



---

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**“SIMULADOR NUMÉRICO PARA ASEGURAMIENTO DE  
FLUJO EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE GAS  
NATURAL EN AGUAS PROFUNDAS”**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO PETROLERO**

P R E S E N T A

**FIDEL ISRAEL LÓPEZ GÓMEZ**

DIRECTOR:

**DR. NÉSTOR MARTÍNEZ ROMERO**



MÉXICO, D.F.

MAYO, 2014



---

## Contenido

|   |     |
|---|-----|
| Resumen .....   | V   |
| Abstract.....   | VI  |
| Introducción .....  | VII |
| 1 Gas natural .....   | 1   |
| 1.1 Definición de gas natural .....   | 1   |
| 1.2 Origen del gas natural .....  | 2   |
| 1.3 Breve historia del gas natural .....  | 3   |
| 1.4 Clasificación del gas natural.....  | 3   |
| 1.4.1 Por el tipo de yacimiento en el que se encuentra .....                                      | 3   |
| 1.4.2 Por su composición .....  | 4   |
| 1.5 Usos del gas natural.....   | 5   |
| 1.5.1 Uso industrial.....   | 5   |
| 1.5.2 Uso residencial .....   | 5   |
| 1.5.3 Uso para la generación de electricidad .....  | 6   |
| 1.5.4 Uso comercial.....  | 6   |
| 1.5.5 Uso en el transporte .....  | 6   |
| 1.6 Panorama internacional del mercado de gas natural .....                                       | 7   |
| 1.6.1 Reservas mundiales .....  | 7   |
| 1.6.2 Producción mundial .....  | 8   |
| 1.6.3 Demanda mundial .....   | 8   |
| 1.6.4 Precio internacional .....  | 9   |
| 1.6.5 Mercado prospectivo del 2010–2035.....  | 10  |
| 2 Aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural .....                           | 11  |
| 2.1 Definición de aseguramiento de flujo .....  | 11  |
| 2.2 Importancia del aseguramiento de flujo.....   | 12  |
| 2.3 Objetivos y consideraciones del aseguramiento de flujo .....                                  | 13  |
| 2.4 Factores que afectan el aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural ..... | 14  |
| 2.4.1 Precipitación y depositación de parafinas .....   | 14  |
| 2.4.2 Formación de incrustaciones.....  | 15  |
| 2.4.3 Corrosión.....  | 16  |

---

---

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.4.4 | Formación de hidratos de gas .....  | 17 |
| 3     | Hidratos de gas .....   | 20 |
| 3.1   | Descripción general.....  | 21 |
| 3.2   | Revisión histórica del estudio de los hidratos de gas en la industria petrolera .....             | 22 |
| 3.3   | Proceso de formación de hidratos de gas .....   | 23 |
| 3.4   | Circunstancias que dan origen a la formación de hidratos de gas .....                             | 24 |
| 3.4.1 | Condiciones de alta presión y baja temperatura.....   | 24 |
| 3.4.2 | Expansión súbita debido al paso por una restricción.....  | 25 |
| 3.5   | Estructuras químicas de los componentes que forman los hidratos de gas .....                      | 26 |
| 3.5.1 | Estructura química de una molécula de agua.....   | 26 |
| 3.5.2 | Estructura química de una molécula de metano.....   | 27 |
| 3.6   | Estructura cristalina del hielo.....  | 28 |
| 3.7   | Estructura cristalina de los hidratos de gas .....  | 29 |
| 3.7.1 | Estructura sI .....   | 32 |
| 3.7.2 | Estructura sII .....  | 33 |
| 3.7.3 | Estructura sH.....  | 34 |
| 3.7.4 | Comparación de los tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas.....                   | 35 |
| 3.7.5 | Determinación del tipo de estructura cristalina de los hidratos de gas .....                      | 35 |
| 3.8   | Propiedades físicas de los hidratos de gas .....  | 38 |
| 3.8.1 | Peso molecular.....   | 38 |
| 3.8.2 | Densidad .....  | 40 |
| 3.8.3 | Entalpía de fusión.....   | 41 |
| 3.8.4 | Capacidad calorífica .....  | 42 |
| 3.8.5 | Capacidad de almacenamiento .....   | 42 |
| 3.9   | Uso potencial de los hidratos de gas.....   | 43 |
| 3.9.1 | Como fuente de gas natural .....  | 43 |
| 3.9.2 | Para el transporte y almacenamiento de gas natural .....  | 44 |
| 4     | Métodos de predicción de condiciones de formación de hidratos.....                                | 46 |
| 4.1   | Métodos aproximados .....   | 46 |
| 4.1.1 | Método de la densidad relativa.....   | 46 |
| 4.1.2 | Método de Baillie & Wichert.....  | 49 |
| 4.1.3 | Método para determinar los límites de expansión del gas natural al paso de<br>restricciones ..... | 52 |
| 4.2   | Métodos basados en equilibrio trifásico (I <sub>w</sub> -h-v).....                                | 54 |
| 4.2.1 | Método del Factor-K.....  | 55 |

---

---

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.3   | Métodos basados en cálculos termodinámicos .....  | 62  |
| 4.3.1 | Método de van der Waals & Platteeuw.....  | 62  |
| 4.3.2 | Método de Parrish & Prausnitz.....  | 63  |
| 4.3.3 | Método de Ng & Robinson .....   | 64  |
| 5     | Mecanismos de inhibición de la formación de hidratos.....   | 65  |
| 5.1   | Mediante la inyección de inhibidores.....   | 65  |
| 5.1.1 | Inhibidores termodinámicos.....   | 66  |
| 5.1.2 | Inhibidores de baja dosis.....  | 69  |
| 5.1.3 | Comparación de los tipos de inhibidores.....  | 71  |
| 5.2   | Por el manejo de la presión.....  | 72  |
| 5.3   | Con el uso de aislantes térmicos o por calentamiento activo .....   | 72  |
| 5.4   | Mediante la remoción de agua .....  | 73  |
| 6     | Simulador numérico FIHYD .....  | 74  |
| 6.1   | Descripción del simulador numérico FIHYD .....  | 74  |
| 6.2   | Instrucciones de uso .....  | 75  |
| 6.3   | Consideraciones teóricas .....  | 83  |
| 6.4   | Validación de la capacidad de predicción del simulador .....  | 85  |
| 6.4.1 | Caso 1.....   | 85  |
| 6.4.2 | Caso 2.....   | 88  |
| 6.4.3 | Caso 3.....   | 91  |
| 6.4.4 | Caso 4.....   | 94  |
| 6.4.5 | Conclusiones de las pruebas realizadas .....  | 97  |
| 6.5   | Áreas de oportunidad para mejora del simulador numérico desarrollado.....   | 97  |
| 7     | Aplicación a datos de un campo de gas en aguas profundas.....   | 98  |
| 7.1   | Descripción del desarrollo del campo a.....   | 98  |
| 7.2   | Estrategia de aseguramiento de flujo en materia de hidratos de gas considerada para el Campo A .....                  | 100 |
| 7.3   | Estrategia de aseguramiento de flujo en materia de hidratos de gas considerada para el Campo A obtenida en FIHYD..... | 101 |
| 7.4   | Comparación de los resultados obtenidos para el Campo A por la empresa operadora y los obtenidos en FIHYD.....        | 103 |
|       | Conclusiones y recomendaciones .....  | 105 |

---

---

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| Anexo 1: Nomenclatura .....     | 106 |
| Anexo 2: Glosario .....         | 107 |
| Índice de Figuras .....         | 110 |
| Índice de Tablas.....           | 113 |
| Referencias bibliográficas..... | 114 |

---

---

## Resumen

**Palabras clave:** aseguramiento de flujo, hidratos de gas, producción en aguas profundas, sistemas de producción de gas natural.

La importancia global del gas natural ha crecido rápidamente en las últimas décadas, esto se debe no sólo a su uso como fuente de energía, sino también por ser un combustible más barato y menos contaminante que el petróleo o el carbón y por la gran cantidad de usos que tiene como materia prima en muchas ramas de la industria. Este incremento en la demanda de gas natural, empujó a las empresas petroleras a la exploración y producción, primero en aguas someras y ahora en agua profundas.

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos parecidos al hielo que se forman de la mezcla de agua y gas natural en condiciones de alta presión y baja temperatura, ambas condiciones características de los desarrollos en aguas profundas. Su formación dentro del sistema de producción, es un problema de gran magnitud, ya que de no prevenirse, estos empezarán por disminuir el flujo, generar caídas de presión más grandes de las que se tendrían normalmente y terminarán en un eventual taponamiento de la tubería, entre otros problemas que pudieran llegar a presentarse. La remoción de un tapón de hidratos en aguas profundas tiene implicaciones de seguridad muy altas, además que podría llegar a tomar meses, lo que se traduce en pérdidas económicas millonarias por producción diferida y costosos trabajos de reparación, lo que ha traído nuevos retos en materia de prevención de hidratos en las operaciones de producción y transporte de gas natural que garanticen que el sistema opere sin interrupciones.

El principal objetivo de este trabajo fue el desarrollar una herramienta que permita, de manera rápida y precisa, predecir para cualquier composición de gas natural las condiciones a las que se formarán hidratos, y dadas las condiciones de presión y temperatura a las que opere el sistema de producción, determinar el volumen de químico inhibidor necesario que tendría que ser inyectado para prevenir su formación, y de esta manera, contar con aseguramiento de flujo.

El simulador numérico desarrollado, fue validado con numerosos ejemplos encontrados en la literatura y finalmente probado con datos reales de un campo de gas en aguas profundas del Golfo de México.

---

---

## Abstract

**Key words:** flow assurance, natural gas hydrates, deep-water production, natural gas production systems.

In the past few decades, natural gas has grown in global importance like no other energetic; this is not just for its use as a primary energy source, but for being a cheaper and environmentally cleaner fuel than oil and coal and for its diverse use as feedstock for the downstream industry. This growth in natural gas demand as push the oil and gas industry on offshore exploration and production first in shallow water and now in deep-water.

Natural Gas hydrates are crystalline ice-like solid compounds formed from water and natural gas under high pressure and low temperature conditions, both characteristic conditions of deep-water developments. Formation of natural gas hydrates inside the production systems is a major problem, because if is not prevented, it can lead to flow rate reduction, higher pressure losses and finally, the total clogging of the pipeline, among other problems. The removal of an hydrate plug in a deep-water production system poses huge safety concerns and could take even months, this is translated in millionaire economic losses for each day production is shot down and costly repair work. This has brought new challenges for hydrate prevention in the production and transportation of natural gas that can guarantee that the system operates without interruptions.

The main objective of this thesis was to develop a tool that provides the user with an accurate prediction, for any natural gas composition, of the hydrate forming conditions, and given the pressure and temperature at which the deep-water production system is operating, determinate the volume of inhibitor that will be necessary to prevent the hydrate formation, and in this way, have flow assurance.

The developed software was validated with many examples found in the literature and finally tested with real data from a deep-water gas field in the Gulf of Mexico.

---



---

## Introducción

El principal objetivo de este trabajo fue el desarrollar un simulador numérico para aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural en aguas profundas, en materia de hidratos de gas, esto se logró mediante primero, predecir las condiciones de presión y temperatura en las cuales un gas de cierta composición y en la presencia de agua libre formaría hidratos dentro del sistema de producción, y segundo, determinar la cantidad de químico inhibidor necesario para ser inyectado y evitar que los hidratos lleguen a formarse.

Es de suma importancia entender las consecuencias de prevenir la formación de hidratos dentro del sistema de producción, su acumulación formará un bloqueo que iniciará por disminuir el flujo y terminará por detener la producción totalmente. La remoción de un tapón de hidratos en aguas profundas, podría incluso llegar a tomar meses, lo que se traduce en pérdidas económicas millonarias por producción diferida y costosos trabajos de reparación, además de los riesgos ambientales y de seguridad para el personal y las instalaciones que esto implica.

