C)]
Concentración, % de sal	53.5	75
pH Mínimo, Dilución 1-10	7	4
Capacidad calorífica a 70°F (21°C) Cal/gr/°F	0.47	25
Viscosidad a 70°F (21°C), cp	8	27
Coefficiente de expansión térmica a 120°F (49°C), (bls/bls/°Fx10 ⁻⁴)	2.94	4.61

Tabla 1.4. Propiedades de una salmuera de Bromuro de Calcio de 14.2 y 19.2 lb/gal

1.2.5 Selección de la salmuera

Los factores que deben de considerarse para la selección de una salmuera clara adecuada para terminación de pozos son (Baroid Drilling Fluid, 1992²³):

a) Densidad, presión y temperatura de la formación

El criterio de selección principal para un fluido de terminación es la densidad. La temperatura de la salmuera siempre debe ser medida y registrada cuando se verifica la densidad del fluido, y la densidad debe ser corregida para la temperatura estándar de 70°F que se reporta para los valores medidos.

La presión y la temperatura de la formación deberán ser determinadas antes de seleccionar un fluido o cualquier otro producto químico para el mantenimiento del pozo. La densidad del pozo suele ser seleccionada de manera que exceda la presión del yacimiento más un margen de seguridad predefinido. Los niveles de sobrebalance son 200 psi para pozos de crudo y 300 psi para pozos de gas. Esto debería ser suficiente

para impedir que los fluidos de la formación entren en el pozo debido a la presión de pistoneo creada por el movimiento de la barrena.

Uno de los principales factores que afectan la densidad en cualquier sistema de salmueras es la temperatura. Esto se puede observar en la tabla 1.5, donde se considera una salmuera de CaCl_2 y CaBr_2 a diferentes concentraciones, tomando como referencia el cambio en la temperatura de cristalización.

Densidad de salmuera		Composición de 1 bl de solución			Temperatura de cristalización	
lb/gal	gr/cm ³	lb CaCl_2	lb CaBr_2	lb H_2O	°F	°C
14.2	1.70	129	220	247	59	15
14.2	1.70	69	270	257	50	10
14.2	1.70	--	334	262	10	-12.2

Tabla 1.5. Efecto de la composición en la temperatura de cristalización, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³

b) Viscosidad

El viscosificante más utilizado en los fluidos de terminación es la HEC (HidroxiEtilCelulosa). Es un polímero altamente refinado parcialmente soluble en agua y ácido, que deja un residuo muy bajo. Otros viscosificantes utilizados son: asbesto, goma guar y arcillas, pero ninguno posee las características de solubilidad de HEC. La tabla 1.6 presenta las viscosidades que se obtienen para diferentes salmueras claras a distintas densidades.

Tipo de fluido	Densidad de salmuera		sal	viscosidad
	lb/gal	gr/cm ³	% peso	cp
KBr	10.8	1.29	33.2	2
NaBr	12.2	1.46	43.2	2
CaCl ₂	11.6	1.39	38.0	7
CaCl ₂ /CaBr ₂	14.2	1.70	53.5	8
CaCl ₂ /CaBr ₂	15.1	1.81	61.5	38
ZnBr ₂ /CaBr ₂	17.0	2.04	67.1	12
ZnBr ₂ /CaBr ₂	19.2	2.30	75.0	27

Tabla 1.6. Viscosidades a condiciones estándar y fluidos típicos de salmueras claras, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³

c) Temperatura de cristalización

Una vez que se ha determinado el punto de cristalización de un líquido, es razonable suponer que el fluido no se cristalizará o congelará a una temperatura más alta que la temperatura absoluta de cristalización (LCT). Muchos operadores especifican una TCT de 15 a 20°F por debajo de la temperatura más baja a la cual una salmuera estará expuesta, Baroid Drilling Fluid, 1992.²³ Como los cristales de sal tienen un volumen específico más pequeño que la salmuera, las salmueras no se expanden durante la cristalización. Por lo tanto, las líneas de fluido, las válvulas o los cabezales de las bombas no se romperán, como pueden hacerlo cuando el agua se congela.

d) Compatibilidad con la formación

La compatibilidad química del fluido de terminación con la formación constituye un criterio importante de su selección. La incompatibilidad puede causar daños a la

formación que resultan en la pérdida de productividad o en la necesidad de tratamientos correctivos.

e) Compatibilidad con las arcillas de la formación

La preocupación principal es determinar si una salmuera de terminación provocará hinchamiento, la defloculización y/o la migración de arcillas de la formación, especialmente en arenisca “compacta” de alto contenido de arcillas. El hinchamiento y la migración de arcillas pueden bloquear las aberturas de poro. El taponamiento de las gargantas de poros causado por la migración de arcillas es el mecanismo de daño a la formación más común relacionado con las arcillas, la salmuera de terminación debe tener una composición y una concentración de sales que sea compatibles con la formación en particular. Dos sales inhibitoras que son frecuentemente usadas en agua salada para las terminaciones son NH_4Cl a 3% o KCl al 3%.

f) Compatibilidad con el agua de la formación

La formación de incrustaciones provoca reacciones químicas entre las salmueras de terminación y el agua de la formación. Las incrustaciones son depósitos de minerales inorgánicos. Que pueden formarse debido a la mezcla de aguas incompatibles, cambios de solubilidad con la temperatura, cambios de solubilidad con la presión y la evaporización del agua. Las incrustaciones son generalmente provocadas por la precipitación de cationes multivalentes como el calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y hierro (Fe^{3+}). Estos cationes pueden reaccionar con los aniones sulfato (SO_4^{2-}) y los carbonatos (CO_3^{2-}) para afectar la permeabilidad.

g) Compatibilidad con el crudo y el gas natural de la formación

En este caso, la preocupación es la formación de emulsiones de aceite/agua y/o lodo ligero, los cuales pueden bloquear los poros y causar daños a la formación. Las

emulsiones, también pueden causar problemas en el procesamiento de la producción en la superficie. La compatibilidad de la salmuera/crudo es especialmente importante cuando se usan salmueras pesadas (pH bajo) y durante la estimulación con ácido. El gas natural puede contener grandes cantidades de CO₂ que causan la precipitación de carbonato de calcio al ser mezcladas con una salmuera de pH alto que contiene calcio.

h) Corrosión

Las soluciones de sal suelen ser muy corrosivas. El oxígeno disuelto es el agente corrosivo principal en fluidos de terminación a base de salmueras de cloruro o bromuro de sodio, potasio o calcio. La solubilidad del oxígeno en estas salmueras disminuye a medida que la concentración de sal se acerca al punto de saturación. Aunque la salmuera pueda contener oxígeno disuelto inicialmente, si ésta no circula durante la terminación de una manera que permita reponer el oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión disminuirá a medida que se agota el oxígeno.

Normalmente, los secuestrantes de oxígeno no son necesarios para los fluidos de salmuera que no serán puestos en circulación. Para las salmueras puestas en circulación, se sugiere inyectar un secuestrante de oxígeno y aumentar el pH hasta 8.5, si es posible.

Además de los costos relacionados con la corrosión propiamente dicha, el hierro soluble producido por el proceso de corrosión puede causar daños a la formación y contaminará la salmuera. Si el hierro soluble hace contacto con el agua irreductible de la formación, un precipitado puede formarse, reduciendo la permeabilidad efectiva.

1.3 Generalidades sobre la presión y temperatura en aguas profundas

Los fluidos de terminación en pozos de aguas profundas, tienen que trabajar bajo regímenes presión altos y temperaturas bajas en la línea de lodos, condiciones que

favorecen la formación de hidratos de gas. El metanol es el único inhibidor de hidrato termodinámico conocido que permite desarrollar fluidos de perforación y terminación con densidad baja y de un líquido protector contra la formación del hidrato, mientras que los glicoles y soluciones salinas pueden agregar densidad para los fluidos. Por otra parte, la alta volatilidad, toxicidad y flamabilidad del metanol hace este producto químico un “mal” de uso necesario dentro las actividades de perforación y terminación de pozos. Por lo que algunos prestadores de servicios han recomendado eliminar el uso del metanol. Pakulski et al., 2005.⁷

1.3.1 Condiciones de temperatura y densidad de los fluidos

Las bajas temperaturas que experimentan los lodos en las perforaciones en aguas profundas pueden aumentar radicalmente la densidad del lodo, viscosidad y esfuerzo de gel. Estos efectos perjudiciales deben estar cuidadosamente monitoreados y compensados para minimizar la presión excesiva mientras se perfora, dispara y se bajan las TR's. El impacto de la baja temperatura sobre la tixotropía del lodo es muy significativo. Un incremento rápido de la tasa de agitación (bombeando, rotando, o disparando) puede grandemente aumentar la presión en el agujero, Zamora et al., 2000.³⁰

La densidad verdadera en el fondo del pozo corresponde a la densidad equivalente estática (ESD) que determina la verdadera presión hidrostática en el agujero. Con el incremento del tirante de agua, la temperatura estática marina normalmente declina bruscamente en forma parabólica. Para el caso del golfo de México La temperatura promedio declina rápidamente en un rango de 9°C (48°F) a a 457 m (1500 pies). Debajo de esta profunda la temperatura del agua declina más intensamente hasta 4°C (40°F) a 914 m (3000 pies). Barker y Gomez ,1989.³¹ Ver fig. 1.8.

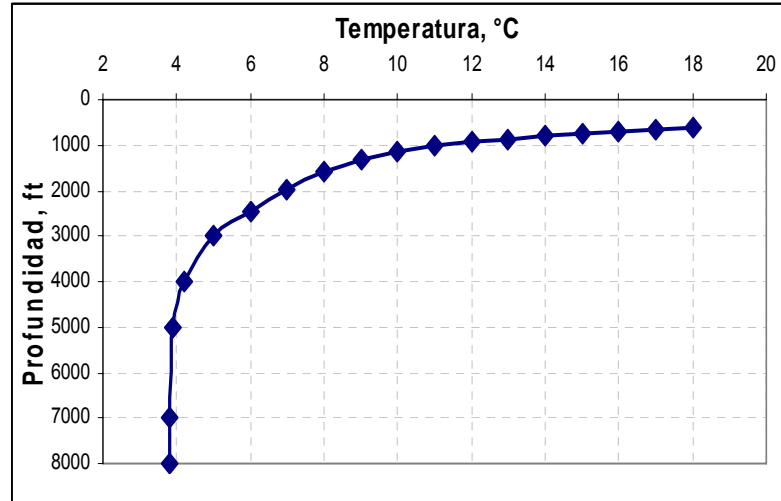


Fig. 1.8 Perfil de temperaturas promedio en función de la profundidad para el Golfo de México, Barker y Gomez, 1999.³¹

La densidad del fluido está en función de la presión y temperatura, Bourgoyne et al 1991.³² cuando se trata de una salmuera también debe conocerse la concentración de cada una de las sales. Thomas y Gordon, 1986,³³ desarrollaron un modelo para predecir la densidad de una salmuera de una sal (CaCl_2 , CaBr_2 y ZnBr_2) y concluyen que la presión tiene poco efecto sobre la densidad comparada con la temperatura. Para la determinación de la densidad en este trabajo, se utiliza el modelo propuesto por Kemp et al., 1987³⁴ para soluciones electrolíticas simples y de mezclas de NaCl , KCl , CaCl_2 , CaBr_2 y ZnBr_2 . que incluye la composición de la salmuera, temperatura y presión, y de esta forma conocer el comportamiento de la densidad de la salmuera en cualquier punto dentro del pozo, al variar las condiciones de presión, temperatura y composición. Una vez que se conoce la densidad se calcula el perfil de presiones a condiciones estáticas para el pozo.

1.3.2 Los efectos de la formación de hidratos durante las operaciones de control de pozos.

La formación de hidratos durante las operaciones de control de pozos en aguas profundas tiene muchos efectos adversos (Lai et al., 1989³⁵, Athur and Ashok, 1990³⁶, Grigg y Lynes ,1992³⁷, Kotkoskie et al., 1992³⁸) entre los cuales se pueden incluir:

1. Taponamiento de las líneas de estrangulación y de matar, impidiendo su uso en la circulación del pozo.
2. Formación de un tapón en los preventores o debajo de ellos lo cual impide la supervisión de la presión del pozo por debajo de ellos.
3. Creación de un tapón alrededor de la sarta de perforación en el riser, los preventores o la tubería de revestimiento, lo cual impide el movimiento de la sarta de perforación.
4. Surgimiento de un tapón entre la sarta de perforación y los preventores, lo cual impide el cierre completo de los preventores.
5. Formación de un tapón en la cavidad del ariete de un preventor cerrado impidiendo que éste se pueda abrir correctamente.

Métodos de prevención

La única forma de prevenir la formación de hidratos es mantener las condiciones de presión y temperatura fuera de la región de formación de hidratos. Esto se puede lograr mediante el empleo de inhibidores termodinámicos, cinéticos o modificadores de cristal, por otra parte existen técnicas de calentamiento, aislamiento de tuberías para reducir las pérdidas de calor. Peavy et al., 1994.³⁹

Los inhibidores termodinámicos es la primer línea de defensa (Peavy et al., 1994³⁹), pero éstos, por si solos, no son suficientes para prevenir la formación del hidrato a

profundidades de agua extremas o líneas de temperatura muy bajas. Las sales (NaCl, CaCl₂, KCl, CaBr₂) y glicoles son extensivamente usados como inhibidores termodinámicos. De esos el NaCl da la mejor inhibición a condiciones cercanas de saturación. La más comúnmente usada en operaciones de perforación es de 20 a 23 %.

El sistema NaCl/primerero. En operaciones de aguas profundas, las sales solas no se alcanza la inhibición completa de los hidratos, por lo que es posible añadir glicol de etileno, algunos operadores han sido renuentes en el uso del glicol, porque tiene un alto costo y se requieren altas concentraciones (mayores a 15 %wt).

Los inhibidores cinéticos alteran la nucleación y crecimiento de los cristales del hidrato, o prevenir la formación de cristales individuales durante la aglomeración. Este tipo se encuentran en desarrollo por lo que no se han aplicado en operaciones de perforación y/o terminación.

Capítulo 2

Metodología para el estudio de las condiciones de la formación de hidratos de metano

2.1 Antecedentes

Dholabhai et al., 1991⁵ estudiaron las condiciones de la formación de hidratos de metano en soluciones electrolíticas variando la presión (a temperatura constante) y usando un equipo con las siguientes características: un reactor, un depósito diagonal R5, indicadores de presión (marca Heise), un transmisor diferencial de presión DP4, un cilindro de gas y un baño de glicol. Este equipo tenía una capacidad de 500 cm³, operando a alta presión; el reactor era de acero inoxidable, previsto de un agitador magnético y dos ventanas visuales. La celda fue equipada con líneas para que pudiese cargar la solución, introducir el gas y medir la presión. Se usó también un indicador de presión (marca Heise) con capacidad de medición de 0-25 MPa, y un transductor de presión diferencial Rosemount DP4 para medir la presión en el sistema. Los marcadores DP4 fueron inmersos en un tanque aislado que contenía glicol y agua como refrigerante que continuamente circulaba a una temperatura constante (baño batch). Contenía también dos tipos de termocoples T, un termocople fue inmerso en la fase líquida y el otro en la fase del vapor para medir la temperatura del contenido en la celda. El agua usada para los experimentos fue destilada y desionizada. El gas metano fue de grado alta pureza.

Sanggono et al., 1991⁶ utilizaron una celda de equilibrio de 150 cm³ de capacidad, de los cuales cerca de 50 cm³ eran de agua líquida y 100 cm³ de gas. El gas y el agua en la celda fueron mezclados por mecanismo de balanceo unido a la parte superior de la celda, que permite el movimiento de la celda en un ángulo de hasta de 35° sobre el eje longitudinal. En la celda se colocó un indicador digital unido a un termómetro con intervalo de 0 a 30 °F, con error de precisión de 1%. Una línea de muestreo fue colocada en la parte superior de la celda para poder extraer muestras de la fase vapor. La fase vapor fue analizada por cromatografía de gas (modelo 5,890 de Hewlett-

Packard). La presión de la celda fue medida por un calibrador de presión (marca Heise), de capacidad (0 a 2,000 psi), con error de exactitud de 0.1%.

Para controlar la temperatura, la celda fue sumergida en un baño de temperatura constante con una ventana de vidrio para permitir el monitoreo de la formación del hidrato o disociación. Una mezcla de 50% de glicol etileno disociado en agua fue usada como un fluido bath. El baño fue refrigerado por una unidad de refrigeración sumergida, y la temperatura fue controlada por un calentador conectado a un controlador de precisión de temperatura, Modelo 122, con 0.001 K de exactitud.

Katkoskie et al., 1992³⁸ desarrollaron una serie de experimentos para determinar el efecto de inhibidores termodinámicos en la formación de hidratos de gas en fluidos base agua, utilizando una celda de 300 cm³ de capacidad de acero inoxidable 316, la cual fue agitada con un mezclador magnético y presurizada con gas natural por una bomba de presión; finalmente se sumergió en un baño con 25 gal de solución de glicol y agua. La temperatura se tomó dentro de la celda por un detector de resistencia térmica (RTD) y dentro del baño por un transmisor de punto Omega. Generalmente existió una diferencia entre la temperatura del baño con la de la celda de < 1 °F. El sistema de presión fue medido por un indicador de presión de lectura marca Heise, modelo CM, con capacidad de 5,000 psi, de igual forma utilizaron un transductor de presión marca Heise analógico de la misma capacidad conectado a la computadora. La temperatura era controlada desde la computadora por medio del programa SOFT500 controlando la cantidad de potencia de salida de 1,000 W. para calentar el baño, por medio de una bobina se proporcionó el enfriamiento. La inyección del inhibidor se realizó desde una Bomba RuskaTM, serie 2,250, conectada a la celda. La celda fue cargada con 120 cm³ de fluido, la celda fue sellada, y se agitó a 400 rpm, manteniendo el volumen constante y variando la temperatura con tasas de enfriamiento de 5 °F/hr (3 °C/hr).

Grigg et al., 1992³⁷ estudiaron lodos de perforación base aceite como agentes de inhibición de los hidratos de gas. Utilizaron dos celdas una blindada de 5,400 psi y otra de 3000 psi la cual tenía una pequeña ventana para la obtención de imágenes. Usaron una unidad de control de temperatura de capacidad de 5 a 95 °F (-15 a 35 °C) aplicada a una solución líquida de glicol etilénico y agua. El sistema de mezclado consistió en un tubo vertical conectado en la parte superior de la celda. Durante sus experimentos el volumen y la composición fueron constantes para el estudio de inhibidores en la formación de hidratos. Las tasas de calentamiento o enfriamiento en cada caso fueron menores a 3 °F/hr

La máxima temperatura de formación fue definida como la temperatura donde el último cristal desaparece a una presión dada. Grigg et al., 1992³⁷ la definieron como el menor valor de temperatura donde las curvas de calentamiento y enfriamiento son paralelas o se sobreponen unas de otras. Acerca del punto de formación, estas curvas estaban generalmente dentro de 5 de 10 psi.

Yousif et al., 1993⁴⁰, obtuvieron la temperatura de supresión del hidrato de mezclas de sales y glicerol. Ellos propusieron un reactor con capacidad de 300 cm³ con un mezclador magnético DC para mantener uniforme la mezcla. El equipo se presurizó hasta 6000 psi como prueba, el reactor fue sumergido en un baño de glicol donde fueron inmersos dos calentadores de 1000 W y un enfriador Blue M PCC 24A-3 para variar la temperatura. Para medir la temperatura se usaron dos transductores de temperatura marca Hart Scientific 1506 con una aproximación del 0.01 °C dentro del reactor y del glicerol. Para medir la presión en el reactor se usó un transductor de presión marca Heise 623 con un rango de presión de 0 a 6000 psi con una aproximación de ± 0.1 %. El reactor se cargó con 120 cm³ de fluido de perforación y purgado con gas natural. Se presuriza y depresiona usando gas booster. Se utilizó un gradiente de enfriamiento de 2.78 °C/hr hasta que los hidratos se formaron, proceso de calentamiento a 1 °C/hr. El volumen se mantuvo constante durante el experimento.

Dholabhai et al., 1991⁵ experimentaron con mezclas de NaCl/CaCl₂ a diferentes concentraciones, a presiones entre 2 y 9 Mpa (296 a 1160 psi) y temperaturas entre -7 y 6 °C. En lo referente al equipo utilizado la mayoría de estos trabajos utilizaron sistemas tipo batch, semiabiertos y cerrados, donde controlan la temperatura por medio de un baño de agua-glicol. Quizás la parte más difícil de controlar es el tratamiento de los datos así como el control de la temperatura y de la presión, variables claves en la búsqueda de las condiciones de equilibrio.

Con la finalidad de encontrar los equipos, materiales y procedimientos adecuados, fue necesario recurrir al estado del arte en el estudio experimental de los hidratos de gas. Para la búsqueda de las condiciones PVT para la formación de hidratos de salmueras se desarrolló una metodología experimental teniendo como base temperatura constante y variando la presión.

2.2 Descripción del equipo experimental propuesto

El equipo experimental usado en esta tesis está compuesto por los siguientes elementos principales: 1 celda, 1 bomba, 3 indicadores de presión, 3 indicadores de temperatura, 2 recipientes de acero inoxidable de alta presión (de aquí en adelante llamaremos cilindro) conteniendo al metano y al líquido (salmuera o agua), 1 sistema de agitación, y líneas periféricas. El esquema del equipo experimental se muestra en la figura 2.1.

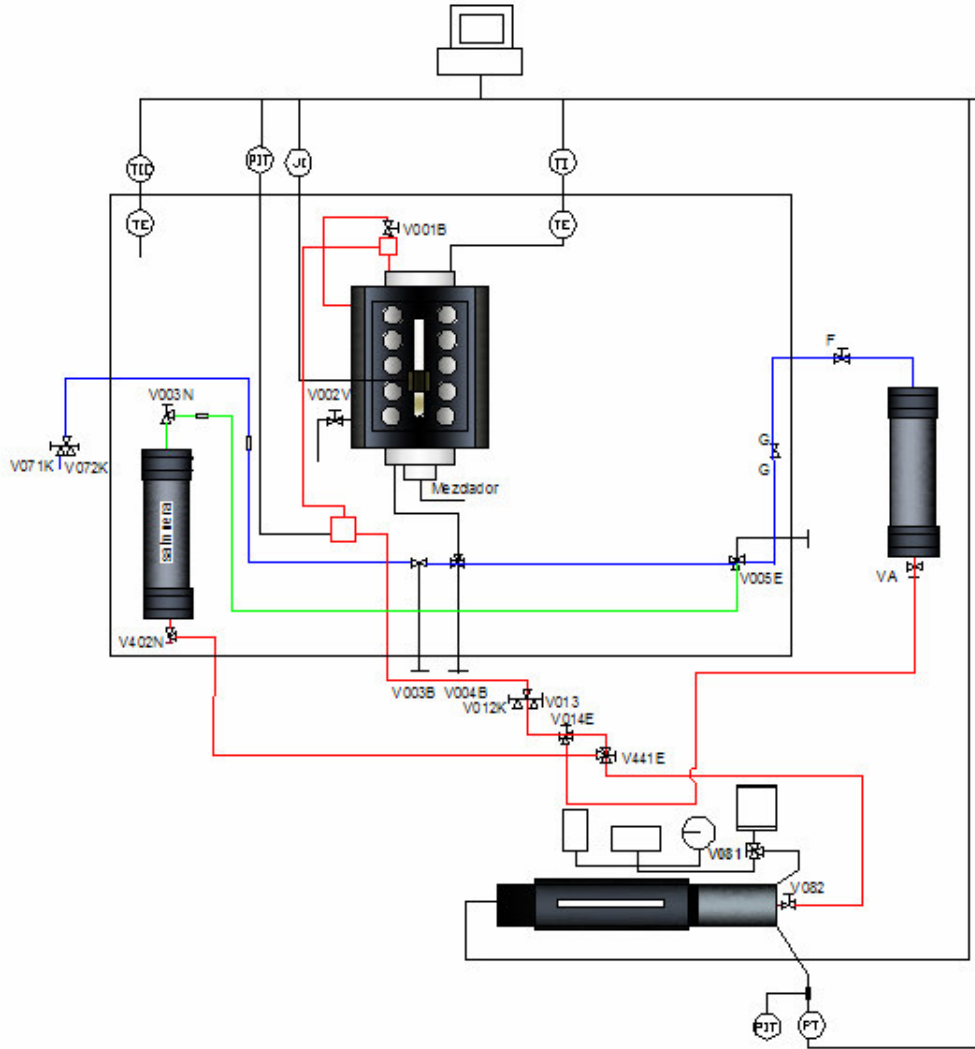


Fig. 2.1 Diagrama del equipo experimental.

Sistema de enfriamiento y calentamiento

El sistema controlador de la temperatura es un baño de aire (CSZ AIRBATH), totalmente automatizado. Dicho sistema opera en un intervalo de temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y cuenta con la medición en $^{\circ}\text{C}$ y $^{\circ}\text{F}$. Es un controlador externo usando aire como fluido de baño refrigerante.

Celda visual de experimentación

La celda JEFRI (PVT 100-150-155), presenta características de diseño que hacen que las mediciones y observaciones sean más precisas, y facilitan la operación y su mantenimiento. La celda tiene una capacidad de 150 cm³.

Los fluidos que son analizados se confinan en un cilindro de vidrio transparente que se encuentra protegido por dos barras de vidrio transparente. El espacio alrededor del tubo de vidrio es llenado con un fluido hidráulico transparente y no dañino (Marcol), que es utilizado para reforzar un esfuerzo de sobrecarga en el vidrio. Esta tensión es de igual magnitud y opuesta a la presión en el fluido. La fig.2.2 muestra un corte longitudinal de la celda.

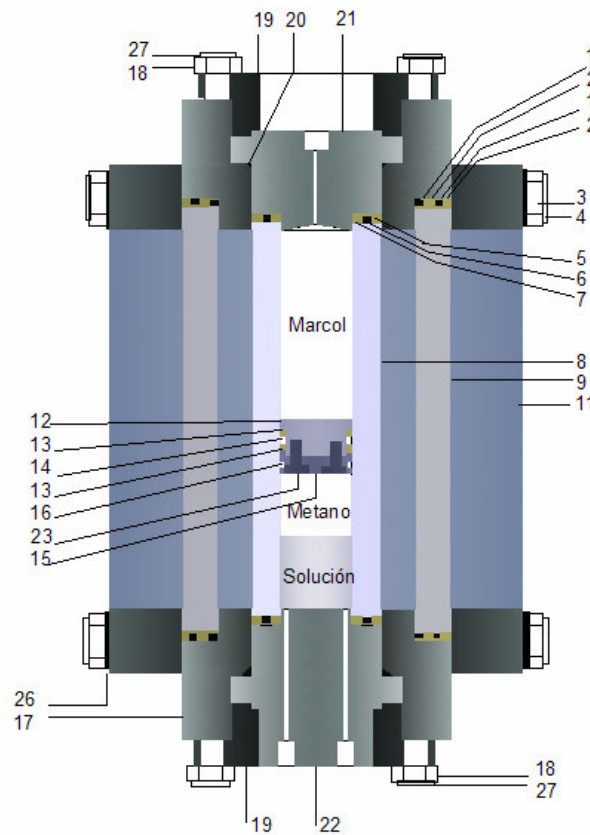


Fig. 2.2. Corte longitudinal de la celda.

2. Metodología para el estudio de las condiciones de la formación de hidratos de metano

Las ventanas de vidrio y sus respectivos sellos se encuentran únicamente en contacto por medio del fluido de sobrecarga; y por lo tanto, la frecuencia de la limpieza y el reemplazamiento de sellos en estas partes se reducen al mínimo. Las tablas 2.1 y 2.2 muestran las principales características de la celda de ensayo.

No.	Cantidad	Descripción	Material
1	4	Empaque #355	Viton
2	4	Sello de ventana	CF Teflón
3	20	Tuerca 7/8" NF Grado 8	Grado 8
4	20	Perno prisionero de la ventana	15-5 PH
5	2	Anillo exterior BU del tubo de vidrio	CF Teflón
6	2	Empaque #222	Viton
7	2	Anillo interior BU del tubo de vidrio	CF Teflón
8	1	Tubo de vidrio	Vidrio
9	2	Ventana de vidrio	Vidrio
11	2	Placa protectora de la ventana	15-5 PH
12	1	Cubierta superior del pistón	316 S.S
13	2	Anillo de retorno del pistón	CF Teflón
14	1	Empaque #214	Viton
15	1	Cubierta de la base del pistón	316 S.S
16	1	Anillo de protección del pistón	CF Teflón
17	1	Cuerpo de la celda	15-5 S.S
18	16	tuerca 3/4" NF Grado 8	Grado 8
19	2	Anillos de la abrazadera de la cubierta	15-5 PH
20	2	Empaque #226	Viton
21	1	Cubierta extrema del proceso	A-286 SS
22	1	Cubierta extrema hidráulica	A-286 SS
23	2	Tornillos de cabeza Skt 6-32 x 1/2	S.S
26	2	Amortiguador de la ventana	Copper
27	1	Abrazadera del perno prisionero del anillo	15-5 PH SS

Tabla 2.1. Elementos constitutivos de la celda de ensayo. El No. se identifica en la Fig.2.2.

Otra ventaja importante del sistema presión de sobrecarga-cilindro de vidrio es que el volumen de muestra permanece constante en todo el intervalo de presión de operación. Esta expansión cero o nula necesita solamente un factor de calibración del volumen.

Dimensiones de celda	
Presión máxima de trabajo psi (Mpa, bar)	15,000 (68.9,700)
Volumen total de muestra con pistón aislado (cm ³)	130
Volumen sin aislamiento de pistón (cm ³)	152
Temperatura máxima de operación (°F, °C)	-392,200
Diámetro hasta el tope, in	14
Altura, in	23
Peso, lb	190
Longitud de la ranura de la ventana, in	5.55
Anchura de la ranura de la ventana, in	0.25

Tabla 2.2. Características físicas de la celda de ensayo.