En el Capítulo I, se exponen conceptos básicos sobre el gas natural, como su origen e historia, clasificación y los usos que tiene en la actualidad, además, se presenta un panorama general del mercado de gas natural a nivel mundial, proporcionando datos de reservas, producción, demanda, precio y una prospectiva de lo que se espera que sea el futuro, permitiendo así entender la importancia de la producción de este valioso hidrocarburo.

En el Capítulo II, se define el aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural, definiendo su importancia, sus objetivos, consideraciones y los principales factores que afectan la estrategia de aseguramiento de flujo en estos sistemas de producción, como son: la precipitación y depositación de parafinas, la formación de incrustaciones, la corrosión y la formación de hidratos de gas, este último, tema medular del presente trabajo.

En el Capítulo III, se presenta la descripción general de los hidratos de gas, su historia dentro de la industria petrolera, las circunstancias que dan origen a su formación, las características de su estructura cristalina, sus propiedades físicas y finalmente, los posibles usos que podrían tener en un futuro.

En el Capítulo IV, se describen los principales métodos que se han desarrollado a lo largo de los años para la predicción de las condiciones de formación de hidratos, presentando las debilidades y fortalezas de cada uno de ellos además de su exactitud y posibles limitaciones para su aplicación.

---

En el Capítulo V, se presentan los distintos mecanismos que existen para inhibición de la formación de hidratos, esto ha manera de prevenir que las condiciones de formación sean alcanzadas y de esta manera asegurar las condiciones de flujo.

En el Capítulo VI, se describe la manera en que el simulador numérico fue construido y probado, a manera de validación, con ejemplos encontrados en la literatura. Dicho simulador recibe como dato de entrada la composición del gas natural, con esta información, se predecirá curva de generación de hidratos correspondiente. Una vez que las condiciones de formación han sido calculadas, es posible predecir sí a ciertas condiciones de operación, dadas por el usuario, existe la posibilidad de formación de hidratos dentro del sistema de producción. Si se llegará a detectar el riesgo de formación, el simulador es capaz de calcular el porcentaje de monoetilenglicol (MEG) que sería necesario inyectar para inhibir dicha formación, desplazando la curva de generación de hidratos fuera de la condiciones de operación.

En el Capítulo VII, con datos reales de un campo de gas en aguas profundas del Golfo de México, el simulador desarrollado es probado, y los resultados son comparados con los obtenidos por la empresa que explota dicho yacimiento, esto a manera de verificar la capacidad de predicción del simulador numérico desarrollado.

Finalmente, se dan las conclusiones del trabajo y se describen las posibles áreas de oportunidad en las que el simulador podría mejorarse.

---

---

# Capítulo I

## Gas natural

En este capítulo se presenta la definición de gas natural, su origen e historia, la forma en la que puede ser clasificado, ya sea por su origen o por su composición, y los principales usos que tiene en la actualidad. Después se brinda un panorama del mercado internacional donde se proporcionan datos de reservas, producción, consumo y precio que tiene este hidrocarburo a nivel mundial, además de mostrar los pronósticos de lo que se espera en los próximos años en el mercado del gas natural, para finalmente con ello entender la gran importancia que tiene el asegurar la producción de este importante hidrocarburo.

### 1.1 Definición de gas natural

Para entender de manera sencilla lo que es el gas natural consideremos que éste es una subcategoría del petróleo, una mezcla compleja de hidrocarburos con una cantidad menor de compuestos inorgánicos<sup>1</sup>; por otro lado una definición más completa es: “el gas natural es una mezcla gaseosa que se extrae asociada con el petróleo o de los yacimientos que son únicamente de gas, siendo sus componentes principales, en orden decreciente, el metano, etano, propano, butano, pentano y hexanos. Cuando es extraído de los pozos generalmente contiene ácido sulfhídrico, mercaptanos, dióxido de carbono y vapor de agua como impurezas”.<sup>2</sup> Realmente lo que debe de quedar claro es que el gas natural es una mezcla de hidrocarburos que existe en los yacimientos en fase gaseosa o solución en el aceite, permaneciendo en fase gaseosa a condiciones atmosféricas y que puede o no incluir impurezas o sustancias que no son hidrocarburos.<sup>3</sup>

La Tabla 1.1 muestra la composición típica de un gas natural. Como se puede ver, el componente en mayor cantidad es el metano, dependiendo del resto de su composición, será su capacidad calorífica, pudiendo variar de los 700 [BTU/pc] hasta 1,600 [BTU/pc].<sup>1</sup> Los compuestos inorgánicos (dióxido de carbono, nitrógeno y ácido sulfhídrico) no son deseados dado que no son combustibles además que causan corrosión y otros problemas en los sistemas de producción y los centros de proceso.

Cabe resaltar la diferencia entre el gas natural y el gas licuado de petróleo (gas LP) que es normalmente usando en los hogares. Como ya se mencionó anteriormente, el gas natural está compuesto prácticamente por metano, mientras que el gas LP es una mezcla principalmente de propano y butano, que son componentes que aunque a condiciones estándar son gases, son fáciles de licuar (de ahí su nombre). El gas LP es obtenido de refinerías, cuando el petróleo crudo llega a

---

refinación primaria o extrayéndolo del gas natural reduciendo la temperatura hasta que los componentes más pesados son condensados.<sup>4</sup>

| Componente             | Rango [% volumen] |
|------------------------|-------------------|
| Metano                 | 70 – 98           |
| Etano                  | 1 – 10            |
| Propano                | Trazas – 5        |
| Butano                 | Trazas – 2        |
| Pentano                | Trazas – 1        |
| Hexano                 | Trazas – 0.5      |
| Heptanos y más pesados | Trazas            |
| Dióxido de carbono     | Trazas – 20       |
| Nitrógeno              | Trazas – 15       |
| Ácido sulfhídrico      | Trazas – 20       |

Tabla 1.1— Composición típica del gas natural<sup>7</sup>

## 1.2 Origen del gas natural

El gas natural es considerado como un combustible fósil no renovable. Proviene de la descomposición de materia orgánica, justo como el petróleo y el carbón, pero a diferencia de estos puede venir de casi cualquier tipo de materia orgánica. La descomposición, millones de años y las condiciones apropiadas de presión y temperatura transformaron los complejos compuestos orgánicos que alguna vez fueron plantas o animales vivos, que cuando murieron se depositaron en cuencas, para después ser cubiertos por capas de sedimentos que por diversos procesos geológicos fueron convertidos en rocas. Eventualmente, el gas natural quedó atrapado en éstas de la misma manera que una esponja atrapa agua entre sus poros.<sup>5</sup>

En la actualidad, el gas natural lo encontramos en yacimientos, que es una porción de trampa geológica que se comporta como un sistema hidráulicamente conectado donde el gas se encontrará a condiciones elevadas de presión y temperatura y estará ocupando los espacios porosos de las rocas. Al área consistente de uno o múltiples yacimientos, relacionados a los mismos aspectos geológicos estructurales y/o condiciones estratigráficas es conocido como campo y al conjunto de campos en determinada región que estén controlados por las mismas características geológicas generales (roca almacén, roca sello, roca generadora y tipo de trampa) se le conoce como play.<sup>3</sup>

### **1.3 Breve historia del gas natural**

La historia del gas natural puede ser rastreada hasta Mesopotamia, cuna de la civilización, localizada en lo que hoy conocemos como el Medio Oriente, donde por referencias históricas o incluso bíblicas sabemos que la humanidad tuvo sus primeros encuentros con el gas natural por medio de manifestaciones en la superficie que eran en ocasiones prendidas por rayos, éstos fenómenos fueron atribuidas a orígenes divinos y en estos lugares fueron construidos altares y sitios de adoración,<sup>7</sup> se han documentado casos en India, Persia y Grecia donde las flamas continuaron incluso por siglos, fue en Grecia donde ocurrió el más famoso de estos casos, cerca de 1,000 A.C. en el monte Parnassus, donde un pastor encontró una flama que provenía de la fisura de una roca, los griegos lo llamaron el Oráculo de Delphi y construyeron un templo para su adoración.<sup>9</sup>

En el siglo 900 A.C. los chinos reconocieron el potencial energético del gas natural, pero cavaron el primer pozo mucho tiempo después, en 211 A.C.; en siglos posteriores, adaptaron tuberías de bambú para transportarlo y proveer de combustible para hervir agua de mar y hacerla portable. Se sabe que los japoneses cavaron pozos de gas en el siglo 615 A.C. y que en 100 D.C. el Rey de Persia construyó una gran cocina real cerca de una flama de gas natural. Más recientemente, en 1626, exploradores franceses observaron indígenas en Norteamérica, quemar los gases que se filtraban cerca del lago Erie. A finales del siglo dieciocho, en Londres, el gas natural que provenía del carbón era utilizado en lámparas para iluminar casas y calles. En 1816, esta misma tecnología fue implementada por primera vez en Baltimore, Estados Unidos; y en 1821, William Hart, algunas veces denominado el padre del gas natural en América, escavó el primer pozo superficial para extraer gas natural en Fredonia, Nueva York, con una profundidad de 27 pies (poco más de ocho metros). Finalmente en 1859, el Coronel Edwin Drake, mando a construir una tubería de 5.5 millas (casi 9 kilómetros) de longitud y 2 pulgadas de diámetro, desde sus pozos en Pennsylvania al pueblo de Titusville.<sup>9</sup> Fue solo hasta después de la Segunda Guerra Mundial que el gas natural encontró su mercado, ya que su utilidad y sus aplicaciones crecieron al igual que las redes de distribución.

### **1.4 Clasificación del gas natural**

#### **1.4.1 Por el tipo de yacimiento en el que se encuentra**

##### **1.4.1.1 Yacimientos convencionales**

En este tipo de yacimientos, el gas natural puede estar de manera asociada, que es el gas que se encuentra en contacto y/o disuelto en el aceite crudo del yacimiento; el gas asociado libre es aquel gas que sobreyace y está en contacto con el aceite crudo y corresponde al gas del casquete del

---

yacimiento; el gas asociado disuelto es aquel que a las condiciones de presión y temperatura del yacimiento permanece disuelto en el aceite, pero que será liberado una vez que éstas condiciones disminuyan. Cuando el gas es no asociado es porque se encuentra en yacimientos que no contienen aceite crudo a las condiciones de presión y temperatura originales.<sup>3</sup> Cabe mencionar que existen también yacimiento llamados de gas retrógrado (gas y condensado) en estos, a condiciones iniciales de yacimiento el fluido se encuentra en estado gaseoso, pero tienen una relación inicial gas-aceite de 3,300 a 5,000 [pc/bl] indicando un gas muy rico en condensado, que podría llegar a ocupar hasta un 35% del volumen del yacimiento, pero esta cantidad de líquido raramente fluiría hacia los pozos productores y solo será recuperable aquella fracción que sea arrastrada por la corriente de gas y se condense conforme es producido y la condiciones de presión y temperatura disminuyen.<sup>8</sup>

#### **1.4.1.2 Yacimientos no convencionales**

Existen además otros tipos de yacimientos de los cuales puede obtenerse gas natural, como lo son, el tight gas, que son formaciones normalmente de areniscas o calizas con bajas porosidades y con permeabilidades de 0.001 a 1 [mD]; el shale gas, que es gas natural proveniente de formaciones de lutitas que aunque pueden tener porosidades altas (hasta 12%), la permeabilidad es comúnmente menor a 1 [mD]; el gas grisú, que es aquel asociado a las capas de carbón y se encuentra normalmente a profundidades no mayores a los 3,000 pies, y aunque se estima que existen reservas significativas, su extracción es limitada comparada con los dos anteriores. Finalmente otra fuente alternativa que se prevé sea el “futuro” del gas natural por las grandes reservas que se estiman, son los hidratos de gas (llamados comúnmente hidratos de metano) los cuales son tema medular del presente trabajo y su importancia como fuente de gas natural será detallada en el Capítulo III.<sup>1,2</sup>

#### **1.4.2 Por su composición**

El gas natural, por su composición, puede clasificarse como: gas seco, es el gas natural que está compuesto prácticamente en su totalidad por metano y contiene cantidades menores (trazas) de condensados o hidrocarburos más pesados, tiene una relación gas-aceite que excede los 100,000 [pc/bl].<sup>6</sup> Gas húmedo, es el gas que contiene menos metano (normalmente menos del 85%), no contiene impurezas y el resto está compuesto por etano e hidrocarburos más pesados en las cantidades tales que permiten su comercialización.<sup>2,6</sup> Gas amargo, es aquel que contiene derivados del azufre, como son el ácido sulfhídrico y mercaptanos o dióxido de carbono.<sup>2,6</sup> Y finalmente en gas dulce, que es aquel que se encuentra libre de cualquier contaminante no hidrocarburo, y aunque existen yacimientos de este tipo de gas, es comúnmente obtenido de plantas de proceso.<sup>2</sup>

## 1.5 Usos del gas natural

Como se mencionó anteriormente, el uso de gas natural ha tenido un rápido crecimiento desde la Segunda Guerra Mundial, este incremento fue producto de diversos factores como el reemplazo del carbón como combustible, los distintos usos del gas como materia prima,<sup>1</sup> el mejoramiento en los canales de distribución y los avances tecnológicos que han permitido que su uso sea posible en maneras y lugares donde no se pensaba posible.