Mezclador magnético

El mezclador es del tipo propela, cuenta con tres aspas y funciona mediante un impulsor que se encuentra sobre un motor. Tiene una capacidad de trabajo de 15,000 psi y 200 °C, con una velocidad de agitación máxima de 3,000 rpm (revoluciones por minuto).

Sistema de detección de sólidos (SDS)

El SDS es una herramienta que comúnmente se utiliza para detectar el inicio de la formación de ceras y de asfáltenos, pero en este trabajo se le da otro uso - determinar el punto de descomposición de los hidratos. Cuenta con un proceso completamente automatizado de la experimentación. El sistema global se integra dentro de la celda

estándar JEFRI PVT, lo cual facilita el manejo de las propiedades de VLE, y concurrentemente con la detección de sólidos. Las especificaciones de operación del SDS son: presión hasta 15,000 psi, potencia láser 1.99 mW, y sensibilidad del detector de 0.1 pW.

Recipientes de acero inoxidable de alta presión

Los cilindros usados son de JEFRI SAMPLE CYLINDER. MODEL No.CYL-0500-15-P-316-2 de acero inoxidable con una capacidad de 500 cm³, presión máxima de operación de 15,000 psi, con pistón construido con acero inoxidable 316; la temperatura máxima de operación es de 200 °C. La figura 2.3 y la tabla 2.3 muestran los elementos constitutivos de un cilindro estándar.

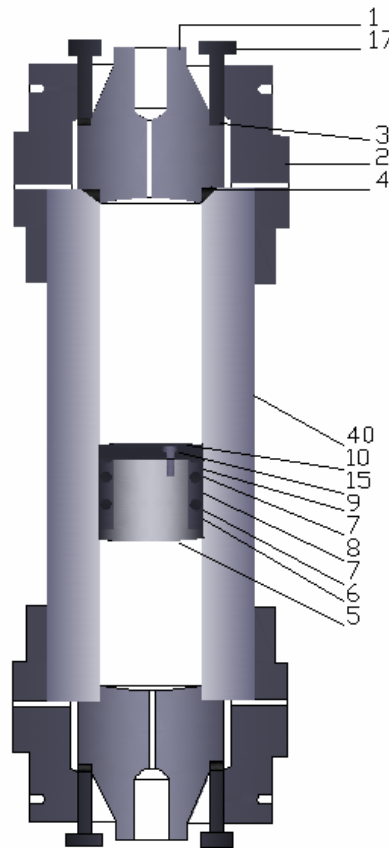


Fig. 2.3. Corte longitudinal de un cilindro de ensayo.

No.	Cantidad	Nombre	Material
1	2	Cubierta del cilindro	316 S.S
2	2	Tuerca de cubierta	Acero al carbón
3	2	Roldada TRD#4052	Acero al carbón
4	2	Empaques #227	Viton
5	1	Cubierta superior del pistón	316 S.S
6	1	Anillo de cierre superior	25% GFT
7	1	Empaques #327	Viton
8	1	Anillo de cierre central	25% GFT
9	1	Anillo de cierre inferior	25% GFT
10	1	Cubierta de la base del pistón	316 S.S
15	3	Tornillo #10-32 x 5/8" de ensamble del pistón	S.S
17	2	Tonillos tensionadores de las tuercas	Acero al carbón Gr 8
40	1	Cilindro 100-15-P-316	316 S.S.

Tabla 4.3. Elementos constitutivos de un cilindro estándar, el No. se identifica en la Fig.2.3.

Bomba de desplazamiento positivo para alta presión

La bomba utilizada es una bomba DBR, tipo PMP-0150-1-15-MB-286-M4-C0-2TF, que cuenta con un cilindro único, cuyo volumen total de desplazamiento es de 150 cm³, puede operar a una presión máxima de operación de 15,000 psi. El motor y su funcionamiento es controlado por el usuario desde una PC.

Temperatura máxima de operación es de 40 °C, gasto máximo barrido de 1,000 cm³/hr menor a 10,000 psi con exactitud del gasto de $\pm 0.02\%$; el medio de desplazamiento pueden ser aceite mineral, agua, fluidos de hidrocarburos; el gasto mínimo de desplazamiento es de 0.1 cm³/hr y el volumen de resolución es de 0.01cm³.

Medición. La bomba está equipada con dos sistemas calibrados para medir el volumen desplazado en centímetros cúbicos- un analógico y otro electrónico. El analógico está en escala lineal fabricado con ventana de plástico y localizado en la parte frontal de la bomba. Esta graduado de 0 a 150 cm³. Sus graduaciones grandes van aumentando en 10 cc y las pequeñas (finas), de aumentos en 1 cm³. Esta escala es usada como un volumen estimado únicamente. La escala es calculada sobre un diámetro nominal de 1.337 in, el cual gobierna el desplazamiento lineal para un volumen dado. La exactitud del medidor analógico es de $\pm 1\text{cm}^3$.

El electrónico es el sistema de medición más preciso. Se trata de una resistencia electrónica que usa un programa interno como función de volumen descargado. El programa recorre los cambios relativos del pistón desde una posición inicial basada en una posición del motor la cual es reportada con una resolución de 0.01°. Este valor es usado junto con el valor nominal por el área del pistón para calcular el volumen con una exactitud de 0.01 cm³.

Existen dos formas para controlar la presión: el modo volumen y el modo presión. El primero es controlado directamente en la bomba a través de la inyección/extracción de marcol vía la bomba. El segundo es controlado por un dispositivo electrónico ubicado dentro de la celda el cual emite una señal a la bomba y permite la extracción/inyección del marcol, también vía la bomba. Cuando se ejecutan los dos simultáneamente, se suspende cuando ocurre la primera.

2.3 Acondicionamiento del sistema experimental

2.3.1 cilindros

Proceso de limpieza.

Durante el proceso de limpieza es importante liberar presión abriendo lentamente las válvulas superior e inferior, posteriormente retirar la cubierta superior del cilindro, y decantar el fluido remanente, para finalmente desarmarlo en su totalidad.

Se prosigue a lavar las piezas por separado, puede usarse n-pentano, n-hexano, acetona, cloruro de metilo, tolueno y agua retirando todos los residuos contaminantes.

Para el caso del cilindro que almacenará las muestras, se debe usar agua destilada retirando por completo todos los residuos de sal en las piezas metálicas y en los empaques. Es necesario secar con aire limpio. Si se usa papel o tela ésta deberá estar en buen estado y limpia. Se debe tener cuidado en no dejar residuos.

Armado de cilindro.

1. Armar cubierta superior del pistón. Siguiendo el siguiente procedimiento:
 - Sobre el anillo de cierre superior colocar en este orden, los siguientes elementos: el empaque #327, cubriendo su superficie de silicón; el anillo de cierre central de 25% GFT; el anillo de cierre inferior, el segundo empaque #327, cubriendo la superficie de silicón; la cubierta de la base del pistón y finalmente, colocar los tornillos de ensamble del pistón #10-32 x 5/8" y apretarlos a tope.
2. Introducir pistón en el cilindro 500-15-p-360 de acero hasta la mitad y llenar la parte expuesta con marcol limpio (cuidando de no dejar burbujas de aire) del lado donde se encuentran los tornillos del pistón.

3. Armar y colocar la cubierta del cilindro de 316 S.S sobre el cilindro. El armado es el siguiente: sobre la cubierta del cilindro colocar la roldana TRD # 4052 Thrust. En el lado expuesto a la solución, colocar debidamente un empaque #227 de Viton con la superficie cubierta de silicón uniformemente. Finalmente colocar una válvula de paso.
4. Colocar la tuerca de cubierta de acero de carbón, apretando a tope. La válvula de paso debe estar abierta.
5. Apretar los 12 tornillos tensionadores de Acero al carbón Gr. 8. hasta 200 In Lb.
6. Cerrar válvula de paso, girar 180° y proseguir.
7. Agregar la solución dentro del cilindro y proseguir con el mismo procedimiento desde el punto de 3.

2.3.2 Acondicionamiento de la celda de prueba PVT

Existen un número de etapas preliminares que se deben hacer con la celda PVT antes de realizar cualquier trabajo experimental. Estas incluyen: a) preparación del fluido de sobrecarga, b) procedimiento para preparar el solvente de limpieza, y c) procedimiento de limpieza de la celda y líneas periféricas.

- a) Preparación del fluido de sobrecarga.

La celda JEFRI PVT se diseñó para aprovechar las ventajas que ofrece el cilindro de vidrio. Estas ventajas, consisten en mantener el volumen adecuado de la celda en todo el intervalo de presión de operación. Antes de que la celda PVT pueda ser considerada operacional, el fluido de sobrecarga debe ser cargado en el interior del espacio alrededor del tubo de vidrio.

A continuación se describe el procedimiento recomendado para cargar el fluido de sobrecarga a la celda PVT (Fig. 2.1). Se asume que el fluido (marcol) que va a utilizarse en las bombas JEFRI como fluido de desplazamiento será el mismo fluido que se usará como fluido de sobrecarga.

1. Coloque el pistón en el interior de la celda PVT como se describe en el manual de Operación y Mantenimiento de la celda PVT. *IMP, 1997.*
2. Cerrar las válvulas V082, V441E, V014E , V012K y abrir las válvulas V002V, V013 y V001B.
3. Conectar una bomba de vacío a V002V y hacer vacío por 20 minutos en la porción de sobrecarga de la celda. Cerrar las válvulas V013, V001B y V002V
4. Aplicar una presión baja (~50 psi) en la bomba computarizada JEFRI. Abrir primero V082 y V013, y por último abrir V001B.
5. Cuando la cavidad de sobrecarga se encuentre completamente llena, presurizarla a 200 psi y desplazar el pistón usando la bomba JEFRI a un lugar visible, preferentemente en la parte superior de la celda. Después de esto, la celda está lista para realizar la calibración y operación.

NOTA. La tensión de corte del cilindro de vidrio es alrededor de 1000 psi, por lo tanto, se recomienda no exceder una presión diferencial de 500 psi.

b) Procedimiento para preparar el solvente de limpieza

El siguiente procedimiento es utilizado para preparar la mezcla de solvente (puede ser tolueno, dicloruro de etilo, acetona) y gas nitrógeno considerando el arreglo que se presenta en la figura 2.4:

1. Cerrar la válvula V1, Conectar bomba de vacío, y abrir la válvula V2.
2. Encender bomba de vacío durante 20 minutos.
3. Cerrar la válvula V2.
4. Apagar bomba de vacío.

5. Colocar solvente en el cilindro: abrir válvula V1 cuando la línea este dentro del recipiente que contiene solvente para que éste sea succionado, y finalmente cerrar la válvula V1.
6. Colocar línea con el cilindro de nitrógeno.
7. Abrir válvula de cilindro estando cerrada la válvula V2.
8. Abrir lentamente la válvula V1, cuando se estabilice, cerrarla. Después cerrar válvula del cilindro de nitrógeno.

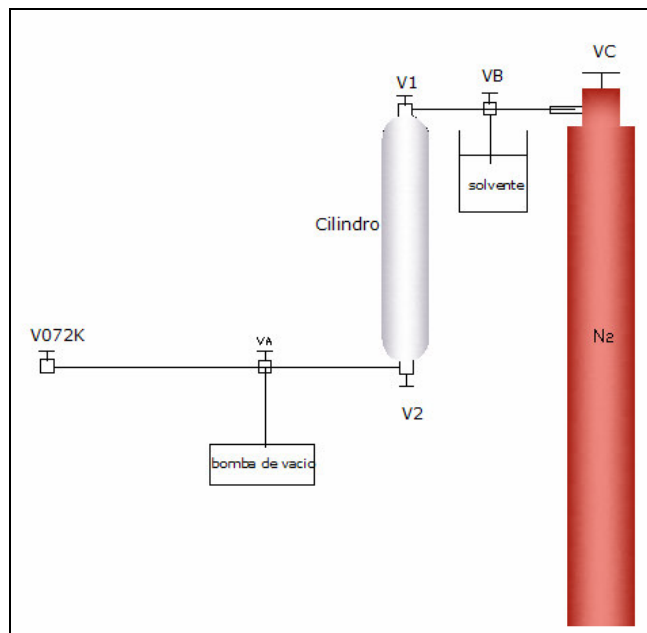


Fig. 2.4. Preparación del solvente para limpieza de celda.

c) Procedimiento de limpieza de la celda y líneas periféricas

Limpieza de la celda.

- 1 Cerrar V005E, VF y abrir V004 y V003N.
- 2 Expulsar el contenido por V071.

- 3 Repetir nuevamente el procedimiento, hasta que el solvente expulsado por V071 este completamente limpio.
- 4 Aplicar vacío por VO72 hasta extraer el solvente almacenado en la celda.
- 5 Repetir el procedimiento de limpieza y nuevamente aplicar vacío.

Limpieza de líneas de gas metano y gas metano.

- 1 Éstas deberán de limpiarse por separado con tolueno o bicloruro de etilo.
- 2 Una vez limpias instalarlas y aplicar vacío en las líneas de interés.

2.3.3 Medición de presión y temperatura

Para el estudio de las diferentes condiciones de presión, temperatura y volumen (modo presión) se utilizaron los siguientes instrumentos (Ver Fig. 2.1):

Temperatura:

Indicador de temperatura de celda PVT, marca ESZ, modelo LIMIT 97, Serie S/S, ubicado en el Horno, alcance de medición de -14 °C a 160 °C, división mínima de 0.1 °C, calibrado el 12-26 2005 arrojando una incertidumbre en la medición de ± 0.10 °C.

Indicador de temperatura de celda PVT marca Newport, modelo S/M, Serie S/S, ubicado dentro del ceda de ensayo, alcance de medición de -14 °C a 160 °C, división mínima 0.1 °C, calibrado el 12-26-2005 con una incertidumbre en la medición de ± 0.10 °C.

Indicador de temperatura de celda PVT, marca ESZ, modelo F4, identificado en el Set Point (de la bomba), alcance de medición de -14 °C a 160 °C, división mínima de 0.1 °C, calibrado el 12-26-2005 con una incertidumbre en la medición de ± 0.10 °C.

Presión:

Manómetro digital marca Heise con un alcance de medición de 15,000 psi, modelo 901-A, Serie S9-30005, con exactitud de 0.1 %, división mínima de 1 psi. Colocado dentro del horno. Este equipo fue calibrado el 12-21-2005 con un error de incertidumbre de 0.02% en promedio.

Manómetro digital de celda PVT, identificado en el Set Point (de la bomba), alcance de medición de 15,000 psi, división mínima de 1 psi, calibrado el 12-26-2005 con un error de incertidumbre de ± 0.02 %.

2.3.4 Llenado de la celda

La solución acuosa y el gas metano se cargan a la celda PVT por medio de la válvula V004. El cilindro que contiene la solución en estudio se coloca dentro del baño de aire, por lo que comparte la misma temperatura de la celda, ver la figura 2.1. Se asume que la celda ya está limpia, montada, que el fluido de sobrecarga ya está cargado, que el pistón se encuentra en la parte más baja de la celda. Ver el manual de procedimientos del IMP 1997.

Para cargar los fluidos en la celda, se realiza el siguiente procedimiento:

- 1 Abrir válvulas V004B, V005E y cerrar V003B y VF.
- 2 Abrir válvula V082, V441E, V402N Y V003N y cerrar V014E.
- 3 Inyectar 20 cc de solución utilizando la bomba computarizada.
- 4 Agitar a velocidad media durante 1 hora.
- 5 Expulsar la solución. Aplicar presión utilizando la bomba JEFRI. Por la válvula V072K. cerrando V005E y abriendo V003N.

- 6 Conectar una bomba de vacío a la línea de expulsión de V072K, evacuar hasta que se alcance un vacío apropiado. Cerrar V072K y V005E.
- 7 Nuevamente realizar los pasos de 1 a 3. Los 20 cc de solución corresponden al sistema que será ensayado en todos los sistemas.
- 8 Cerrar V003N y abrir VA, V014, V004B y VF. Para inyectar 60 cc de gas metano a condiciones estándar utilizando la bomba JEFRI. Ver manual IMP, 1997.

La celda PVT está lista para enfriarla a la temperatura de operación. Consulte el manual de operación y mantenimiento del horno para el procedimiento de enfriamiento. Durante el procedimiento de enfriamiento, asegúrese de que la presión del fluido de fondo en la celda no incremente más allá de la presión máxima permisible en la celda.

2.4 Elaboración de las salmueras binarias utilizadas

Los fluidos de terminación y perforación de baja densidad han constituido una parte muy importante en el proceso de explotación de hidrocarburos. Dependiendo de las características propias de la formación, y de la ubicación de construcción, el diseño de las salmueras puede resultar realmente complejo.

Los sistemas de salmueras utilizados en este trabajo fueron preparados en los laboratorios de fluidos de terminación del Instituto Mexicano del Petróleo, IMP, excepto el de mezclas binarias de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$ de densidad 1.45 g/cm^3 que fue tomada de los pozos marinos que actualmente se perforan en los campos de Cd del Carmen, Campeche; con el viscosímetro Fann 35 se calculó la reología y mostrada en la Tabla 2.5 y Fig. 2.5.

2. Metodología para el estudio de las condiciones de la formación de hidratos de metano

Se utilizó 1 balanza Metler, 1 picnómetro y 2 agitadores tipo pastilla; los materiales fueron cloruro de sodio y cloruro de calcio de alta pureza, y agua destilada. Para explicar el procedimiento de prueba, se toma a manera de ejemplo, la elaboración del sistema 6 + 10. Se fijó un peso total de 250 gr del sistema, por lo que el 6% de NaCl son 15 gr, mismos que se agregan en un vaso de precipitado totalmente seco y limpio. El 10% de CaCl₂ corresponden a 25 gr, que de igual forma se agregaron al mismo vaso. Posteriormente son pesados, y se agregan 200 gr de agua destilada (densidad = 1 gr/cm³) agitándose a velocidad baja. Se vuelve a pesar y se agrega agua hasta llegar a un peso total de 250 gr de la muestra. Nuevamente se agita a velocidad baja hasta que se disuelva totalmente. Se vuelve a pesar y si corresponde a los 250 gr la prueba finaliza. Se tiene control sobre el agua utilizada. Finalmente se mide el volumen total del sistema. Para determinar la densidad se utilizó un picnómetro. La tabla 2.4 muestra las cantidades de soluto y solvente empleados así como las densidades obtenidas.

Sistema	6+3			10+3			6+10		
	gr	cm ³	%w	gr	cm ³	%w	gr	cm ³	%w
NaCl	15.000		5.572	25.000		9.019	15.000		5.329
CaCl ₂	7.500		2.786	7.500		2.706	25.000		8.881
Agua	246.700		91.642	244.700		88.276	241.500		85.790
Peso	269.200	250.000	100.000	277.200	250.000	100.000	281.500	250.000	100.000
Densidad calculada	1.077 gr/cm ³			1.109 gr/cm ³			1.126 gr/cm ³		
Densidad picnómetro	1.060 gr/cm ³			1.090 gr/cm ³			1.110 gr/cm ³		
Sistema	3+3			10+6			3+10		
	gr	cm ³	%w	gr	cm ³	%w	gr	cm ³	%w
NaCl	7.500		2.964	25.000		9.862	7.500		3.000
CaCl ₂	7.500		2.964	15.000		5.917	25.000		10.000
Agua	238.000		94.071	213.500		84.221	217.500		87.000
Peso	253.000	244.100	100.000	253.500		100.000	250.000		100.000
Densidad calculada	1.036 gr/cm ³			1.100 gr/cm ³					
Densidad picnómetro	1.040 gr/cm ³			1.110 gr/cm ³			1.099 gr/cm ³		

Tabla 2.4. Elaboración de los sistemas de salmueras el sistema 6+3 corresponde a la salmuera 1.06 y el sistema 10+6 a la salmuera 1.11.

lectura	NaCl/CaBr ₂ = 1.45 g/cm ³		
	lectura rpm	Vc seg-1	esfuerzo lb/ft ²
L600	11	1022	0.11
L300	6	511	0.06
L200	4	340	0.04
L100	2	170	0.02
L6	0	10.2	0
L3	0	5.1	0
Va	5.5		
Vp	5		
Pc	0.48		

Tabla 2.5. Reología a condiciones atmosféricas de la salmuera 1.45 usando el Viscosímetro Fann 35.

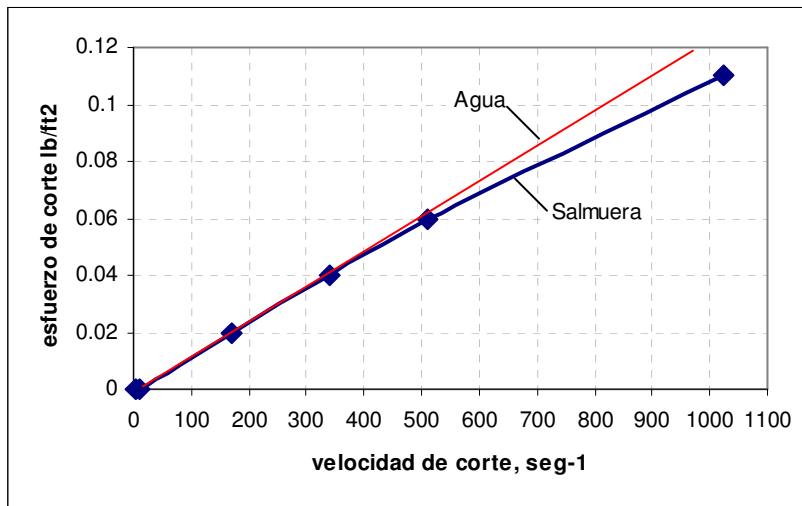


Fig. 2.5 Comportamiento reológico de la salmuera NaCl/CaBr₂ a condiciones atmosféricas.

2.5 Procedimiento experimental

Para determinar el inicio de la formación de los hidratos se realizaron una serie de “corridas experimentales” para cada uno de los sistemas.

Se analizaron por separado las tres variables (presión, volumen y temperatura) para la búsqueda del mejor resultado. Al variar cada una de las variables, en un intervalo cercano a la formación teórica de hidratos, se determinó que el procedimiento que proporcionaba resultados más similares a los propuestos por Dholabhai et al., 1987⁵ fueron en los que se mantuvo la temperatura constante, y varió la presión. Con esta metodología es posible obtener resultados similares a otros autores, además de que no existen restricciones (por parte del equipo) en el manejo de tasas de incremento o decremento de la presión según se considere conveniente.

A continuación se describe el procedimiento estudiado para el caso de 20 cm³ de muestra, 40 cm³ de gas metano dentro de la celda y que la interfase gas-muestra es visible por la ventana y que las líneas se encuentran completamente limpias.

- 1 Llevar el sistema a la temperatura de estudio, cuidar que la presión (estimada o esperada) esté por debajo de la formación de hidratos con una tolerancia de por lo menos 200 psi.
- 2 Encender el mezclador a una velocidad baja, de tal forma que permita una apropiada agitación, pero que evite que se suspenda por efecto del enfriamiento (por ejemplo 400 rpm, Dholabhai et al., 1987⁵). Mantener la agitación constante durante las operaciones.
- 3 incrementar la presión a una razón de 50 psi/hora. Cuidar que la temperatura sea constante, por lo que se deja que la bomba de inyección de marcol controle dicho efecto. En el controlador de la bomba se establece el modo volumen, en el set point establecer una tasa de inyección de 10 cm³/hr, fijar e volumen a 20 cm³ y establecer la presión limite. En el programa de control en el DBR conviene tener un tiempo de muestreo de 0.10 min.
- 4 Llevar la presión del sistema hasta 200 psi sobre la presión (estimada o esperada) de formación de hidratos. Observar los efectos.

- 5 Una vez que se tienen formados los hidratos a una presión superior esperar 2 horas, manteniendo la agitación. Registrar los datos del comportamiento de presión, temperatura, volumen, potencia y tiempo.
- 6 Posteriormente, reducir la presión a la misma tasa para observar el efecto de descomposición y realizar el mismo procedimiento por lo que se lleva la presión 200 psi antes de la descomposición (estimada o esperada).

Una vez que se termina este ciclo. Registrar nuevamente los valores del comportamiento de presión, temperatura, volumen, potencia y tiempo. Antes de realizar una nueva corrida para otra temperatura diferente se debe tener la certeza de que no existen cristales de hidratos (semilla del hidrato) inmersos en el fluido; durante la ejecución de este trabajo el tiempo de espera fue de 2 hrs.

Capítulo 3

Análisis de los resultados experimentales

3.1 Procedimiento para obtener las condiciones de equilibrio de formación de hidratos

De acuerdo con las investigaciones de Grigg et al., 1992.³⁷, la etapa de enfriamiento llega a un valor en el que pequeños cambios en temperatura generan grandes caídas de presión, a esta etapa se le conoce como superenfriamiento (metaestabilidad) y se caracteriza por presentar las condiciones en las que aparecen los primeros cristales de hidratos, este fenómeno solo se presenta al disminuir la temperatura, ya que al desarrollar curvas de calentamiento dicho fenómeno no se presenta. La ventaja de experimentar incrementando la temperatura es que se tienen condiciones más estables para la coexistencia de los hidratos de metano, el gas y el medio de prueba.

Una de las ventajas de los equipos propuestos en este trabajo es que permiten mantener la temperatura constante durante la ejecución de las pruebas al variar la presión, p . El método sugerido para determinar la presión mínima de formación para una temperatura dada, se define como el punto de valor menor de presión donde la curva de calentamiento sufre el máximo cambio de la compresibilidad (de lineal a no lineal). Para ejemplificar este método se determinará la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en la salmuera 1.45 siguiendo los siguientes pasos:

- 1 Una vez que se ha realizado una corrida experimental, el programa de SDS arroja resultados en función del tiempo, de la temperatura (debe mantenerse constante), volumen inyectado de marcol (aumento de presión) o extracción (disminución de presión) por medio de la bomba y potencia de la bomba. El apéndice A muestra un ejemplo de una corrida experimental.
- 2 Hacer una corrección por volumen de gas. Por lo que del volumen arrojado por SDS se restan los 60 cc de gas presentes en la celda. la corrección de la presión no se realiza dado que el dispositivo de medición es independiente, el cuál está colocado dentro de la celda.

- 3 Obtener el coeficiente de compresibilidad isotérmico, C, como se muestra en el Apéndice A, aplicando la ecuación siguiente:

$$c = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T \quad (3.1)$$

Donde c es el coeficiente de compresibilidad isotérmico; V, es el volumen y p, es la presión aplicada; T, es la temperatura.

- 4 Graficar Presión promedio P' contra Compresibilidad c. Gráficamente determinar el cambio de pendiente de la curva trazando una línea recta sobre la curva, dicha línea debe iniciar en la parte de la curva donde inicia la corrida, en este caso, de mayor a menor presión. El punto de cambio de pendiente, es el valor de la presión correspondiente a la formación de hidratos desde el punto de vista macroscópico. De esta forma se obtiene un punto de equilibrio de formación de hidratos correspondiente a una temperatura dada, (un punto sobre la curva de formación de hidratos).
- 5 Elaborar la curva de formación de hidratos para lo que se sugiere el procedimiento descrito del punto 1 al punto 4 a diferentes valores de temperatura para obtener una sucesión de puntos.

El apéndice A muestra un ejemplo de corrida, procedimiento y gráficas resultantes de los 3 puntos ensayados para obtener la curva de la formación de hidratos de metano para la salmuera 1.45.

3.2 Resultados experimentales de cada sistema

3.2.1 Gas Metano- Agua

La gráfica 3.1 muestra la presión y temperatura de formación de hidratos de metano para este sistema. Un sistema agua bidestilada-metano al ser sometido a una presión superior de 565 psi formarán hidratos de gas, si el sistema sufre un calentamiento de 9.1 °C los hidratos no se formarán si se mantiene una presión por debajo de los 970 psi. En esta figura también se muestra la curva de formación de hidratos y su correlación obtenidos por Sanggono et al., 1991⁶ en la sección 3.3 se realiza una comparación de resultados.

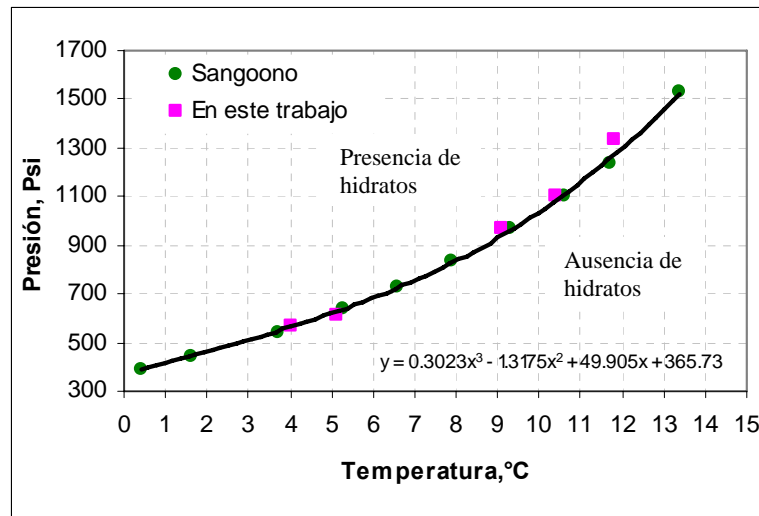


Fig. 3.1 Formación de hidratos para el sistema metano-agua.

3.2.2 Sistema gas metano - salmueras NaCl/CaCl₂

Las sales son inhibidores termodinámicos de la formación de hidratos, la concentración de sal es proporcional a la densidad. Con referencia a la Fig. 3.2 y tabla 3.1, tenemos que la salmuera que contiene 6 %wt NaCl + 3 %wt CaCl₂ con 1.06 gr/cm³, inhibe 3°C y 269 psi; mientras que la salmuera que contiene 6 %wt NaCl + 10 %wt CaCl₂ y densidad de 1.11 g/cm³, inhibe 6.8°C y 785 psi. Cuando un sistema metano-agua bidestilada se encuentra a 4°C se concluye que la temperatura de supresión de formación de hidratos por efecto de las sales disminuye para valores cercanos a cero, y aumenta para valores mayores a 4°C, entre mayor sea la densidad de NaCl/CaCl₂ mayor es el efecto inhibitor, pero se tendrá que tener control sobre la precipitación y cristalización de sales (ver Capítulo1).