El gas natural es una de las formas más empleadas de energía en la actualidad, la Tabla 1.2 muestra los porcentajes en los que se es utilizado en cada sector, y a continuación se detalla cada uno de sus usos.

| Sector                     | Porcentaje |
|----------------------------|------------|
| Industrial                 | 38         |
| Residencial                | 25         |
| Generación de electricidad | 20         |
| Comercial                  | 15         |
| Transporte                 | 2          |

Tabla 1.2— Uso del gas natural por sector<sup>5</sup>

### 1.5.1 Uso industrial

En la industria es utilizado como materia prima para una gran variedad de productos como plásticos, fertilizantes, anticongelantes y telas. El gas natural es además la segunda fuente de energía más usada solo por debajo de la electricidad. También es utilizado ampliamente para la incineración y manejo de los desechos; para el precalentando, secado y deshumidificación de metales; para la fundición de vidrio; para procesar alimentos o como combustible de calentadores industriales. Los gases más ligeros, como el etano, propano y butano pueden ser utilizados como ingrediente base en productos farmacéuticos. Un uso que ha tenido un gran auge en la actualidad es la cogeneración de energía eléctrica permitiendo a la industria satisfacer esa necesidad y el calor o vapor generado durante el proceso pueda ser utilizado para otras aplicaciones.<sup>5</sup>

### 1.5.2 Uso residencial

El gas natural para uso residencial es una de las formas de energía más baratas, el costo de éste es 30% menos que el de la electricidad. Los usos más comunes dentro de un hogar son para cocinar,

calefacción y calentamiento de agua. Además que en la actualidad existen gran cantidad de aparatos domésticos que han sido adaptados para cambiar de gas LP a gas natural como son calentadores, secadoras de ropa, calentadores de alberca, chimeneas, parrillas y luces externas. Otro uso que se espera en el futuro cercano es que por medio de microturbinas los consumidores residenciales puedan desconectarse de su proveedor de energía eléctrica y generar la suficiente para satisfacer sus necesidades.<sup>5</sup>

### **1.5.3 Uso para la generación de electricidad**

El gas natural puede ser utilizado para generar electricidad de varias maneras, la más común consiste en una unidad de generación de vapor, donde en ésta, el gas natural es utilizado como combustible para calentar agua y producir vapor, que después moverá la turbina que genera electricidad. Este proceso tiene una eficiencia relativamente baja ya que solo el 35% de la energía termal utilizada en la generación de vapor es convertida en energía eléctrica. Otra manera de generar electricidad es por medio de turbinas de gas con motores de combustión interna, donde los gases calientes productos de la combustión del gas natural son usados para producir el movimiento de dicha turbina. En la actualidad la mayoría de las plantas de generación usan ciclos combinados donde los dos tipos de unidades son utilizadas al mismo tiempo para de esta manera aumentar la eficiencia de generación.<sup>5</sup>

### **1.5.4 Uso comercial**

El uso del gas natural en el sector comercial es muy similar al uso residencial; este sector incluye empresas públicas y privadas, escuelas, iglesias, hoteles, restaurantes y edificios gubernamentales; donde los principales usos son calefacción, iluminación, calentamiento de agua y para cocinar, esto se debe nuevamente a la gran diferencia de precio que existe entre el gas natural y la energía eléctrica.<sup>5</sup>

### **1.5.5 Uso en el transporte**

El gas natural ha sido considerado como una gran alternativa de los combustibles líquidos, esto dado que un tanque de gas natural comprimido, puede ser almacenado de la misma manera que un tanque de gasolina, aunque con la desventaja que tienen un mayor tamaño, por lo cual se ha tratado de impulsar su uso en camiones de carga o pasajeros, lo cual traería grandes ventajas en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y de otros gases nocivos para la salud sobre todo en las grandes ciudades. Desde el punto de vista técnico, el impacto en los motores es fácilmente compensable o adaptable para su transformación del uso de gasolina o gas natural.<sup>5</sup> Lo

---



que hace falta es la inversión para la construcción de estaciones de servicio que permitan a los transportistas abastecerse de gas natural y los estímulos fiscales o económicos que motiven la conversión de las unidades.

## 1.6 Panorama internacional del mercado de gas natural

En la actualidad, el principal factor que ha generado movimientos significativos en el mercado internacional del gas natural ha sido el cambio estructural, sobre todo en Estados Unidos, derivado de la explotación de yacimientos no convencionales, lo cual ha incrementado la oferta y en consecuencia, los precios del energético en esta región han disminuido.<sup>2</sup>

### 1.6.1 Reservas mundiales

En 2011, las reservas probadas de gas natural totalizaron en 7,361 [Bpc]. Lo que representa un incremento del 6.3% respecto al año anterior.<sup>2</sup> La Tabla 1.3 muestra los países que cuentan con la mayor cantidad de reservas probadas de gas natural.

| Posición | País            | Reserva probada [Bpc] | Participación mundial [%] |
|----------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| 1        | Rusia           | 1,575.0               | 21.4                      |
| 2        | Irán            | 1,168.6               | 15.9                      |
| 3        | Qatar           | 884.5                 | 12.0                      |
| 4        | Turkmenistán    | 858.8                 | 11.7                      |
| 5        | Estados Unidos  | 299.8                 | 4.1                       |
| 6        | Arabia Saudita  | 287.8                 | 3.9                       |
| 7        | Emiratos Árabes | 215.1                 | 2.9                       |
| 8        | Venezuela       | 195.2                 | 2.7                       |
| 9        | Nigeria         | 180.5                 | 2.5                       |
| 10       | Argelia         | 159.1                 | 2.2                       |
| 36       | México          | 12.7                  | 0.2                       |

Tabla 1.3— Reservas probadas mundiales de gas natural, 2011<sup>2</sup>

En este aspecto cabe resaltar que el avance tecnológico, ha permitido explotar recursos de baja permeabilidad como las formaciones de shale gas, lo que se ha traducido en la incorporación de recursos prospectivos a las reservas probadas. Se estima que los recursos mundiales técnicamente

recuperables de este tipo de gas ascienden a 6,622 [Bpc], de los cuales, Estados Unidos posee 862 [Bpc] y México 681 [Bpc].<sup>2</sup>

### 1.6.2 Producción mundial

En 2011, la producción mundial de gas natural fue de 316,982 [MMpcd], lo que significó un aumento de 3.1% respecto al año anterior.<sup>2</sup> La Tabla 1.4 muestra los países que tuvieron la mayor producción de gas natural durante dicho año.

| Posición | País           | Producción [MMpcd] | Participación mundial [%] |
|----------|----------------|--------------------|---------------------------|
| 1        | Estados Unidos | 63,014             | 19.9                      |
| 2        | Rusia          | 58,730             | 18.5                      |
| 3        | Canadá         | 15,527             | 4.9                       |
| 4        | Irán           | 14,687             | 4.6                       |
| 5        | Qatar          | 14,208             | 4.5                       |
| 6        | China          | 9,920              | 3.1                       |
| 7        | Noruega        | 9,813              | 3.1                       |
| 8        | Arabia Saudita | 9,601              | 3.0                       |
| 9        | Argelia        | 7,546              | 2.4                       |
| 10       | Indonesia      | 7,314              | 2.3                       |
| 16       | México         | 5,077              | 1.6                       |

Tabla 1.4— Producción mundial de gas natural, 2011<sup>2</sup>

De igual forma, en este aspecto cabe destacar que la producción en Estados Unidos aumentó 7.7%, esto impulsado por la mayor extracción de shale gas. La producción en Rusia creció 3.1% al igual que en Irán, donde la producción aumentó un 3.9%. La producción en Europa disminuyó 9.4% esto debido a la declinación natural de sus campos maduros, la caída de la demanda y la disponibilidad de gas por parte de Rusia.<sup>2</sup>

### 1.6.3 Demanda mundial

Durante 2011, la demanda de gas natural a nivel mundial fue de 311,828 [MMpcd]. Lo que significó un aumento del 2.2% respecto al año anterior. Con la gran excepción de Europa, donde la demanda

cayó abruptamente. La Tabla 1.5 muestra los países que tuvieron el mayor consumo de gas natural durante dicho año.<sup>2</sup>

| Posición | País           | Consumo [MMpcd] |
|----------|----------------|-----------------|
| 1        | Estados Unidos | 66,765          |
| 2        | Rusia          | 41,078          |
| 3        | Irán           | 14,836          |
| 4        | China          | 12,647          |
| 5        | Japón          | 10,208          |
| 6        | Canadá         | 10,142          |
| 7        | Arabia Saudita | 9,601           |
| 8        | Reino Unido    | 7,760           |
| 9        | Alemania       | 7,017           |
| 10       | Italia         | 6,903           |
| 11       | México         | 6,668           |

Tabla 1.5— Consumo mundial de gas natural, 2011<sup>2</sup>

El gas natural se ha convertido en una opción más atractiva en comparación con otros combustibles fósiles, debido a su baja emisión de dióxido de carbono y, en algunas regiones, a la relativa estabilidad y nivel de sus precios.<sup>2</sup>

#### 1.6.4 Precio internacional

Del gas natural existe una variedad de precios spot debido a la regionalización de los mercados. Durante el 2011, en la región de Norteamérica, los precios se mantuvieron bajos, esto debido a la oferta adicional derivada de la extracción incremental de shale gas. Caso contrario a lo que sucedió en la región de Europa, donde los precios aumentaron en un 32.5% y en Japón y la región Asia Pacífico donde el aumento fue del 35%. La Tabla 1.6 muestra la diferencia de precio spot entre 2010 y 2011 para varias regiones del mundo.<sup>2</sup>

| Región                     | Precio<br>[USD/MMBTU] |       |
|----------------------------|-----------------------|-------|
|                            | 2010                  | 2011  |
| Japón                      | 10.91                 | 14.73 |
| Unión Europea              | 8.01                  | 10.61 |
| Reino Unido (Heren NBP)    | 6.56                  | 9.03  |
| Estados unidos (Henry Hub) | 4.39                  | 4.01  |
| Canadá (Alberta)           | 3.69                  | 3.47  |