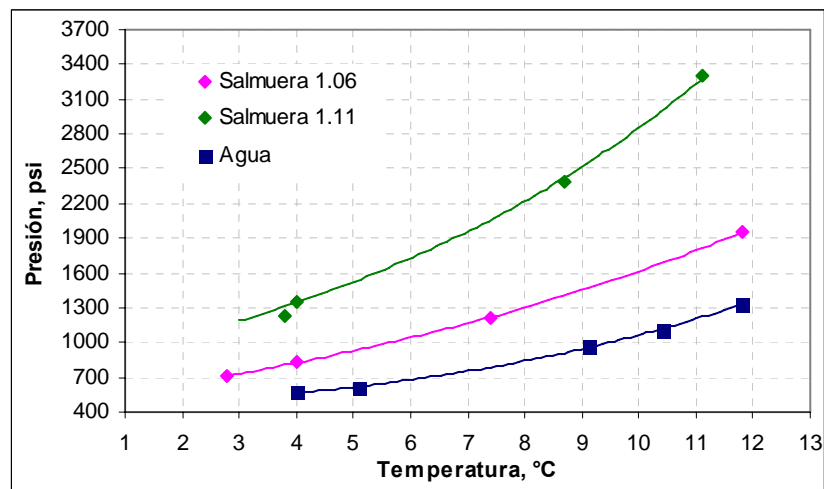


Fig. 3.2 Formación de hidratos para el sistema metano-salmueras NaCl /CaCl₂.

3.2.3 Sistema gas metano – salmuera NaCl/CaBr₂

Para determinar la composición la salmuera binaria compuesta por NaCl/CaBr₂ se utilizó la Fig. 1.7 del capítulo 1 que sugiere 30 %wt CaCl₂ + 12 %wt CaBr₂ con densidad de 1.45 g/cm³. Ésta salmuera tiene una temperatura de supresión del hidrato por efecto de las sales de 50 °C y 29 °C, cuando el sistema se encuentra a 1.6 y 11.6, respectivamente, tomando como referencia la formación de hidratos de agua bidestilada. Como puede observarse la curva de formación de hidratos de las salmueras 1.11 y 1.45 tienen diferente comportamiento, la salmuera 1.45 muestra una alta inhibición para temperaturas de entre 1 a 10 °C, para temperaturas mayores a 12 °C su efecto inhibidor es menor que la salmuera 1.11. Cuando la salmuera 1.11 de NaCl/CaCl₂ se somete a 12 °C la presión necesaria para formar hidratos será la misma que la necesaria e la salmuera de NaCl/CaBr₂.

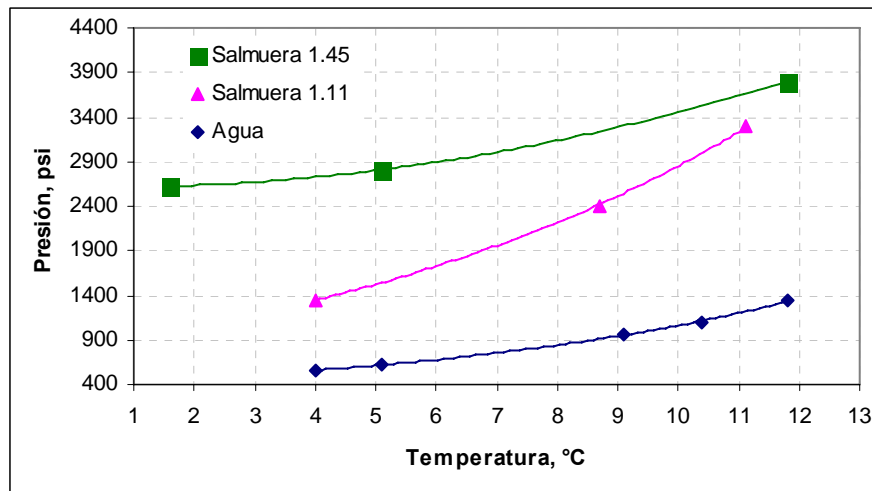


Fig. 3.3 Formación de hidratos de metano en una salmuera de NaCl/CaBr₂ = 1.45 gr/cm³.

Sistema	Formación		Supresión	
	Temperatura, (°C)	Presión, (Psi)	ΔT (°C)	ΔP (psi)
Agua	4	565	-	-
	5.1	615	-	-
	9.1	970	-	-
	10.4	1,100	-	-
	11.8	1,338	-	-
Metano- Salmuera 1.06	2.8	710	2.4	207
	4	825	3	269
	7.4	1,220	3.8	433
	11.8	1,950	4	612
Metano- Salmuera 1.11	3.8	1,230	5.7	768
	4	1,350	6.8	785
	8.7	2,395	7.9	1,483
	11.1	3,298	8	2,078
Metano-Salmuera 1.45	1.6	2,625	50	2,175
	5.1	2,810	44	2,188
	11.6	3,800	29	2,462

La tabla 3.1 Formación y supresión de hidratos de metano para los sistemas experimentados.

3.3 Validez de los resultados experimentales

Con el propósito de comparar los valores experimentales obtenidos en este trabajo con los obtenidos por Sanggono et al., 1991⁶ los cuales utilizaron agua con doble desionización, para determinar la curva de formación de hidratos de metano, se utilizaron la desviación porcentual promedio absoluta (AAD), la desviación porcentual

máxima (DMAX) y la desviación porcentual promedio (Bias), las cuales se definen como:

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{teo}}}{P_i^{\text{exp}}} \right|$$

$$DMAX = \text{Max} \left(100 \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{teo}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \right)$$

$$Bias = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{teo}}}{P_i^{\text{exp}}}$$

Donde P^{exp} y P^{teo} son las presiones experimentales y teóricas (resultados de Sanggono et al., 1991⁶), respectivamente. Los parámetros obtenidos AAD, DMAX, y Bias entre los resultados experimentales y los calculados se muestran a continuación:

Experimental		Sanggono et al.	AAD%	DMAX%	Bias%
T, (°C)	P, (psi)	P, (psi)			
4	565	564	0.00	0.24	0.00
5.1	615	626	0.02	1.80	-0.02
9.1	970	939	0.03	3.24	0.03
10.4	1,100	1,082	0.02	1.61	0.02
11.8	1,338	1,268	0.05	5.24	0.05
			2.43%		1.71%

Tabla 3.2. Desviación de los resultados.

Como puede observarse los valores obtenidos, AAD%, (AAD) y (DMAX) tienen valores máximos para 11.8°C. (DMAX) es de 5.24 %, la desviación porcentual promedio absoluta (AAD) es de 2.43 %, la cual es muy baja, finalmente se tiene una desviación porcentual promedio (Bias) de 1.71%, en general corresponden a valores muy similares, aun cuando en este trabajo se utilizó agua bidestilada para la ejecución de los experimentos.

3.4 Morfología y procesos de descomposición experimental

Con el propósito de ejemplificar visiblemente los experimentos se presentan las figuras 3.4 y 3.5 para las salmueras 1.06 y 1.45. obtenidas al exterior de la celda con una cámara de video *DBR CCD Camera Based PVT Measurement*, de alta resolución de color, equipada con un zoom lens y una extensión tubular de salida que actúa como un microscopio de larga distancia, tiene un campo de visión de 10 mm, la distancia de trabajo es de 1.39 m a 1.57 m y desplazamiento vertical de 0.2 m.

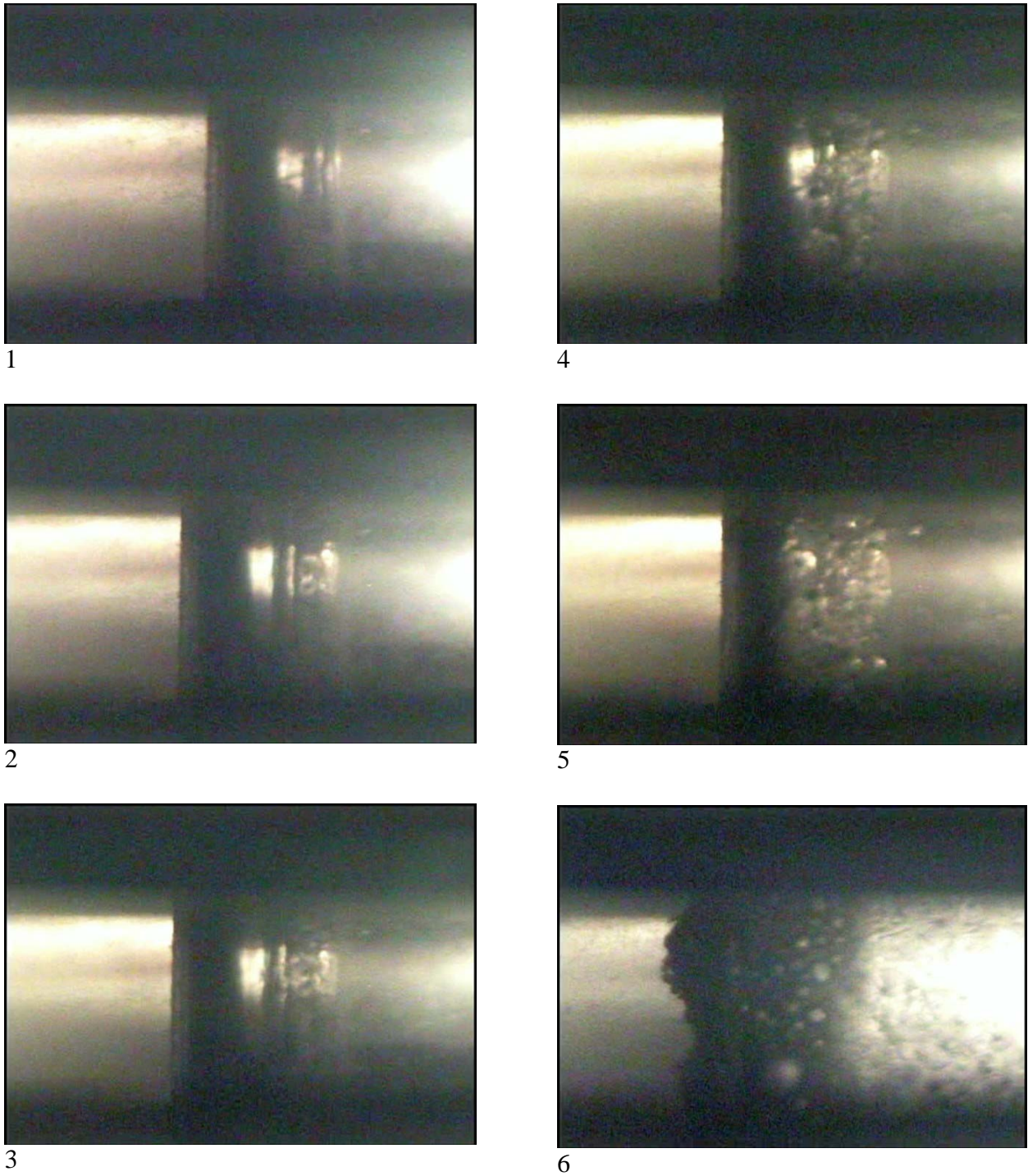
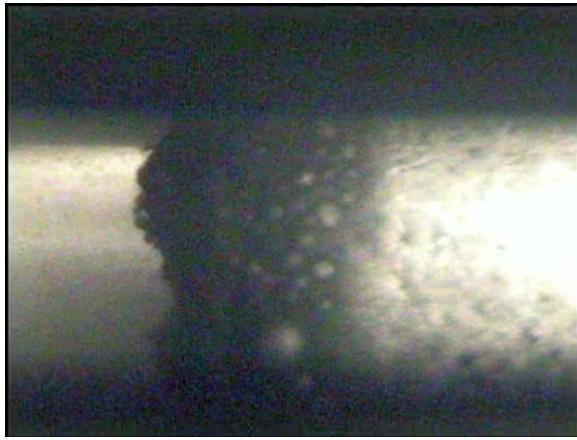
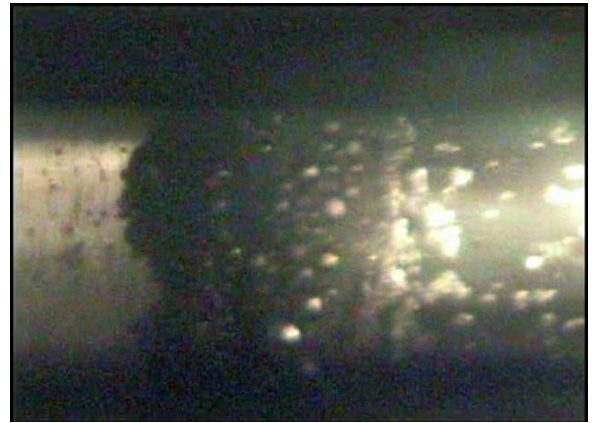


Fig. 3.4 Dinámica de formación de la cristalización de los hidratos de metano sobre la superficie del contacto salmuera 1.06 (6 %wt NaCl + 3 %wt CaCl₂) – gas metano, a diferentes condiciones de presión y temperatura. 1). P = 835 psi T = 4°C; 2). P = 850 psi, T = 4.1 °C; 3). P = 870, 4.2 °C; 4). P = 900 psi y T = 4.2; 5). P = 930 psi, T = 4.2 y 6). P = 1200 psi y T = 4.2 °C.



7



10



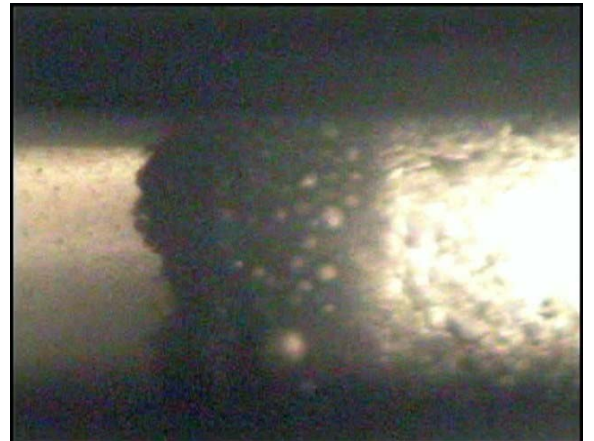
8



11



9



12

Fig. 3.5 Dinámica de formación del hidrato al aplicar 300 rpm cuando los cristales del hidratos del sistema salmuera 1.06 (6 %wt NaCl + 3 %wt CaCl₂)– gas metano se encuentran a una P = 1200 psi y T = 4.2 °C: 7). hidratos formados a condiciones estáticas, 8). Inicio de la agitación, 9). Fin de la agitación 3 segundos después, 10). 1 segundo después de suspender la agitación, 11). 3 segundos después de suspender la agitación y 12). 10 segundos después de suspender la agitación.

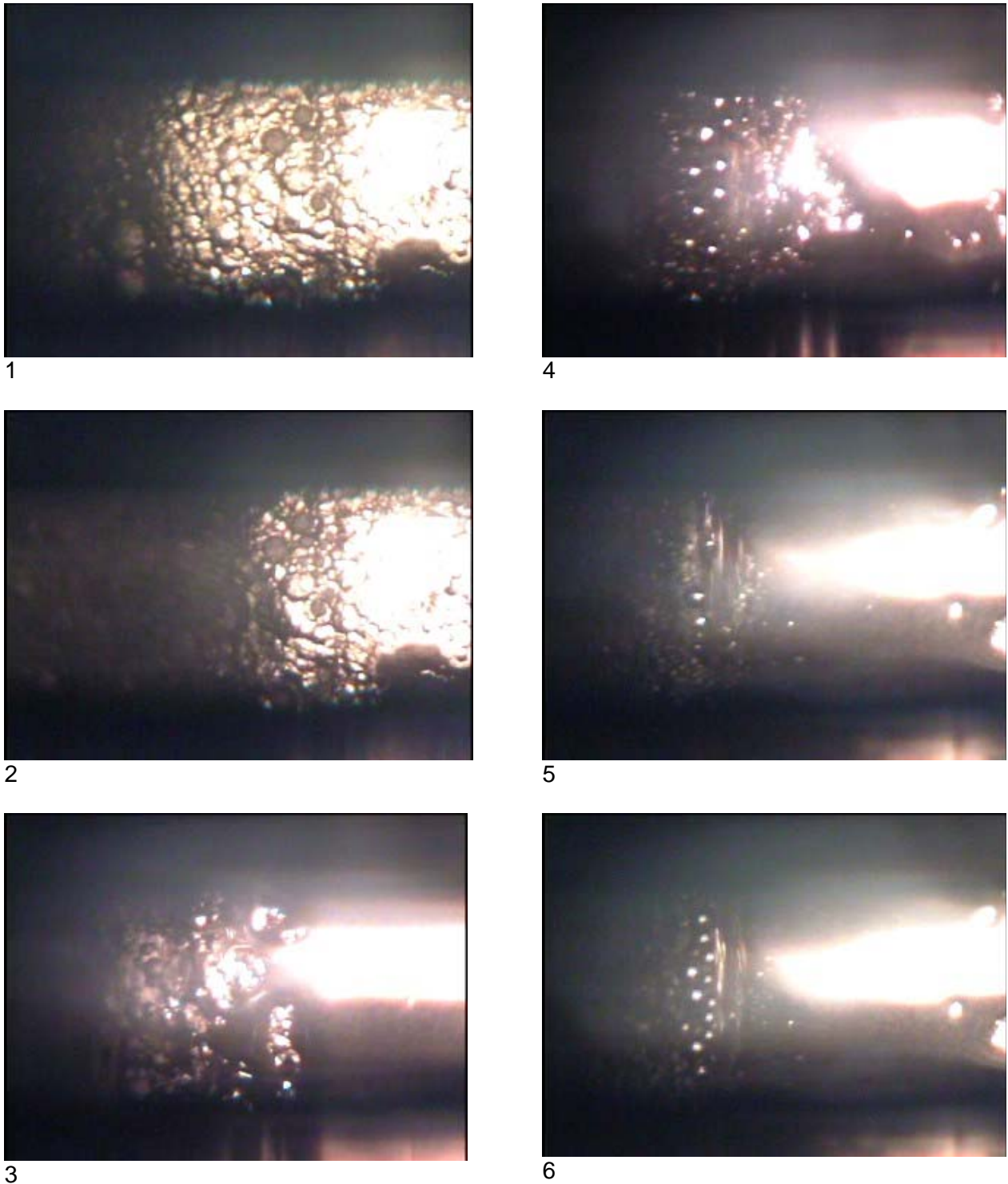


Fig. 3.6 Dinámica de descomposición de los cristales de hidratos de metano sobre la superficie del contacto salmuera 31 %wt NaCl + 11 %wt CaBr₂ – gas, a diferentes condiciones de presión y temperatura. Iniciando en P = 4500 psi T = 11.9°C; (punto 1) y terminando a P = 3800 psi, T = 11.6 °C (punto 6).

3.5 Presión y temperatura en el Golfo de México para los diferentes sistemas

La determinación de la densidad es de suma importancia para determinar los perfiles de presiones (y profundidad) contra temperatura para su obtención se utiliza el método de Kemp et al., 1987³⁴. El Apéndice B se muestra un ejemplo para la obtención de la densidad. Los resultados se sintetizan en la tabla 3.3 la cual muestra el comportamiento de la presión estática con respecto a la temperatura-profundidad, concentración de sal y tipo de sal:

Lecho marino		Agua			Salmuera 1.06			Salmuera 1.11			Salmuera 1.45		
Temperatura		Prof.	ρ_w	P	ρ	ΔP	P	ρ	ΔP	P	ρ	ΔP	P
°C	°F	ft	lpb	psi	lpg	psi	psi	lpg	psi	psi	lpg	Psi	psi
3.9	39.02	6,000	8.35	2,605.20	8.9110	463.372	2,776.74	9.4132	489.486	2,923.49	12.9778	674.846	3,956.09
3.9	39.02	5,000	8.35	2,171.00	8.9083	463.230	2,313.37	9.4001	488.805	2,434.01	12.9043	671.024	3,281.25
3.9	39.02	4,000	8.35	1,736.80	8.9055	185.234	1,850.14	9.3865	195.239	1,945.20	12.8085	266.417	2,610.22
4.0	39.20	3,600	8.35	1,563.12	8.9041	92.603	1,664.90	9.3808	97.5599	1,749.96	12.7616	132.721	2,343.81
4.3	39.74	3,400	8.35	1,476.28	8.9031	185.184	1,572.30	9.3770	195.042	1,652.40	12.7266	264.713	2,211.09
5.0	41.00	3,000	8.35	1,302.60	8.9012	277.716	1,387.12	9.3702	292.35	1,457.36	12.6763	395.501	1,946.37
6.3	43.34	2,400	8.35	1,042.08	8.8978	185.073	1,109.40	9.3589	194.664	1,165.01	12.5933	261.941	1,550.87
7.4	45.32	2,000	8.35	868.40	8.8959	92.517	924.33	9.3520	97.261	970.35	12.5336	130.349	1,288.93
7.9	46.22	1,800	8.35	781.56	8.8941	184.997	831.81	9.3469	194.416	873.09	12.5036	260.075	1,158.58
9.6	49.28	1,400	8.35	607.88	8.8908	184.928	646.81	9.3388	194.246	678.67	12.4373	258.696	898.51
12.0	53.60	1,000	8.35	434.20	8.8869	92.424	461.89	9.3265	96.996	484.42	12.3659	128.605	639.81
14.0	57.20	800	8.35	347.36	8.8840	138.591	369.46	9.3194	145.383	387.43	12.3258	192.282	511.21
17.0	62.60	500	8.35	217.10	8.8797	230.872	230.87	9.3094	242.045	242.05	12.2663	318.924	318.92
24.0	75.20	0	8.35	0.00	8.8716	0.000	0.00	9.2892	0	0.00	12.1494	0	0.00

Tabla 3.3 Determinación de la presión estática a diferentes temperaturas.

3.6 Determinación de la ventana de operación libre de hidratos

Las figuras 3.7 a 3.10 muestran el comportamiento de la presión con respecto a la temperatura, en el segundo eje y se coloca la profundidad correspondiente a la presión para la solución en particular. En estas gráficas se sobreponen la curva de formación de hidratos correspondiente a cada sistema, aclarando que esta curva corresponde únicamente a los ejes de temperatura y presión.

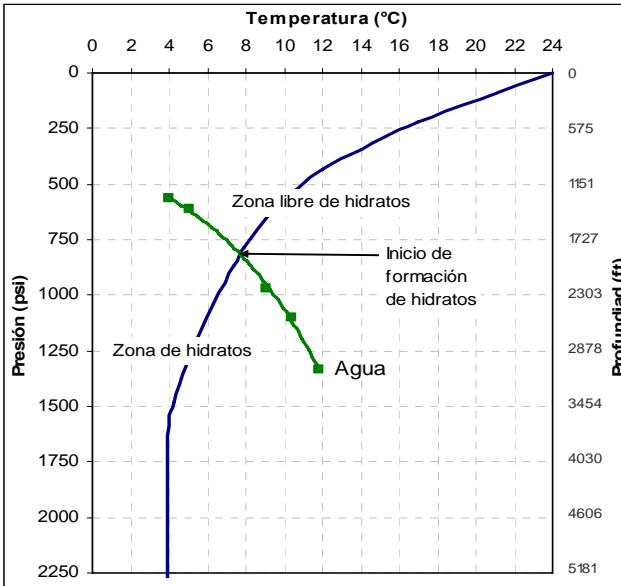


Fig. 3.7 Profundidad de formación de hidratos para el sistema metano-agua.

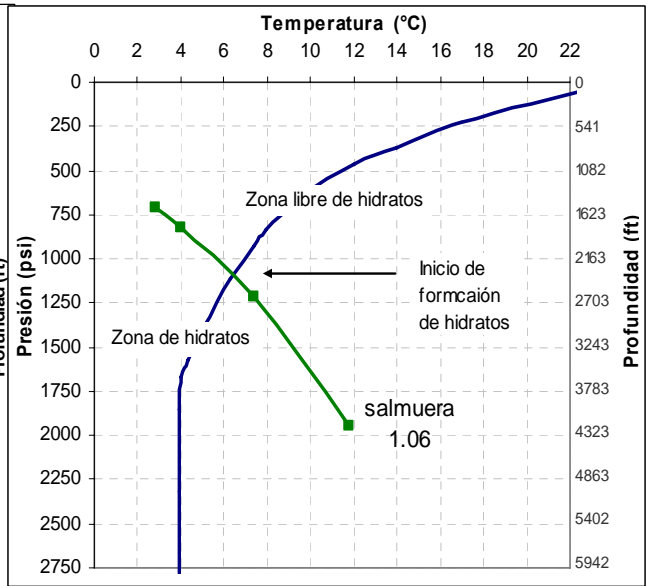


Fig. 3.8 Profundidad de formación de hidratos para el sistema metano-salmuera 1.06.

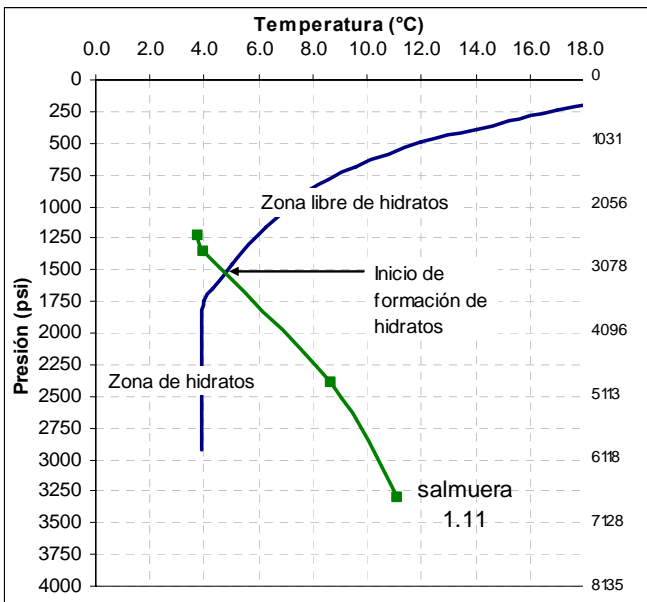


Fig. 3.9 Profundidad de formación de hidratos para el sistema metano-salmuera 1.11.

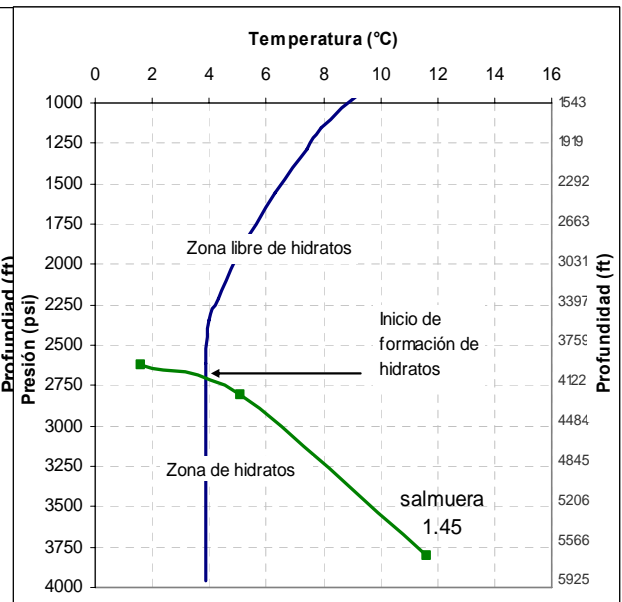


Fig. 3.10 Profundidad de formación de hidratos para el sistema metano-salmuera 1.45.

De la figura 3.7 se observa que si se utiliza un fluido de densidad 1 la formación de hidratos iniciará a una profundidad de 1,870 ft (570 m) a una temperatura de 7.5 °C y una presión estática de 820 psi. La figura 3.8 corresponde a la salmuera 1.06 el inicio de formación de hidratos surgirá a una profundidad de 2,360 ft (719 m) a una temperatura de 6.2°C y una presión de 1,090 psi. En el caso de la salmuera 1.11 los hidratos surgirán a una profundidad de 3,078 ft (938 m) y temperatura de 4.4 °C a una presión de 1,500 psi, como se muestra en la figura 3.9. Finalmente para la salmuera 1.45, Fig. 3.10 los hidratos se presentaran a una profundidad de 4,000 ft (1,220 m), 4 °C y una presión de 2,700 psi.

3.7 Consideraciones generales

A continuación se resume un proceso generalizado para la identificación de la zona de formación de hidratos durante las actividades de perforación y terminación de pozos, el cual involucra las siguientes actividades:

- Conocer los perfiles de temperaturas y presión normal en el pozo a condiciones de flujo y estáticas. Éstos pueden ser obtenidos mediante programas comerciales. El peor caso que se considerará es generalmente un largo tiempo de cierre con el líquido que se enfría a temperatura del lecho marino.
- Estimar la composición del gas de la formación. Considerar la composición del gas de pozo compensados; si no existen datos disponibles, asumir un alto contenido de propano, con un 90% de metano, 7% de etano, 3% de propano, Sloan, 2000.⁴¹ La formación de hidratos está fuertemente influenciada por la concentración de propano.