Tabla 1.6— Precios internacionales del gas natural, 2010-2011<sup>2</sup>

### 1.6.5 Mercado prospectivo del 2010–2035

De acuerdo al International Energy Outlook 2011 y el Annual Energy Outlook 2012, se estima que la energía consumida en el mundo incrementará 47% de 2010 a 2035, se estima que la mayor parte del crecimiento provendrá de los países con economías emergentes, como China e India en donde se prevé un incremento en su consumo de energía del 91% durante ese mismo periodo. La fuente de energía con la mayor tasa de crecimiento será las energías renovables, con incremento del 2.5% anual. Aun así, serán los combustibles líquidos los que cubrirán aproximadamente el 29% del consumo mundial, seguido del carbón con 27% y el gas natural con 23%.<sup>2</sup>

La demanda de gas natural crecerá 1.7% promedio anual entre 2010 y 2035. Por lo que se espera que la demanda a nivel mundial crecerá de 3,300 [MMMm<sup>3</sup>] en 2010 a 4,750 [MMMm<sup>3</sup>] en 2035, lo que representará un incremento del 43.9%.<sup>2</sup>

De acuerdo con estimaciones de la International Energy Agency, las reservas de gas natural pueden satisfacer fácilmente las proyecciones de incremento en la demanda. Dado que las reservas recuperables tienen una vida de 125 años a niveles de producción actual, si a eso le añadimos que se estima un volumen similar de reservas recuperables de yacimientos no convencionales, se tiene la seguridad de poder cubrir la demanda de gas natural en los próximos 25 años. Esta producción vendrá principalmente de recursos convencionales pero la participación, en especial del shale gas, aumentará a un 22% para 2035.<sup>2</sup>

---

## Capítulo II

### Aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural

Un flujo de aceite y gas sin restricciones es crucial para la industria petrolera, el uso de sistemas de producción que manejen flujo multifásico al producir y para transportar fluidos grandes distancias es cada vez más común, estos fluidos, al ser una combinación de gas, condensado, aceite, agua y sólidos que pudieran haber sido arrastrados, tienen el potencial de causar muchos problemas; como: depositación de parafinas, asfaltenos, incrustaciones, formación de hidratos de gas, emulsiones, espumas, bacheo y corrosión de las tuberías, entre otros.

Con el creciente número de campos en aguas profundas y con tirantes de agua cada vez mayores, la tecnología de producción ha tenido que ir innovando, siendo necesario garantizar el flujo multifásico de hidrocarburos de una manera segura y económica mediante soluciones de aseguramiento de flujo.

El aseguramiento de flujo puede ser entendido como la operación que prevé un flujo confiable y controlado de hidrocarburos desde el yacimiento hasta el punto de venta.<sup>1</sup> Como ya se mencionó anteriormente, éste tiene que ver los bloqueos causados por la formación y depositación de sólidos, el comportamiento de los fluidos durante el flujo y la corrosión de la tuberías que pudieran reducir la eficiencia de flujo dentro del sistema de producción.

#### 2.1 Definición de aseguramiento de flujo

El término aseguramiento de flujo es relativamente nuevo en la industria petrolera, fue usado por primera vez en los años noventa por Petrobras, en portugués «*Garantia do Escoamento*» que traducido literalmente significa “Garantía de desembalse o desagüe”. Originalmente, el término se refería únicamente a asegurar un flujo exitoso y económico de los hidrocarburos,<sup>2</sup> posteriormente el término fue ampliado para describir el fenómeno de la precipitación y depositación de sólidos, las condiciones de flujo y demás factores que restringieran el flujo de los hidrocarburos a través del sistema de producción y para ofrecer soluciones técnicas a un costo razonable sin poner en riesgo las instalaciones, al personal o al medio ambiente.<sup>3</sup>

Podemos decir entonces que el aseguramiento de flujo se define como el conjunto de actividades orientadas a la prevención, control y remediación de obstrucciones y condiciones inestables de flujo de los hidrocarburos, desde el yacimiento hasta el punto de entrega.

---

Esta disciplina fue desarrollada principalmente porque las estrategias tradicionales son inadecuadas para la producción en aguas profundas debido a las extremas condiciones de presión, temperatura, la distancia a la costa o a los puntos de entrega, el tirante de agua al lecho marino, pero sobre todo, los costos.

## 2.2 Importancia del aseguramiento de flujo

El aseguramiento de flujo es la tarea más crítica durante la producción de hidrocarburos en aguas profundas, debido a las condiciones de alta presión y baja temperatura involucradas. Las pérdidas económicas por producción diferida o daños en el equipo submarino debido a fallas en la estrategia de aseguramiento de flujo son sumamente altas. Para poder implementar exitosamente la estrategia que sea la mejor económica y técnicamente, es necesario involucrar varias especialidades y ramas de ingeniería, además de simular el sistema de producción completo y las condiciones de flujo multifásico que se presentarán. Lo que hace que la tarea se complique es la imposibilidad de simular las interacciones que tendrían los distintos sólidos formados o precipitados, ya que de acumularse formarán un bloqueo parcial o incluso total de las tuberías, lo que resultaría en que la estrategia de aseguramiento de flujo falle.<sup>4</sup>

Por estas razones es que el aseguramiento de flujo es de suma importancia, ya que determinará el éxito de la producción de aceite y gas de campos de aguas profundas; permitirá determinar el sistema de producción óptimo y viable para realizar las operaciones que lleguen a ser necesarias y manejar de forma adecuada los fluidos producidos, para finalmente llevarlos con seguridad a instalaciones donde serán separados y manejados. El aseguramiento de flujo es una función crítica para lograr que los proyectos en aguas profundas sean tan económicamente rentables como sea posible.<sup>4</sup>

El proceso para garantizar el éxito del aseguramiento de flujo contempla tres estrategias: <sup>4</sup>

- a. Evaluación del proyecto. Determinar las características que serán necesarias considerar en la estrategia de aseguramiento de flujo, como son; las características del yacimiento, las propiedades de los fluidos y las condiciones esperadas de producción.
  - b. La integración de las nuevas herramientas y tecnologías disponibles. Esto de acuerdo a la estrategia de aseguramiento de flujo que haya sido definida que será necesaria para satisfacer las necesidades del desarrollo.
  - c. Implementación de la estrategia de aseguramiento de flujo en el sistema de producción. Para de esta manera tener garantizada la producción de los hidrocarburos, y asegurar que estos lleguen de manera constante al punto de venta.
-

El implementar exitosamente la estrategia de aseguramiento de flujo puede traer un gran número de beneficios, ya que además de garantizar una producción constante y eliminar costos asociados a producción diferida e intervenciones en el sistema de producción, asegura una operación en cumplimiento con las estrictas normas ambientales asociadas a los desarrollos en aguas profundas pero sobre todo que ofrece un factor de recuperación final del yacimiento mayor.

### **2.3 Objetivos y consideraciones del aseguramiento de flujo**

El aseguramiento de flujo debe ser considerado en todas las etapas de un desarrollo en aguas profundas; desde la selección del sistema submarino, el diseño, la instalación, el monitoreo y la solución de los posibles problemas que pudieran presentarse durante la operación; y en especial en el diseño de la trayectoria que seguirán los hidrocarburos: la tubería de producción, el equipo submarino, ductos, raisers, plataformas de proceso y líneas de exportación.<sup>2</sup>

Dentro de los principales objetivos del aseguramiento de flujo se encuentran:<sup>4</sup>

- Mantener siempre la trayectoria de flujo abierta y minimizar las obstrucciones de flujo.
- Mantener el perfil de producción a lo largo de la vida operativa del desarrollo.
- Minimizar las intervenciones de remediación para evitar el paro de la producción.
- Lograr detecciones tempranas de anomalías dentro de la operación del sistema de producción.

Las consideraciones que deben ser tomadas en cuenta para la definición de la estrategia de aseguramiento de flujo son:<sup>2</sup>

- Maximizar la producción de aceite y gas del yacimiento; y transportarlo al punto de entrega de manera eficiente y económicamente rentable.
  - El principal factor que puede disminuir la producción de un yacimiento son las caídas de presión entre éste y el punto de entrega, por lo que es prioritario el reducir esas caídas de presión tanto como sea posible.
  - El principal parámetro para la selección de la estrategia de aseguramiento de flujo a seguir será el costo.
  - El sistema de producción debe estar diseñado para garantizar en todo momento el seguro e ininterrumpido transporte de los fluidos del yacimiento al punto de entrega.
-

## 2.4 Factores que afectan el aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural

Los factores que afectan el aseguramiento de flujo en un sistema de producción de gas natural son un tanto distintos a aquellos que afectan un sistema de producción de flujo multifásico, por citar alguna diferencia, existen crudos que contienen asfaltenos, que con los cambios de presión, temperatura y composición del aceite son desestabilizados, lo que provoca que se depositen en las paredes de las tuberías. Algunos problemas en común entre los dos tipos de sistemas de producción son que algunos crudos y condensados pueden tener parafinas que cuando son enfriadas también serán depositadas, las incrustaciones causadas por los minerales del agua de formación y los problemas de corrosión, ya sea por el arrastre de arena, por los fluidos producidos o por los que pudieran ser inyectados al yacimiento. Un problema prácticamente exclusivo de los sistemas de producción de gas natural es la formación de hidratos, donde la prevención de estos es tema fundamental del presente trabajo.<sup>5</sup>

La estrategia de aseguramiento de flujo que haya sido definida para el sistema de producción en cuestión, debe ser capaz de cuantificar los posibles riesgos debido a estos factores e implementar las medidas suficientes para prevenir restricciones que disminuyan la eficiencia de flujo del sistema y evitar al máximo las intervenciones de reparación.<sup>5</sup>

### 2.4.1 Precipitación y deposición de parafinas

La precipitación y deposición de parafinas son un tema de gran importancia en la producción y transporte de gas natural cuando éste tiene una cantidad considerable de condensados cuyo mayor contenido es de aromáticos y saturados de bajo peso molecular. Las parafinas están compuestas por cadenas normales (n-alcanos) y sus ramificaciones (iso-parafinas).<sup>3,6</sup>

Las parafinas se empiezan a precipitar tan pronto la producción empieza a enfriarse, la temperatura a la cual se forma el primer cristal de parafina se le conoce como “punto de nube” (cloud point). Por medio de cálculos de equilibrio termodinámico se han desarrollado curvas de precipitación de parafinas que muestran la cantidad de parafina que será precipitada de cierto condensado, y son función de la composición de éste y la temperatura. Un ejemplo de una curva típica se muestra en la Figura 2.1. Puede observarse que mientras el condensado se enfría aún más pasando el punto de nube, mayor será la cantidad de parafina que será precipitada.<sup>3</sup>

Una vez que los cristales de parafina han sido precipitados y se encuentran suspendidos en la corriente de condensado, requiere un agente que los agrupe hasta formar una partícula espesa

---



llamada cera parafínica, este agente es en la mayoría de los casos, arena de la formación o cualquier otro sólido que no haya sido prevenido adecuadamente. Una vez que las parafinas han sido depositadas como sólido, de encontrarse en un estado estacionario, su dureza aumentará con el paso del tiempo.<sup>3,6</sup>

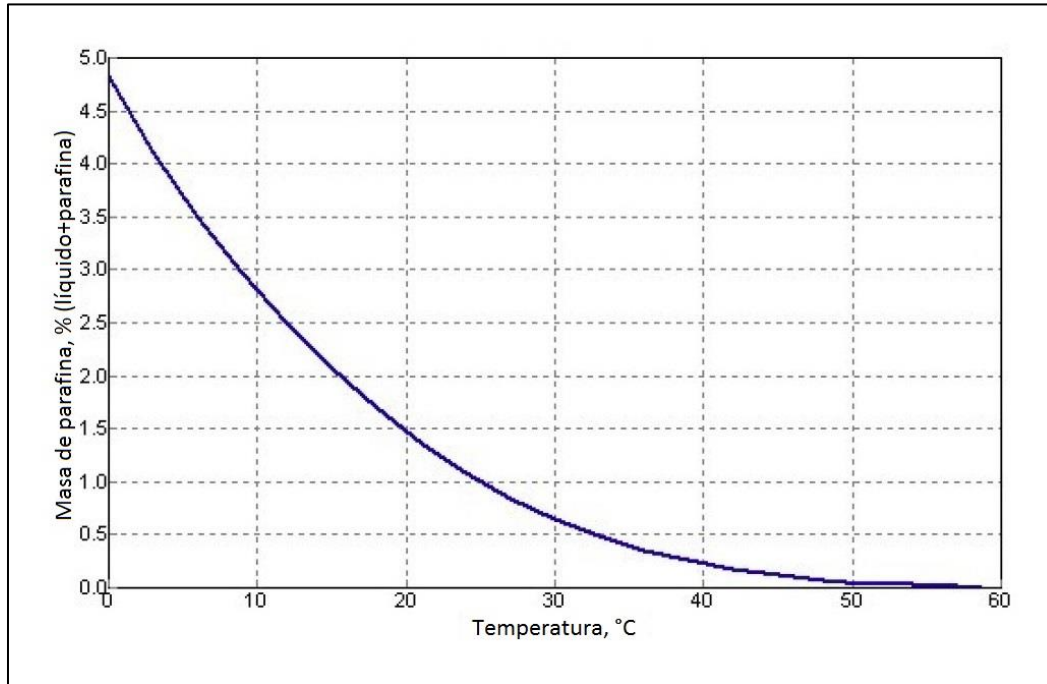


Figura 2.1— Curva de precipitación de parafinas  
(Modificado de Bokin, 2010)<sup>3</sup>

La precipitación de las parafinas depende de su solubilidad en el condensado; las parafinas más pesadas son menos solubles y se precipitarán primero, por lo que la pérdida de los componentes más ligeros reduce la cantidad de parafina que puede ser contenida en solución, esta pérdida de sustancias volátiles, depende de la temperatura y de la presión.<sup>6</sup>

Como ya fue explicado, el que la precipitación ocurra no significa que se formará una deposición en las paredes de la tubería; la localización y la cantidad de parafina que puede llegar a depositarse es un parámetro de gran importancia que hay que saber cuándo se opera un sistema de producción con parafinas presentes.<sup>3</sup>

## 2.4.2 Formación de incrustaciones

Las incrustaciones son depósitos de compuestos minerales orgánicos generalmente provenientes del agua de formación, están formados por sales inorgánicas como carbonatos y sulfatos de

metales, calcio, estroncio y bario. Pueden ser también sales complejas de hierro, como los sulfuros y óxidos.<sup>6</sup>

La formación y depositación de este tipo de sólidos ocurre debido a diversos factores, como los cambios de presión y temperatura (para el caso de los carbonatos), la mezcla de dos o más tipos de agua con diferente salinidad y minerales disueltos (para el caso de los sulfatos), por la inyección de metanol o glicol a la producción y por la corrosión.<sup>6</sup> Es por ello que la formación de incrustaciones puede ocurrir en cualquier momento durante la producción: la disminución de presión o temperatura disminuye la solubilidad de los minerales en el agua de formación, lo que hará que estos se precipiten, situación que puede agravarse con el uso de inyección de agua como método de recuperación secundaria sin las pruebas de compatibilidad necesarias. De igual forma, la inyección de metanol o glicol como método de prevención de la formación de hidratos podría favorecer la formación de incrustaciones y factores como la corrosión puede generar sitios donde los cristales pequeños recién formados, empiezan a depositarse y formar un núcleo donde otros cristales empezar a juntarse hasta formar un cristal con de tamaño suficiente para impedir el flujo de la producción.

### 2.4.3 Corrosión

La corrosión esta definida como el deterioro de los materiales, principalmente el acero, debido a la reacción con el ambiente que lo rodea, y es una de los problemas más comunes en los sistemas de producción de gas natural. Esta depende de la presión parcial de los componentes, la temperatura, el pH y concentración de los productos corrosivos. La presencia de gases amargos, como el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono, en la composición del gas natural, es uno de los factores principales que causan la corrosión.<sup>3</sup>

La cantidad de oxígeno disuelto en el agua producida condiciona de manera determinante la corrosión ya que esta puede acelerar el proceso, al igual que la salinidad. Se sabe que entre menor sea el pH y mayor la cantidad de oxígeno disuelto mayor será la corrosión, a este tipo se lo conoce como corrosión por oxígeno. Cuando la corrosión es acelerada o causa por dióxido de carbono se la conoce como corrosión dulce, y si es causado por ácido sulfhídrico, como corrosión amarga. Una de las más difícil de prevenir es la corrosión por erosión, la cual es causada por el arrastre de arena durante la producción.<sup>4</sup>

Otro factor que favorece la corrosión de las tuberías es el régimen de flujo, ya que de existir un régimen intermitente, los tiempos en los que no se están produciendo hidrocarburos, se generan condiciones altamente corrosivas.<sup>4</sup>

---

#### 2.4.4 Formación de hidratos de gas

Por tratarse del tema principal del presente trabajo, la descripción general de los hidratos, las circunstancias que dan origen a su formación, las características de su estructura cristalina y sus propiedades físicas son presentados a gran detalle en el Capítulo III, la compilación de los métodos para predecir las condiciones de formación y los mecanismos de inhibición que existen, son presentados en los Capítulos IV y V respectivamente. En este subtema se presentarán solamente de manera breve para exponer el problema que representan para el aseguramiento de flujo.

Los hidratos de gas son compuestos sólidos parecidos al hielo, formados de agua e hidrocarburos gaseosos, que se generan en condiciones de alta presión, baja temperatura y en la presencia de suficiente agua libre y gas natural. Por medio de cálculos de equilibrio termodinámico se han desarrollado curvas de generación de hidratos que muestran las condiciones de presión y temperatura a las que, para cierta composición de gas natural, se empezaran a generar hidratos. Un ejemplo de una curva típica se muestra en la Figura 2.2.

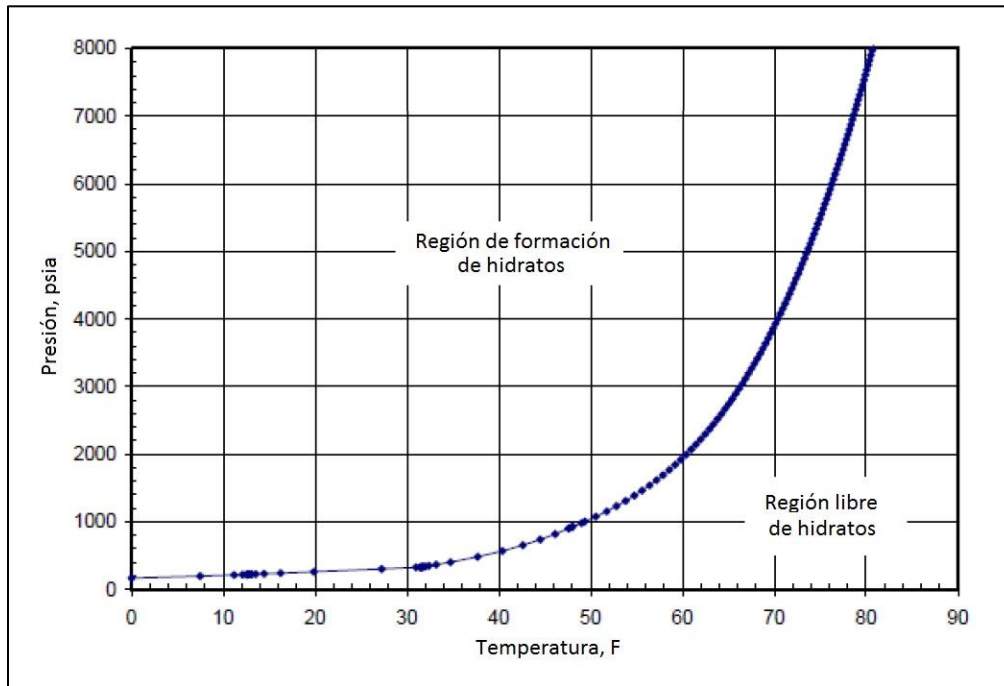


Figura 2.2— Curva de generación de hidratos  
(Modificado de Bokin, 2010)<sup>3</sup>

La formación y acumulación de hidratos ocurre en el agua libre, normalmente donde existen acumulaciones, cambios de dirección del flujo y donde puede formarse un núcleo de hidratos (normalmente otro sólido depositado). Los taponamientos de hidratos ocurrirán normalmente durante

operación de paro y arranque, cuando haya falla en el deshidratador o en la inyección de inhibidor si es que son utilizados como métodos de prevención o cuando ocurre enfriamiento debido a que el fluido pasó a través de una válvula o restricción.<sup>7</sup>

La Figura 2.3 ilustra donde podría llegar a formarse un taponamiento por hidratos considerando un sistema de producción en aguas profundas simplificado. Los puntos típicos de bloqueos son: donde exista acumulación de agua en la tubería; donde el agua se ha acumulado dentro del pozo o en la tubería durante un paro en la producción y pasando una restricción al flujo.<sup>7</sup>

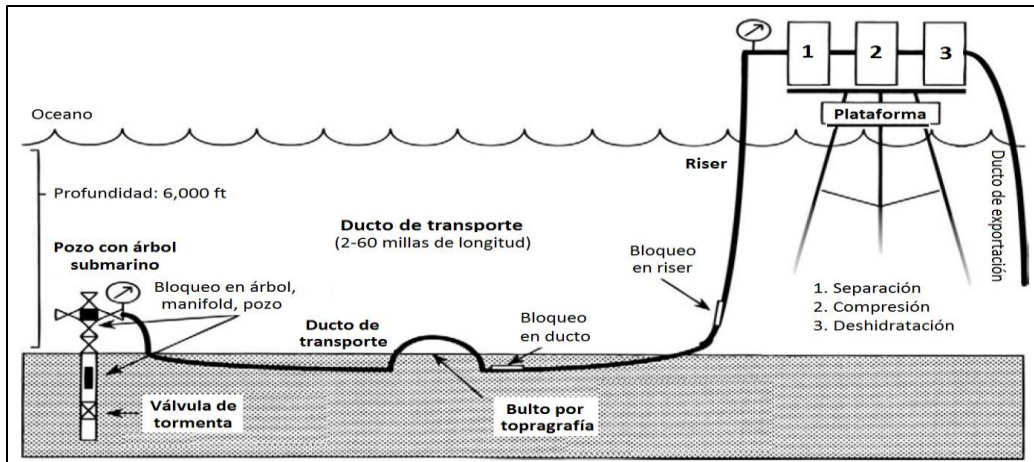


Figura 2.3— Posibles puntos de bloqueo por hidratos de gas en un sistema de producción de gas natural en aguas profundas (Modificado de Sloan, 2011)<sup>7</sup>

No hay un método analítico que permita predecir si la formación de hidratos resultará en un tapón o en múltiples taponamientos, caso aún más crítico, ya que la presión será atrapada entre los taponamientos de hidratos incluso si la tubería es despresurizada. Una vez que los hidratos se han formado, representan una gran amenaza para el personal y el equipo si no son manejados de la manera correcta, el peligro real viene si no son removidos siguiendo los procedimientos adecuados que puedan prevenir una rotura en la tubería y daños al personal o al medio ambiente.<sup>8</sup>

Un taponamiento por hidratos dentro de algún punto del sistema de producción podría llegar a costar hasta un millón de dólares diarios por producción diferida y por las complejas operaciones que son requeridas para su remoción, que podría tomar semanas, incluso meses, para remover completamente de manera segura. Por ello se estima que a nivel mundial se gastan cerca de 500 millones de dólares anualmente en la inhibición de la formación de hidratos.<sup>1</sup>

Como parte fundamental del presente trabajo, fue desarrollado un simulador numérico que permite predecir la curva de generación de hidratos (como la mostrada en la Figura 2.2) recibiendo como entrada la composición del gas natural, una vez que ha sido predicha, se puede determinar si a la presión y temperatura de operación de alguna sección del sistema de producción se encuentra el riesgo de formación de hidratos, y de ser así, el porcentaje de químico inhibidor que tendría que ser inyectado para prevenir su formación y, de esta manera, contar con aseguramiento de flujo.