- Considerar las presiones anormales, por ejemplo durante un brote de gas. En el peor caso este puede asumirse que el brote de gas se desplaza en toda la columna de lodos y que el pozo experimenta la presión completa del yacimiento a la superficie. La posición de mayor peligro es en el lecho marino (menor temperatura), Lachet y Béhar, 2000⁴², Ebeltoft et al., 2001⁴³ y Roger, 1990.⁴⁴
- Conocer la composición del agua de la formación. La sal proporciona un efecto adicional de inhibición. Para estar en un estado seguro considerar que el agua no contiene electrolitos “agua fresca”. Sloan, 2000⁴¹.
- Construir la curva temperatura contra profundidad de formación de hidratos del fluido que interactuará con el gas; Figs 3.1, 3.2 y 3.3, por ejemplo.
- En los perfiles de temperaturas y presiones normales a condiciones de flujo y estáticas sobreponer las curvas de formación de hidratos.
- Identificar las zonas de formación de hidratos el punto superior donde se intersecan las curvas corresponde a la profundidad formación. De igual forma también existe el punto de mayor profundidad (por debajo del lecho marino) donde se formarán los hidratos y corresponde de igual forma donde se intersecan. Los dos puntos es importante conocerlos, de esta forma tomar las medidas de prevención contra la formación de hidratos, utilizando algún métodos de inyección de fluidos inhibidores, calentamiento o aislamiento de tubería. Por ejemplo, el punto de inicio de formación de hidratos que se encuentra por abajo del lecho marino puede ser un criterio más para la colocación de la válvula DVS (válvula de aislamiento entre la superficie y el yacimiento) y un punto de inyección de inhibidor. Para la zona ubicada por arriba del lecho marino instalar un punto de inyección en el lecho marino.

3.8 Aplicación del estudio de la formación de hidratos

Se considera una prueba de producción publicado por Davalath y Baker, 1995⁴⁵ de un pozo exploratorio en 2,100 ft (640 m) de tirante de agua en el Golfo de México en el año

de 1991. La Fig. 3.11 y Fig. 3.12 muestran perfiles de temperaturas contra profundidad. La primera corresponde a un pozo produciendo durante 78 hora (apertura de pozo) posteriormente en la segunda inicia el cierre del pozo. Se sobrepone la curva de agua experimental (fig. 3.1) “agua fresca”. Observando las figuras se identifica la zona de formación de hidratos. Un punto por abajo del lecho marino y otro sobre el lecho marino. Se observa que los hidratos se formarán en una zona acotada por 200 m aprox. por abajo del lecho marino y 450 aprox. por arriba del lecho marino. Los puntos de inyección se colocarán 200 m por abajo del lecho marino como mínimo y otro punto sobre el lecho marino.

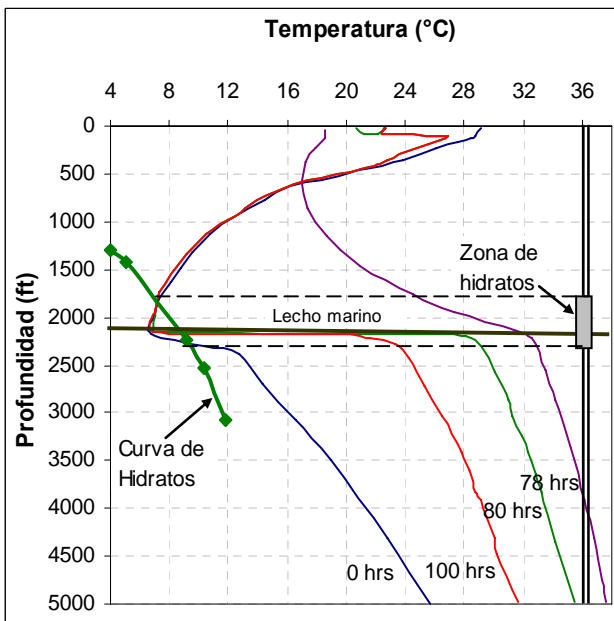


Fig. 3.11 Temperaturas dentro de la tubería de producción durante la apertura del pozo durante una prueba de producción.

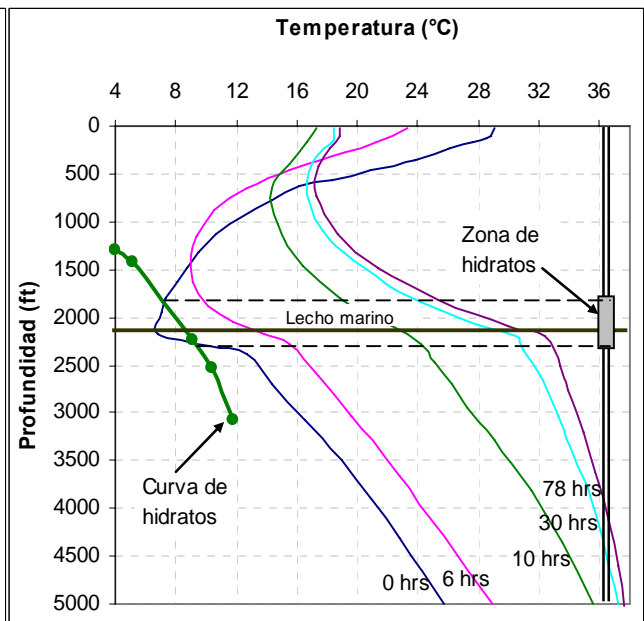


Fig. 3.12 Temperaturas dentro de la tubería de producción durante el cierre del pozo durante una prueba de producción.

El apéndice A muestra condiciones de prueba para el sistema metano-salmuera 1.45. la temperatura experimental fue de 1.6 °C, como puede observarse la variación fue de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, los tiempos de muestreo fueron cada 0.1 minutos. Se aplicó una depresurización

usando un gasto de bombeo de $10 \text{ cm}^3/\text{hr}$ indicando cambios en la tasa de depresurización la cual disminuye conforme los hidratos se desintegran. En este ejemplo la tasa de depresurización inicial fue de 64 psi/min y de 23 psi/min aproximadamente cuando no existían hidratos.

Para las corridas experimentales de los cuatro sistemas se seleccionaron presiones y temperaturas similares a las encontradas en las operaciones de perforación/terminación de pozos en aguas profundas. Las temperaturas ensayadas se seleccionaron tomando como base los perfiles mostrados por Barker y Gomez, 1989³¹, Sloan, 2000⁴¹, Hege et al., 2001⁴³. La Fig. 1.8 del capítulo 1 muestra un perfil de temperaturas contra profundidad promedio para el Golfo de México donde a 457 m de profundidad se tienen temperaturas de $9 \text{ }^\circ\text{C}$ y mientras que a 900 m se tiene $4.5 \text{ }^\circ\text{C}$, después de los $1,000 \text{ m}$ la temperatura es de $3.9 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

Los factores que ayudan a la formación de hidratos tales como cambios repentinos de velocidad de agitación y de presión propuestos por Makagon, 1997¹² fueron diseñados y comprobados en éstos experimentos. Estos cambios de flujo laminar a turbulento, y de presión se encuentran en el bajado de TP, TR, herramientas de toma de registros; disparos, cambio de fluido, limpieza de pozo o durante la misma perforación. El flujo turbulento se realizó utilizando un agitador tipo propela con una velocidad de 400 rpm .

Con estas premisas y observando las figuras 3.7 a 3.10, es posible identificar la zona de operación segura de operación libre de hidratos la cual esta acotada por la curva de formación de hidratos y el gradiente de presión. Reescribiendo, sí se perfora/termina un pozo sin inhibidor de hidratos en un tirante de agua de 550 m aproximadamente y si existe presencia de gas se formarán hidratos de gas en los equipos ubicados sobre el lecho marino. Mientras que si el fluido contiene $6 \text{ \%wt NaCl} + 3 \text{ \%wt CaCl}_2$ a 700 m ocurrirá el mismo efecto; finalmente, si contiene $6 \text{ \%wt NaCl} + 10 \text{ \%wt CaCl}_2$ será a 900 m y si contiene $31 \text{ \%wt NaCl} + 11 \text{ \%wt CaBr}_2$ ocurrirá a $1,220 \text{ m}$.

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- La formación inicial del hidrato ocurre en la interfase gas-líquido. Cuando el gas está inmiscible en el volumen líquido ocurre también el crecimiento de los cristales.
- Es importante conocer las propiedades químicas de las formaciones e identificar los promotores de hidratos, para tomar medidas preventivas.
- Todo tipo de estudio de formación de hidratos requiere el conocimiento de los perfiles de temperaturas y presiones tanto a condiciones estáticas y como de operación; además de las curvas de formación de hidratos.
- La composición de las sales es fundamental en la formación de hidratos. La salmuera 1.06 es la que ofrece menor inhibición, mientras que la salmuera 1.45 ofrece la mayor.
- Para pozos perforados/terminados en tirantes de agua mayores a 550 m bajo las condiciones de experimentación se deberá aplicar algún tipo de inhibidor de hidratos.
- Las salmueras de NaCl ofrecen una mayor inhibición comparada con las de CaCl₂, pero este último es más soluble por lo que puede alcanzar los mismos efectos.
- La metodología es válida para cualquier composición del gas, pero las curvas experimentales de formación del hidrato obtenidas en este trabajo son válidas únicamente cuando se trate de gas metano en 99%+ de pureza.

Recomendaciones

- La planeación de un proyecto de perforación y terminación de pozos en aguas profundas debe involucrar un estudio de formación de hidratos.
- Los modelos teóricos de predicción de las condiciones de formación de hidratos son estimaciones, cuyos resultados deben ser corroborados experimentalmente para el sistema de fluidos a utilizar en el caso real así como las propiedades físicas y químicas de las formaciones.
- La metodología propuesta es aplicable a sistemas claros (salmueras) y no claros (lodos). Durante las corridas experimentales en fluidos claros es posible auxiliarse de la ventana de la celda de muestreo donde es posible ver el inicio de la formación de hidratos (sólo una estimación visual), pero el resultado corresponderá al obtenido en las gráficas de compresibilidad contra presión. Cuando se trate de fluidos no claros (lodos) experimentar con el filtrado utilizando el mismo procedimiento.
- Aún cuando los ensayos se hayan realizado con gas metano 99%+ de pureza, la metodología es aplicable a gases naturales. Los cuales están compuestos por grandes cantidades de metano (superiores al 90 % en la mayoría de los casos), es importante realizar un estudio composicional en el cromatógrafo de gas.

Capítulo 5

Apéndices

Apéndice A

Corrida del ensayo experimental para el sistema metano-salmuera 1.45 y procesamiento de datos

DBR Solid Detection System

PRESSURE EXPERIMENT

Initial Pressure: 3967 (psi)

Final Pressure: 2004 (psi)

Flow Rate: 10.0 (cc/hr)

Start Time: Tue Aug 15 16:29:29 2006

t (min)	T (°C)	V* (cc)	V (cc)	P (psi)	P' (psi)	C (1/psi)	t (min)	T (°C)	V* (cc)	V (cc)	P (psi)	P' (psi)	C (1/psi)
0	1.6	0	60	3967	3908.3	4.67E-05	28.01	1.6	-4.6	64.63	2676	2642.85	7.60E-05
0.1	1.7	-0	60.02	3963			28.11	1.6	-4.6	64.64	2670		
0.2	1.6	-0	60.04	3957			28.21	1.6	-4.7	64.66	2666		
0.3	1.6	-0.1	60.05	3949			28.31	1.7	-4.7	64.68	2666		
0.4	1.7	-0.1	60.07	3940			28.41	1.7	-4.7	64.69	2663		
0.5	1.6	-0.1	60.09	3934			28.51	1.6	-4.7	64.71	2656		
0.6	1.7	-0.1	60.1	3929			28.61	1.7	-4.7	64.73	2656		
0.7	1.7	-0.1	60.12	3922			28.71	1.6	-4.7	64.74	2650		
0.8	1.6	-0.1	60.13	3919			28.81	1.6	-4.8	64.76	2647		
0.9	1.6	-0.2	60.15	3911			28.91	1.6	-4.8	64.77	2644		
1	1.6	-0.2	60.17	3903			29.01	1.6	-4.8	64.79	2640		
1.1	1.6	-0.2	60.18	3899			29.11	1.6	-4.8	64.81	2639		
1.2	1.6	-0.2	60.2	3894			29.21	1.7	-4.8	64.82	2633		
1.3	1.6	-0.2	60.22	3885			29.31	1.6	-4.8	64.84	2630		
1.4	1.6	-0.2	60.23	3882			29.41	1.8	-4.9	64.86	2630		
1.5	1.6	-0.3	60.25	3876			29.51	1.7	-4.9	64.87	2624		
1.6	1.6	-0.3	60.27	3867			29.61	1.6	-4.9	64.89	2622		
1.7	1.7	-0.3	60.28	3860			29.71	1.7	-4.9	64.91	2618		
1.8	1.7	-0.3	60.3	3856			29.81	1.6	-4.9	64.92	2614		
1.9	1.7	-0.3	60.32	3853			29.91	1.6	-4.9	64.94	2613		
2	1.7	-0.3	60.33	3847	3789.5	4.64E-05	30.01	1.6	-5	64.96	2607	2578.15	7.93E-05
2.1	1.6	-0.4	60.35	3839			30.11	1.6	-5	64.97	2607		
2.2	1.6	-0.4	60.37	3832			30.21	1.7	-5	64.99	2600		
2.3	1.6	-0.4	60.38	3829			30.31	1.6	-5	65.01	2597		
2.4	1.6	-0.4	60.4	3823			30.41	1.7	-5	65.02	2598		
2.5	1.6	-0.4	60.42	3816			30.51	1.7	-5	65.04	2590		
2.6	1.7	-0.4	60.43	3807			30.61	1.6	-5.1	65.06	2592		
2.7	1.6	-0.5	60.45	3803			30.71	1.6	-5.1	65.07	2586		
2.8	1.6	-0.5	60.47	3800			30.81	1.6	-5.1	65.09	2581		
2.9	1.6	-0.5	60.48	3793			30.91	1.6	-5.1	65.1	2582		
3	1.7	-0.5	60.5	3784			31.01	1.6	-5.1	65.12	2575		
3.1	1.6	-0.5	60.51	3778			31.11	1.6	-5.1	65.14	2575		
3.2	1.7	-0.5	60.53	3774			31.21	1.6	-5.2	65.15	2569		
3.3	1.7	-0.6	60.55	3770			31.31	1.6	-5.2	65.17	2567		
3.4	1.6	-0.6	60.56	3762			31.41	1.6	-5.2	65.19	2565		
3.5	1.6	-0.6	60.58	3756			31.51	1.6	-5.2	65.2	2560		
3.6	1.7	-0.6	60.6	3753			31.61	1.6	-5.2	65.22	2559		
3.7	1.6	-0.6	60.61	3749			31.71	1.6	-5.2	65.24	2553		
3.8	1.6	-0.6	60.63	3742			31.81	1.6	-5.3	65.25	2553		
3.9	1.6	-0.7	60.65	3733			31.91	1.6	-5.3	65.27	2547		
4	1.6	-0.7	60.66	3727	3676.05	5.01E-05	32.01	1.6	-5.3	65.29	2547	2516.2	8.31E-05
4.1	1.7	-0.7	60.68	3722			32.11	1.6	-5.3	65.3	2542		
4.2	1.6	-0.7	60.7	3719			32.21	1.6	-5.3	65.32	2537		
4.3	1.7	-0.7	60.71	3712			32.31	1.7	-5.3	65.34	2534		
4.4	1.6	-0.7	60.73	3705			32.41	1.6	-5.4	65.35	2532		
4.5	1.6	-0.8	60.75	3699			32.51	1.6	-5.4	65.37	2530		
4.6	1.6	-0.8	60.76	3694			32.61	1.6	-5.4	65.39	2526		
4.7	1.7	-0.8	60.78	3691			32.71	1.7	-5.4	65.4	2521		