---

---

## Capítulo III

### Hidratos de gas

Los hidratos de gas son sólidos de apariencia física parecida a la nieve comprimida o al hielo, que se forman de la mezcla de agua y gas natural; en otras palabras, son estructuras cristalinas formadas de moléculas de agua y moléculas de gas, donde las moléculas de gas, son atrapadas en celdas formadas por moléculas de agua.

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, el hecho de que en combinación con el agua los componentes gaseosos que se encuentran en los hidrocarburos formen hidratos, es un gran problema para la producción y el transporte, sobre todo en sistemas de producción de gas natural.

En los primeros años de la industria petrolera, estas operaciones eran llevadas a cabo a relativas bajas presiones; por lo que los hidratos nunca fueron un obstáculo. Para el siglo veinte, cuando el gas natural cobró una mayor relevancia y la producción proviene de campos cada vez más alejados y menos someros, por lo que los sistemas de producción tuvieron que diseñarse para soportar mayores presiones que fueran capaces de vencer las grandes distancias y profundidades. Fue entonces cuando se descubrió que muchas tuberías y equipos se tapaban por lo que parecía ser hielo, lo intrigante de la situación era que las condiciones de temperatura no eran lo suficientemente frías como para congelar el agua. Fue hasta el año de 1934 cuando Hammerschmidt demostró que lo que se creía como tapones formados de hielo, eran en realidad hidratos de gas.<sup>1</sup>

En este capítulo será presentada la descripción general de los hidratos, su proceso de formación y las circunstancias que dan su origen, las características de su estructura cristalina y sus propiedades físicas, además de una breve revisión histórica de lo que ha sido su estudio desde el punto de vista de la industria petrolera; para, con esto sentar las bases teóricas de los capítulos posteriores, donde se presentarán los métodos para predecir las condiciones de formación y los mecanismos de inhibición que existen.

Actualmente los hidratos de gas son motivo de muchas áreas de estudio, por lo que sería imposible profundizar en todas, además de estar fuera del objetivo del presente trabajo, razón por la cual algunos temas de gran relevancia para la industria petrolera solo serán mencionados brevemente al final de este capítulo; como la importancia que tienen los hidratos como futura fuente de gas natural y su posible uso para almacenarlo e incluso transportarlo, en lugar de utilizar ductos o licuefacción.

---

### 3.1 Descripción general

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos que consisten de moléculas de gas natural rodeadas por una estructura formada de moléculas de agua. Los cristales de hidratos tienen complejas estructuras tridimensionales en donde la molécula de agua forma una cavidad y el gas natural la llena. Son formados y permanecen estables a condiciones de alta presión y baja temperatura.<sup>1,2</sup>

La Figura 3.1 muestra una representación esquemática de cómo están formados los hidratos de gas; las características específicas de su estructura cristalina se detallan más adelante en este capítulo.

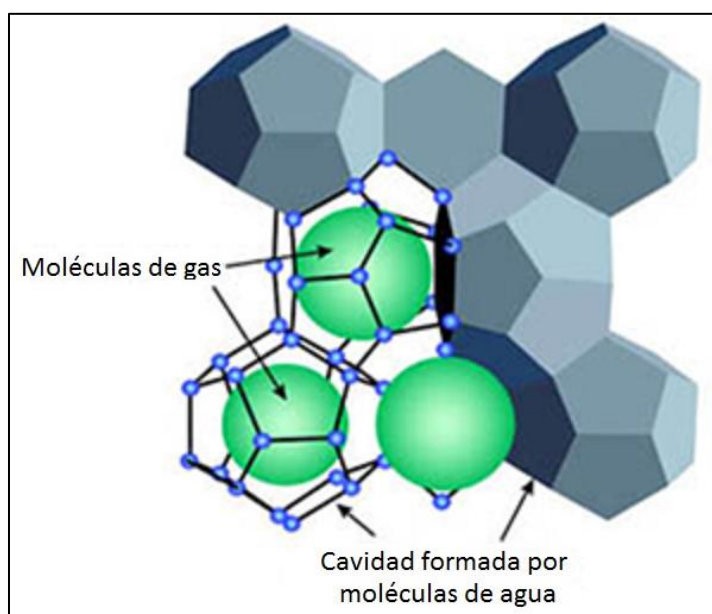


Figura 3.1— Representación esquemática de un hidrato de gas  
(Modificado de Akpabio, 2012)<sup>3</sup>

Las moléculas de agua son llamadas moléculas anfitrionas y el gas atrapado, el cual estabiliza el cristal, es llamado molécula huésped. El gas atrapado también recibe el nombre de elemento formador de hidratos. En el gas natural son encontrados ocho elementos considerados como formadores de hidratos, que son: metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, dióxido de carbono, nitrógeno y ácido sulfhídrico.<sup>1</sup>

Un hecho muy interesante de los hidratos de gas, es que no existe un enlace químico entre la molécula de agua y el elemento formador, es decir, sólo se mantiene unidos por la estructura física que los conforma, por lo que la molécula de gas puede girar con cierta libertad dentro de la cavidad formada por el agua; este fenómeno ha hecho que los hidratos de gas sean descritos por algunos

autores como una solución sólida, ya que se comportan como soluciones de gases en sólidos cristalinos más que como un compuesto químico.<sup>1,2,4</sup>

### 3.2 Revisión histórica del estudio de los hidratos de gas en la industria petrolera

Inicialmente, los hidratos de gas fueron una simple curiosidad de laboratorio, el crédito por su descubrimiento es dado al famoso químico inglés Sir Humphrey Davy, quien reportó el descubrimiento de hidratos de cloro a principios del siglo diecinueve. Su trabajo, fue continuado después por su aprendiz, Michael Faraday.<sup>1</sup> Por los siguientes cien años, la investigación en hidratos se concentró básicamente en poder determinar la composición de estos, pero con elementos formadores inorgánicos.<sup>5</sup>

Fue hasta 1888 que Villard determinó la existencia de hidratos de metano, etano y propano. Y en 1902 de Forcrand, tabuló temperaturas de formación a presión de una atmósfera para 15 elementos, incluyendo a los principales componentes del gas natural, a excepción del iso-butano que fue medido por primera vez por von Stackelberg and Müller en 1954. Durante este periodo se logró distinguir a los hidratos de gas del hielo y diferenciar aquellos hidratos formados por elementos orgánicos e inorgánicos.<sup>5</sup>

En 1934, Hammerschmidt determinó que eran hidratos de gas los que causaban bloqueos en los sistemas de transporte de gas natural, y no hielo como se creía hasta entonces. Seguido de esto, en 1946, Deaton y Frost iniciaron investigaciones experimentales para determinar condiciones de formación de hidratos con componentes puros de metano, etano y propano. Los resultados que obtuvieron siguen siendo utilizados a la fecha con una validez razonable.<sup>5</sup>

Katz et al. fueron los primeros en desarrollar métodos que permitirán predecir las condiciones de formación de hidratos, en 1942 desarrollaron el Método del Factor-K y en 1945, el Método de la Densidad Relativa.<sup>5</sup> Ambos métodos son tratados a detalle en el Capítulo IV del presente trabajo.

Para la década de 1950, von Stackelberg et al., finalizaron dos décadas de experimentos de difracción de rayos x en hidratos de gas, lo que permitió determinar la existencia de dos tipos de estructuras cristalinas. Los siguientes 10 años de estudios cristalográficos permitieron clasificar a los hidratos como estructuras clatráticas y las demás características que serán presentadas en la sección siete de este Capítulo. La estructura sH, fue descubierta hasta 1987, por Ripmeester et al.<sup>5</sup>

En 1957, Barrer y Stuart sugirieron una aproximación termodinámica para determinar las propiedades de los hidratos, y fueron van der Waals y Platteeuw en 1959 los que propusieron el

---



primer método basado en cálculos termodinámicos, el cual sigue siendo usado actualmente. A este método lo siguieron los desarrollados por Parrish y Prausnitz en 1972, Ng y Robinson en 1977, Nolte et al. en 1985, Tohidi et al. en 1995 y Ballard y Sloan en 2002. Varias compañías como Schlumberger, Infochem Computer y Calsep han desarrollado software comercial para la predicción de condiciones de formación, todos ellos basados en cálculos termodinámicos.<sup>5</sup>

Se espera que el futuro en materia de predicción de condiciones de formación de hidratos sea el cálculo por medio de minimización de la energía libre de Gibbs, que permita eliminar las suposiciones ideales que son hechas tanto para el agua como para el gas,<sup>5</sup> todo esto con el objetivo de mejorar las predicciones y lograr que la prevención sea lo más eficiente y económica como sea posible.

### **3.3 Proceso de formación de hidratos de gas**

La formación de hidratos de gas es descrita normalmente como un proceso de cristalización; esto es, que inicia con la formación de un núcleo, seguido del crecimiento y la aglomeración de los cristales. La formación del núcleo se da en la interface gas-agua, donde existe la mayor concentración de gas, una vez formados, los cristales empiezan a dispersarse por la fase líquida y empezarán a crecer cuando más gas sea suministrado, esto puede ocurrir de dos maneras; que debido a las condiciones de presión, más gas empiece a disolverse en el agua o, que el agua condensada en el gas empiece a precipitarse en un ambiente saturado de hidrocarburos; después de un tiempo y si los hidratos ya formados encuentran condiciones estáticas (por ejemplo, el paro de la operación) o un sitio para depositarse (por ejemplo, alguna restricción de la tubería ya se por cambio de dirección o por la depositación de otro sólido) estos empezaran a aglomerarse. La estabilidad de la estructura cristalina del hidrato depende exclusivamente de las condiciones de presión y temperatura.<sup>2</sup>

A su vez, la tasa de crecimiento de los hidratos de gas está gobernada por una serie de múltiples factores, que incluyen la presión, temperatura, composición del gas y los efectos combinados de transferencia de calor y masa, ya que son necesarias condiciones de enfriamiento para remover el calor generado durante la formación y una trasferencia de masa es requerida para disolver el gas natural en el agua líquida. Adicionalmente, la tasa de crecimiento también depende de la naturaleza del tipo de hidrato que se esté formando, algo que se conoce como cinética química de la reacción.<sup>2</sup>

### 3.4 Circunstancias que dan origen a la formación de hidratos de gas

Para que la formación de hidratos ocurra dentro del sistema de producción se requiere que tres condiciones existan al mismo tiempo:<sup>1</sup>

- a. La combinación correcta de presión y temperatura. Los valores exactos de las condiciones para que ocurra la formación de hidratos dependen de la composición del gas; pero estos se forman en condiciones de alta presión y baja temperatura.
- b. Elementos formadores de hidratos. En el gas natural son encontrados ocho componentes considerados como elementos formadores, estos son: metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, dióxido de carbono, nitrógeno y ácido sulfhídrico.
- c. La cantidad suficiente de agua libre.

Actualmente, se tienen identificadas dos circunstancias que pudieran provocar que estas condiciones existan simultáneamente, ambas se presentan a continuación.

#### 3.4.1 Condiciones de alta presión y baja temperatura

Como ya fue mencionado anteriormente, las condiciones de presión y temperatura para la formación y estabilidad de los hidratos depende de la composición del gas y podrían verse afectada por la presencia de sales y otros componentes del agua congénita.<sup>2</sup> Debemos tomar en cuenta que de las tres condiciones necesarias para la formación de hidratos, tratándose de sistemas de producción de gas natural, tanto los elemento formadores como el agua libre siempre estarán presentes, por lo que serán realmente las condiciones de operación las que definan si llegará a ocurrir un bloqueo por hidratos.