4.8	1.7	-0.8	60.8	3686			32.81	1.6	-5.4	65.42	2523		
4.9	1.7	-0.8	60.81	3678			32.91	1.6	-5.4	65.44	2516		
5	1.7	-0.8	60.83	3671			33.01	1.7	-5.5	65.45	2517		
5.1	1.6	-0.8	60.84	3670			33.11	1.7	-5.5	65.47	2510		
5.2	1.6	-0.9	60.86	3663			33.21	1.6	-5.5	65.48	2508		
5.3	1.6	-0.9	60.88	3654			33.31	1.7	-5.5	65.5	2505		
5.4	1.6	-0.9	60.89	3652			33.41	1.7	-5.5	65.52	2505		
5.5	1.6	-0.9	60.91	3648			33.51	1.7	-5.5	65.53	2498		
5.6	1.6	-0.9	60.93	3643			33.61	1.7	-5.6	65.55	2499		
5.7	1.6	-0.9	60.94	3636			33.71	1.6	-5.6	65.57	2494		
5.8	1.6	-1	60.96	3629			33.81	1.7	-5.6	65.58	2490		
5.9	1.6	-1	60.98	3622			33.91	1.8	-5.6	65.6	2490		
6	1.6	-1	60.99	3618	3569.3	5.39E-05	34.01	1.7	-5.6	65.62	2484	2457	9.06E-05
6.1	1.7	-1	61.01	3615			34.11	1.7	-5.6	65.63	2480		
6.2	1.6	-1	61.03	3608			34.21	1.6	-5.7	65.65	2478		
6.3	1.6	-1	61.04	3602			34.31	1.7	-5.7	65.67	2474		
6.4	1.6	-1.1	61.06	3600			34.41	1.7	-5.7	65.68	2473		
6.5	1.7	-1.1	61.08	3593			34.51	1.7	-5.7	65.7	2472		
6.6	1.6	-1.1	61.09	3585			34.61	1.7	-5.7	65.72	2466		
6.7	1.6	-1.1	61.11	3581			34.71	1.6	-5.7	65.73	2462		
6.8	1.6	-1.1	61.13	3578			34.81	1.7	-5.8	65.75	2463		
6.9	1.7	-1.1	61.14	3573			34.91	1.7	-5.8	65.76	2457		
7	1.6	-1.2	61.16	3566			35.01	1.6	-5.8	65.78	2457		
7.1	1.6	-1.2	61.17	3561			35.11	1.7	-5.8	65.8	2451		
7.2	1.6	-1.2	61.19	3555			35.21	1.6	-5.8	65.81	2452		
7.3	1.7	-1.2	61.21	3549			35.31	1.8	-5.8	65.83	2447		
7.4	1.6	-1.2	61.22	3545			35.41	1.6	-5.9	65.85	2444		
7.5	1.6	-1.2	61.24	3541			35.51	1.7	-5.9	65.86	2443		
7.6	1.7	-1.3	61.26	3536			35.61	1.7	-5.9	65.88	2436		
7.7	1.7	-1.3	61.27	3532			35.71	1.8	-5.9	65.9	2438		
7.8	1.7	-1.3	61.29	3527			35.81	1.6	-5.9	65.91	2431		
7.9	1.6	-1.3	61.31	3521			35.91	1.6	-5.9	65.93	2432		
8	1.6	-1.3	61.32	3514	3465.4	5.31E-05	36.01	1.7	-6	65.95	2428	2400.5	8.37E-05
8.1	1.6	-1.3	61.34	3507			36.11	1.7	-6	65.96	2424		
8.2	1.6	-1.4	61.36	3502			36.21	1.6	-6	65.98	2419		
8.3	1.6	-1.4	61.37	3501			36.31	1.6	-6	66	2421		
8.4	1.7	-1.4	61.39	3495			36.41	1.7	-6	66.01	2415		
8.5	1.6	-1.4	61.41	3487			36.51	1.7	-6	66.03	2413		
8.6	1.6	-1.4	61.42	3481			36.61	1.6	-6	66.04	2409		
8.7	1.6	-1.4	61.44	3476			36.71	1.6	-6.1	66.06	2405		
8.8	1.6	-1.5	61.46	3473			36.81	1.6	-6.1	66.08	2405		
8.9	1.7	-1.5	61.47	3471			36.91	1.6	-6.1	66.1	2404		
9	1.5	-1.5	61.49	3463			37.01	1.7	-6.1	66.11	2399		
9.1	1.6	-1.5	61.51	3456			37.11	1.6	-6.1	66.13	2399		
9.2	1.7	-1.5	61.52	3452			37.21	1.6	-6.1	66.14	2392		
9.3	1.6	-1.5	61.54	3450			37.31	1.8	-6.2	66.16	2393		
9.4	1.8	-1.6	61.55	3442			37.41	1.8	-6.2	66.18	2388		
9.5	1.6	-1.6	61.57	3436			37.51	1.7	-6.2	66.19	2384		
9.6	1.7	-1.6	61.59	3433			37.61	1.6	-6.2	66.21	2385		
9.7	1.6	-1.6	61.6	3430			37.71	1.7	-6.2	66.23	2378		
9.8	1.7	-1.6	61.62	3423			37.81	1.7	-6.2	66.24	2377		
9.9	1.8	-1.6	61.64	3416			37.91	1.7	-6.3	66.26	2372		
10	1.6	-1.7	61.65	3412	3367.2	5.63E-05	38.01	1.6	-6.3	66.28	2372	2346.4	9.52E-05
10	1.5	-1.7	61.67	3409			38.11	1.6	-6.3	66.29	2370		
10	1.6	-1.7	61.69	3406			38.21	1.6	-6.3	66.31	2364		
10	1.6	-1.7	61.7	3397			38.31	1.7	-6.3	66.33	2365		
10	1.6	-1.7	61.72	3392			38.41	1.6	-6.3	66.34	2359		
11	1.7	-1.7	61.74	3390			38.51	1.7	-6.4	66.36	2360		
11	1.7	-1.8	61.75	3385			38.61	1.6	-6.4	66.38	2354		
11	1.7	-1.8	61.77	3377			38.71	1.6	-6.4	66.39	2352		
11	1.6	-1.8	61.79	3375			38.81	1.6	-6.4	66.41	2352		
11	1.8	-1.8	61.8	3369			38.91	1.6	-6.4	66.43	2347		
11	1.7	-1.8	61.82	3363			39.01	1.6	-6.4	66.44	2347		
11	1.6	-1.8	61.84	3362			39.11	1.6	-6.5	66.46	2341		
11	1.7	-1.9	61.85	3354			39.21	1.7	-6.5	66.47	2339		
11	1.6	-1.9	61.87	3353			39.31	1.6	-6.5	66.49	2339		
11	1.7	-1.9	61.88	3343			39.41	1.6	-6.5	66.51	2335		
12	1.7	-1.9	61.9	3343			39.51	1.6	-6.5	66.52	2329		
12	1.6	-1.9	61.92	3334			39.61	1.7	-6.5	66.54	2328		
12	1.6	-1.9	61.93	3333			39.71	1.7	-6.6	66.56	2328		

12	1.6	-1.9	61.94	3327			39.81	1.6	-6.6	66.57	2324		
12	1.7	-2	61.97	3320			39.91	1.8	-6.6	66.59	2323		
12	1.7	-2	61.98	3318	3272.95	5.72E-05	40.01	1.7	-6.6	66.61	2317	2293.85	9.48E-05
12	1.6	-2	62	3310			40.11	1.7	-6.6	66.62	2314		
12	1.6	-2	62.02	3310			40.21	1.7	-6.6	66.64	2315		
12	1.6	-2	62.03	3304			40.31	1.7	-6.7	66.66	2311		
12	1.6	-2.1	62.05	3299			40.41						

Capítulo 6

Bibliografía

1. Mike Gaterns, MGCV Energy Inc. "Alberta's coalbed methane activity expands rapidly," Oil & Gas Journal, Drilling & Production. Dec. 13, 2004.
2. Makagon Y.F., S.A. Holditch Texas A&M University College Station, BP America Inc. "Russian field illustrates gas-hydrate production," Oil & Gas Journal, Drilling & Production. Feb. 7, 2005.
3. Hideaki Takahashi, Japan Petroleum Exploration Co. Ltd; Yoshihiro Tsuji, Japan Oil, Gas and Metals National Corp." Japan explores for hydrates in the Nankai Trough. Oil & Gas Journal, Drilling & Production, Sep. 5, 2005.
4. Irina Alexandrova "Study downgrades gas hydrates potential for northern Gulf of México. Oil & Gas Journal, Drilling & Production, Apr. 25, 2005.
5. Dholabhai P.D., Englezos P., Kalogerakis N. and Bishnoi. "Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation in Aqueous Mixed Electrolyte Solutions", The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 69, June, 1991.
6. Sanggono A., Robert J.F., Dendy Sloan, Jr., Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures, J. Chem.Eng.Data, 36, 68-71, 1991.
7. Pakulski M., Qu Q. and Percy, SPE, BJ Services Co. "Gulf of México Deepwater Well Completion With Hydrate Inhibitors", SPE 92971. 2005.
8. Makagon, Y.F. "Hydrates of Natural Gases", PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1981.
9. Ripmeester, J.A. et al. "Molecular Perspectives on Structure and Dynamics in Clathrate hydrate", International Conference on Natural Gas Hydrate, New York. 1993.
10. Hight, M.A., Texaco inc. "State of the Survey on Hydrate Formation", SPE 28507. Septiembre, 1994.
11. Sloan E.D. Jr., "Clathrate Hydrates of Natural Gas", Marcel Dekker Inc. New York 1990.
12. Van der Waals, J.H. and Platteeuw, J.C., "Clathrate Solutions", Advances in Chemical Physics, Vol. 2. Edited by I. Prigogine, Interscience Publi, a Division of John Wiley & Sons, New York, 1959.
13. Yuri F. Makagon. "Hydrates of Hydrocarbons", Penn Well Books, Tulsa, Oklahoma, 1997.

- 14 Bishnoi, P.R., Natarajan V. and Kalogerakis N. "A Unified Description of the Kinetics of Hydrate Nucleation, Growth, and Decomposition". Department of Chemical and Petroleum Engineering University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada T2N 1N4. 1994.
- 15 Kvamme B., "Initiation and Growth of Hydrate", Proceeding of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, May. 2002.
- 16 Marit Mort, Formation rate of natural gas hydrate. Reactor experiments and models. Tesis doctoral. 2002.
- 17 Natarajan, V. "Thermodynamics and Nucleation Kinetics of Gas Hydrates. Ph D. Dissertation. Department of Chemical and Petroleum Engineering. University of Calgary, Calgary, Canada.
- 18 Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D. and Bishoi. "Kinetics of Gas Hydrate Formation From Mixtures of Methane and Ethane", Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 11, pp. 2659-2666, 1987.
- 19 Kim H.C., Bishnoi P.R., Heidemann R.A. and Risvi S.S.H., "Kinetics of Methane Hydrate Decomposition", Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 7, pp 1645-1653, 1987.
- 20 Ouar H. et al.: "The Formation of Natural Gas Hydrates in Water – Based Drilling Fluids," IChemE. January 70, Parte A. 1992.
- 21 Englezos P. y Bishnoi P. Experimental study on the equilibrium ethane hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1655-1659. 1991.
- 22 Ostergaard K.K., Tohidi B., Danesh, and Todd A.C., "Gas Hydrates and Offshore Drilling Predicting the Hydrate Free Zone", Annals New York Academy of Sciences. 1994.
- 23 Baroid Drilling Fluid, FDB "Fluidos de reparación y terminación", México, Agosto 1992.
- 24 Downs, "Formate Brines: Novel Drilling and Termination Fluids for Fluids for Demending Environments". SPE 25177, March 1993.

- 25 Ojvind Svendsen, Toften J.K., Marshall D.S. and Hermansson C.L., "Use of a Novel Drill-in Fluid Based on Postassium Formate Brine on the First Open Hole Completion in Gullfakss Field". SPE 29409. Febrero 1996.
- 26 Mark S.Ramsey and Jon A. Shipp, "Formate Brines: New Fluids For Drilling and Terminations. Petroleum Engineer International. January 1996.
- 27 Clark and Hubbard J.T., "Technique for Thermodynamic Cristallization Temperature of Brine Fluids". SPE 11674, March 1983.
- 28 Gary Poole, "Clear Water Brines Minimize Formation Damage", Oil & Gas Journal, July 1981.
- 29 Synergy Fluids, "Como Incrementar la Producción de un Campo, Empleando Salmueras Durante la Perforación y/o Terminación de los Pozos", México.
- 30 Zamora M.; Broussard P.N. and Stephens M.P. "The Top 10 Mud-Related Concerns in Deepwater Drilling Operations," SPE 59019. Feb, 2000.
- 31 Barker J.W., and Gomez R.K. "Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations", Journal of Petroleum Technology, March 1989.
- 32 Bourgoyne Jr. Adam T., Chenevert Martin E., Millheim Keith and Young Jr. F.S. "Applied Drilling Engineering. SPE Texbook Serie, Vol. 2.
- 33 Thomas D.C. and Gordon. "Modeling for Brines as a Function of Temperature and Pressure", SPE 1986.
- 34 Kemp N.P and Thomas D.C. "Density Modeling for Pure and Mixed-Salt Brines as a Function of Composition, Temperature, and Pressure. SPE/IADC 16079 1987.
- 35 Lai D.T., Dzialowski A.K., and M-I Drilling Fluids Co. "Investigation of Natural Gas Hydrates In Various Drilling Fluids", SPE/IADC 18637, 1989.
- 36 Arthur H. Hale and Ashok K.R. Dewan, Shell Development Co. Inhibition of gas hydrates in deepwater drilling. SPE Drilling Engineering, June. 1990.
- 37 Grigg R.B. and Lynes G.L. "Oil-Based Drilling Mud as Gas-Hydrates Inhibitor", SPE Drilling Engineering, March 1992.
- 38 Kotkoskie T.S., Al-Ubaldi Basil, Wildeman T.R. and Sloan Jr. "Inhibition of Gas Hydrates in Water-Based Drilling Muds", SPE Drilling Engineering, June 1992.
- 39 Peavy M.A. and Cayias J.L., Oryx Energy Co. "Hydrate Formation/Inhibition During Deepwater Subsea Completion Operations. SPE 28477. 1994.

- 40 Youshif M and Young D. A simple correlation to predict the hydrate point suppression in drilling fluids. SPE 25705.1993.
- 41 Dendy Sloan Jr, "Hydrate Engineering", J. Ben Bloys, Richardson, Texas, 2000.
- 42 Lachet V. and Béhar E. "Industrial Perspective on Natural Gas Hydrates", Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFT, Vol. 55 (2000), No. 6, pp, 61-616.
- 43 Ebeltoft Hege, Yousif Majeed and Scergård Eirik, "Hydrate Control During Deepwater Drilling: Overview and New Drilling-Fluids Formulations", SPE Drilling & Completion, March 2001.
- 44 Bleier Roger, "Selecting a Drilling Fluid", JPT, July 1990.
- 45 Davalath J. and Barker J.W. "Hydrate Inhibition Design for Deepwater Completions", SPE Drilling and Completion, June 1995.