Bajo condiciones apropiadas de presión, los hidratos de gas pueden formarse a temperaturas significativamente más altas que la del congelamiento del agua. La máxima temperatura a la que los hidratos pueden formarse depende de la presión y la composición del gas natural.<sup>2</sup>

Para un componente puro, las condiciones iniciales de formación de hidratos pueden ser representadas en una gráfica de presión contra temperatura,<sup>6</sup> en otras palabras, son las curvas de generación de hidratos para componentes puros. La Figura 3.2 muestra estas curvas para los elementos hidrocarburos formadores de hidratos encontrados en el gas natural.

---

Para el caso de mezclas de gases, la curva de generación de hidratos toman la forma mostrada en la Figura 2.2, y éstas, son generadas a partir de métodos de predicción que serán presentados en el Capítulo IV.

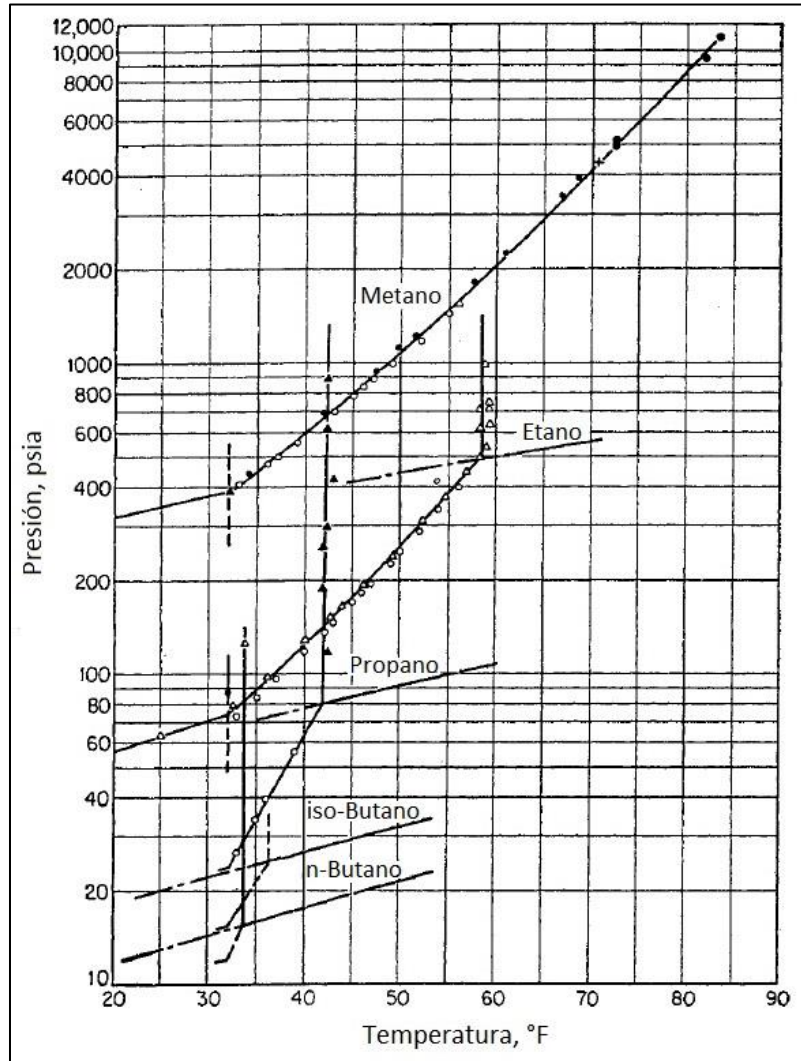


Figura 3.2— Curvas de generación para componentes puros formadores de hidratos presentes en el gas natural (Modificado de Katz, 1959)<sup>6</sup>

### 3.4.2 Expansión súbita debido al paso por una restricción

Una expansión súbita del gas natural, producto de una disminución de la presión, causará una reducción en la temperatura del gas, esto ocasionará la condensación del vapor de agua que pudiera estar mezclado con el gas, lo que podría llevar la temperatura a las condiciones necesarias para la formación de hidratos.<sup>4</sup> Este fenómeno es parte del efecto Joule-Thomson.

Esta situación es crítica para la industria petrolera, ya que como se sabe, en un sistema de producción existen una gran cantidad de válvulas o estranguladores que generan una gran cantidad de restricciones al flujo, además, esto no es algo exclusivo de los sistemas de producción en aguas profundas, sino incluso durante el manejo y el transporte de la producción ya en superficie.

Como puede notarse, bastará que el flujo pase por alguna restricción para que exista el riesgo de formación de hidratos, independientemente de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentre el flujo antes de ésta, o incluso, que el gas natural haya pasado por una primera etapa de deshidratación; razón por lo cual este efecto debe ser considerado con suma precaución. En el Capítulo IV, es presentado un método aproximado para determinar los límites máximos de expansión del gas natural al paso de restricciones.

Cabe resaltar que este mismo fenómeno podría ocurrir dentro del sistema de producción si la estrategia de aseguramiento de flujo ha fallado y se han depositado la suficiente cantidad de sólidos que restrinjan el flujo lo suficiente para que se genere una expansión y se alcancen las condiciones de formación de hidratos. Obviamente esta situación no estaría considerada y llevaría a un bloqueo aún mayor con consecuencias desastrosas y sumamente costosas.

### **3.5 Estructuras químicas de los componentes que forman los hidratos de gas**

Como ya se ha mencionado en repetidas ocasiones, los hidratos de gas están formados por moléculas de agua y moléculas de gas, a continuación se presenta la estructura química que tienen estas moléculas; para ejemplificar la del gas, se presenta la del metano, aunque ya se ha definido que los hidratos formados del gas natural pueden tener presentes hasta ocho elementos.

#### **3.5.1 Estructura química de una molécula de agua**

La fórmula química del agua es  $H_2O$ , a condiciones estándar, se encuentra en fase líquida. La estructura molecular del agua es de las más estudiadas y conocidas, consiste en dos átomos de hidrógeno unidos mediante un enlace covalente a un solo átomo de oxígeno. En la Figura 3.3 se muestran las dimensiones y la estructura geométrica que tienen una molécula de agua, en ésta puede observarse el ángulo que forman los dos átomos de hidrogeno y la longitud que tienen el enlace. Se requiere de 118 [kcal/mol] para romper un enlace de la molécula de agua.<sup>2</sup>

---

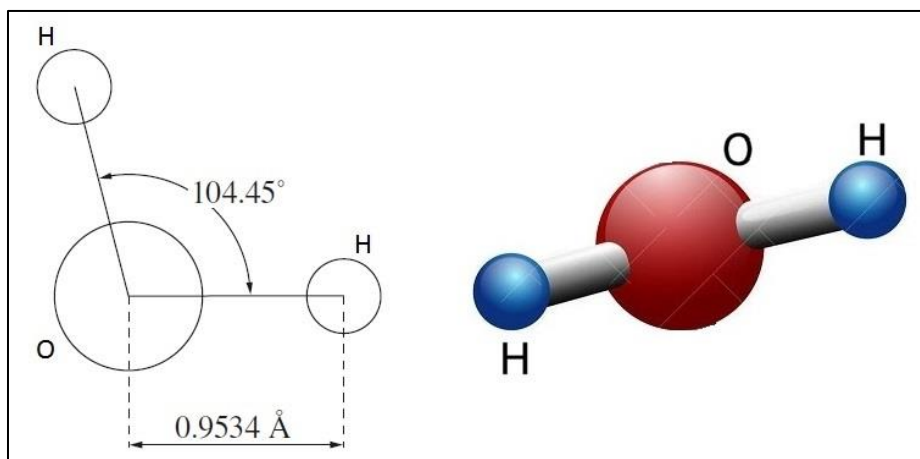


Figura 3.3— Estructura geométrica y modelo tridimensional de una molécula de agua  
(Modificado de Dermibas, 2010)<sup>2</sup>

### 3.5.2 Estructura química de una molécula de metano

La fórmula química del metano es  $\text{CH}_4$ , a condiciones estándar, se presenta en estado gaseoso. La estructura molecular del metano es la más sencilla de las estructuras de los hidrocarburos, consiste en cuatro átomos de hidrógeno unidos mediante un enlace covalente a un solo átomo de carbono al centro, formando un tetraedro regular. En la Figura 3.4 se muestran las dimensiones y la estructura geométrica que tienen una molécula de metano, cada enlace de C-H tiene la misma longitud y el mismo ángulo. Se requiere de 104 [kcal/mol] para romper un enlace de la molécula de metano.<sup>2</sup>

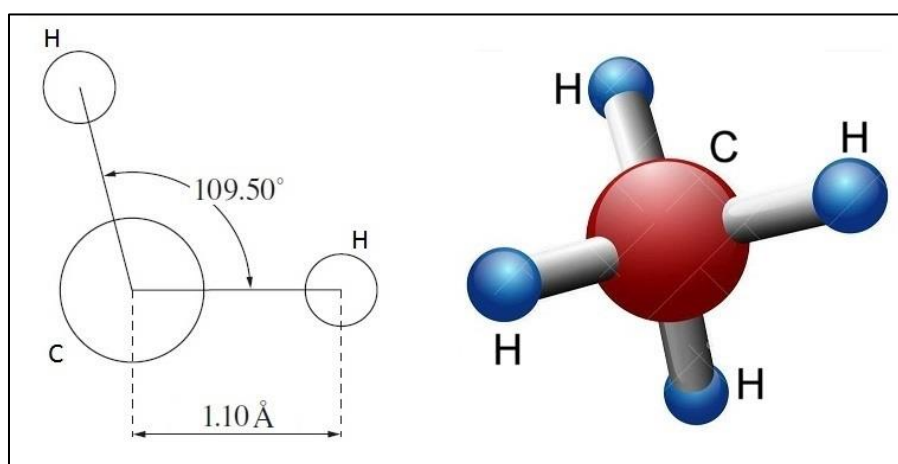


Figura 3.4— Estructura geométrica y modelo tridimensional de una molécula de metano  
(Modificado de Dermibas, 2010)<sup>2</sup>

### 3.6 Estructura cristalina del hielo

Es de suma importancia que el lector comprenda que el hielo no es un componente de los hidratos de gas, pero es presentado porque es necesario para poder entender las diferencias tan significativas que existen entre ellos.

El hielo, es considerado un mineral sólido cristalino formado por agua cuando ésta alcanza su punto de congelamiento, que a presión de una atmósfera es de 0 °C. Una propiedad inusual del hielo es que, también a la presión de una atmósfera, es 9% menos denso que agua líquida a esa misma presión; esto se debe a que al congelarse el agua, sus moléculas son forzadas a alinearse en una estructura cristalina formada por hexágonos, lo que provoca que ésta se expanda y por lo tanto que ocupe un mayor volumen que cuando era líquida. No existe ningún otro componente químico que se comporte de esta manera. La Figura 3.5 muestra un esquema representativo de la estructura cristalina del hielo.

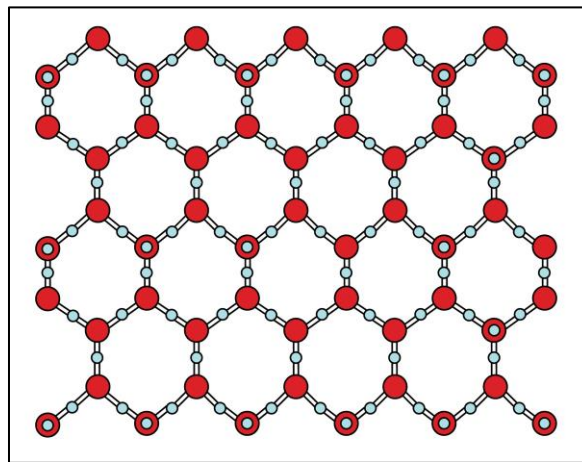


Figura 3.5— Estructura cristalina del hielo<sup>2</sup>

La Tabla 3.1 muestra un comparativo de algunas propiedades físicas del hielo y de los hidratos de gas. Cabe destacar que el autor no indica el tipo o la composición del hidrato del que se tomaron las propiedades para su comparación.

Otras dos diferencias de suma importancia que presentan la estructura cristalina del hielo y la de los hidratos de gas son mencionadas en el siguiente subtema, esto con el fin de que sean comprendidas de mejor manera.

| Propiedad  | Hielo | Hidrato de gas |
|--|-------|----------------|
| Constante dieléctrica a 273 K                                      | 94    | 58             |
| Tiempo de reorientación de las moléculas de agua [ $\mu\text{s}$ ] | 21    | 10             |
| Tiempo de tránsito [ $\mu\text{s}/\text{pie}$ ]                    | 3.3   | 92             |
| Densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]                                | 0.916 | 0.912          |
| Conductividad térmica a 273 K [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ] | 2.25  | 0.50           |
| Entalpía de fusión [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]                      | 6     | 54             |

Tabla 3.1— Comparativa entre algunas propiedades físicas del hielo y los hidratos de gas (Modificado de Dermibas, 2010)<sup>2</sup>

### 3.7 Estructura cristalina de los hidratos de gas

La estructura cristalina de los hidratos de gas pertenece al grupo de los clatratos, ya que cuando el agua empieza a cristalizar alrededor de la molécula de gas, no se forma en la misma estructura que el hielo, sino que forma una cavidad que la atrapa, esto es mostrado en Figura 3.6.<sup>2</sup>

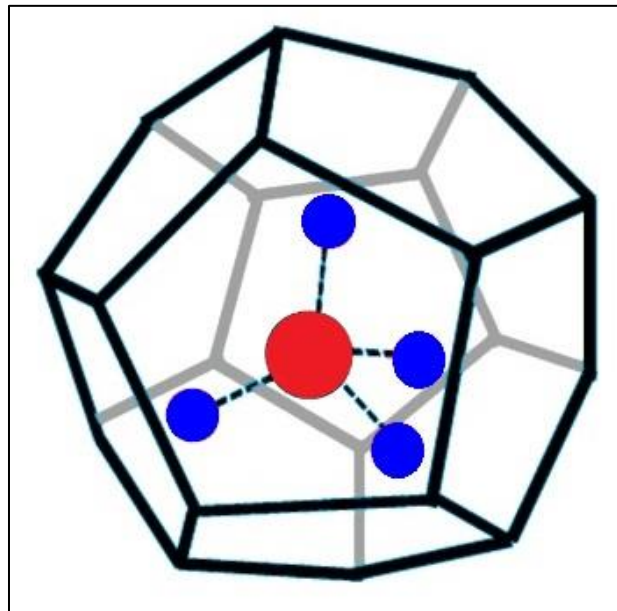


Figura 3.6— Representación esquemática de una cavidad de hidrato atrapando una molécula de metano<sup>2</sup>

La otra gran diferencia que presentan la estructura cristalina de los hidratos de gas respecto a la del hielo, es que la estructura cristalina de este último, no deja cavidades vacías que puedan ser

llenadas ni por la más pequeña molécula de gas.<sup>4</sup> En cambio, la estructura cristalina de los hidratos de gas es de naturaleza porosa, por lo que las moléculas de gas pueden permanecer en su interior.<sup>2</sup>

Actualmente se conocen tres tipos de estructuras cristalinas de hidratos de gas, las tres, están compuestas por diversas combinaciones de cinco tipos de cavidades de forma poliédrica formadas por moléculas de agua.<sup>5</sup>

La Figura 3.7 muestra los cinco tipos de cavidades: (a) dodecaedro pentagonal ( $5^{12}$ ); (b) tetradecaedro ( $5^{12}6^2$ ); (c) hexadecaedro ( $5^{12}6^4$ ); (d) dodecaedro irregular ( $4^35^66^3$ ); y (e) icosaedro ( $5^{12}6^8$ ). Por comodidad, para describir estos poliedros se utiliza nomenclatura del tipo  $n_i^{m_i}$ , donde  $n_i$  es el número de lados que tiene la cara tipo  $i$  y  $m_i$  es el número de caras con forma  $n_i$ .<sup>5</sup> Por ejemplo, el tetradecaedro ( $5^{12}6^2$ ), consiste en doce caras pentagonales y dos caras hexagonales.

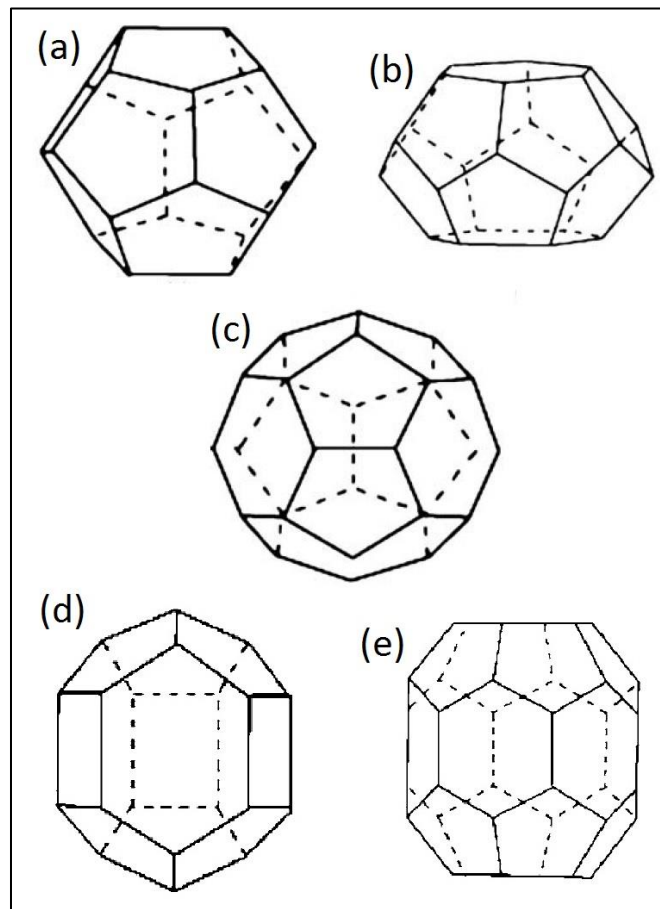


Figura 3.7— Tipos de cavidades que conforman las estructuras cristalinas de los hidratos de gas  
(Modificado de Dermibas, 2010)<sup>2</sup>



El radio de cada tipo de cavidad es función de la temperatura, la presión y la composición de la molécula que la esté ocupando.<sup>5</sup> La Tabla 3.2 muestra los radios promedio de las cinco cavidades que pueden conformar los distintos tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas. Cabe mencionar que el autor no indica que molécula ocupaba la cavidad al momento de ser medida, o la cantidad de datos que fueron tomados para obtener el promedio.

| Figura 3.7 | Cavidad               |   | Radio promedio [Å] |
|------------|-----------------------|---|--------------------|
|            | Nombre                | Descripción                                     |                    |
| (a)        | Dodecaedro pentagonal | (5 <sup>12</sup> )                              | 3.93               |
| (b)        | Tetradecaedro         | (5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> )               | 4.33               |
| (c)        | Hexadecaedro          | (5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> )               | 4.73               |
| (d)        | Dodecaedro irregular  | (4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> ) | 4.04               |
| (e)        | Icosaedro             | (5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> )               | 5.79               |

Tabla 3.2— Radio promedio de los tipos de cavidades que conforman las estructuras cristalinas de los hidratos de gas (Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

La Tabla 3.3 muestra los radios de las moléculas de los elementos formadores de hidratos encontrados en el gas natural. A simple vista podría creerse que por su tamaño, hasta el elemento formador con la molécula más grande (iso-butano) podría entrar en la cavidad más pequeña (dodecaedro pentagonal), pero no es así, el que una cavidad sea ocupada por una u otra molécula depende de factores como la presión, temperatura y sobre todo, el tipo de hidrato que se esté formado, von Stackelberg estudió este fenómeno y sus resultados son presentados más adelante, una vez que se hayan definido los tipos de estructuras de los hidratos de gas.

Finalmente, otra característica que requiere ser tomada en cuenta de la estructura cristalina de los hidratos de gas es que sin importar el tipo del que se trate, ésta puede formarse y ser estable a pesar de que no todas las cavidades estén siendo ocupadas por alguna molécula de gas, o de que no todas estén ocupadas en su totalidad; de hecho, de forma natural las cavidades no se encuentran saturadas al 100%, el grado de saturación que tendrá la cavidad es función de la presión y la temperatura, teniendo un promedio de entre 70% y 90%; esta situación hace que los hidratos se clasifiquen como compuestos no estequiométricos. McCarthy y Jordan (2006), postularon que las cavidades que no son ocupadas por gas quedan vacías, ya que una molécula de agua no puede estar contenida dentro de ella.<sup>1,2</sup>

| Componente         | Radio de su molécula [Å] |
|--------------------|--------------------------|
| Nitrógeno          | 2.05                     |
| Metano             | 2.18                     |
| Ácido sulfhídrico  | 2.29                     |
| Dióxido de carbono | 2.56                     |
| Etano              | 2.75                     |
| Propano            | 3.14                     |
| iso-Butano         | 3.25                     |
| n-Butano           | 3.55                     |

Tabla 3.3— Radio de las moléculas de elementos formadores de hidratos presentes en el gas natural  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

### 3.7.1 Estructura si

La más simple de las estructuras de los hidratos es la estructura si; tiene una sistema cristalino cúbico y su estructura cristalina es descrita como primitiva.<sup>5</sup> Esto es mostrado en la Figura 3.8. Cada celda de la estructura si contiene 46 moléculas de agua y está compuesta de dos cavidades dodecaédricas pentagonales (cavidades pequeñas) y seis cavidades tetradecaédricas (cavidades grandes); ambas cavidades son mostradas en la Figura 3.7 (a) y (b) respectivamente.<sup>1,2</sup>

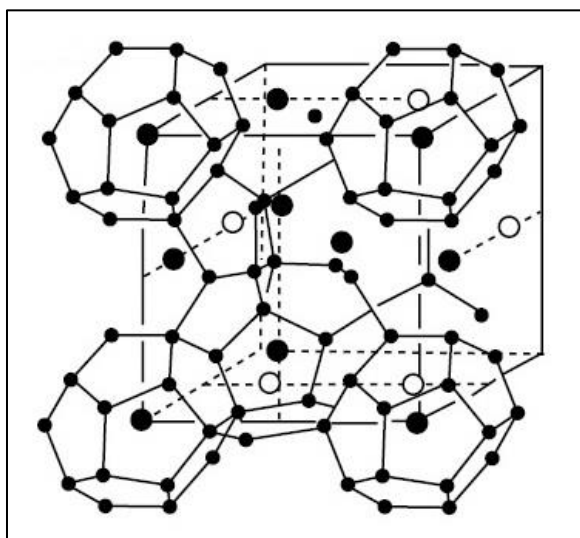


Figura 3.8— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato si  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

Una celda de hidratos con estructura sI puede contener hasta ocho moléculas de gas con diámetro un máximo de 5.8 [Å]; por lo que los elementos formadores típicos de este tipo de estructura son: metano, etano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. Tanto el metano, el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico, pueden ocupar las cavidades grandes y pequeñas, mientras que por su tamaño, el etano solo podrá estar contenido en las cavidades grandes.

### 3.7.2 Estructura sII

La estructura de los hidratos sII es más compleja que la anterior; también tiene una sistema cristalino cúbico pero su estructura cristalina es descrita como centrada.<sup>5</sup> Esto es mostrado en la Figura 3.9. Cada celda de la estructura sII contiene 136 moléculas de agua y está compuesta de dieciséis cavidades dodecaédricas pentagonales (cavidades pequeñas) y ocho cavidades hexadecaédricas (cavidades grandes); ambas cavidades son mostradas en la Figura 3.7 (a) y (c) respectivamente.<sup>1,2</sup>

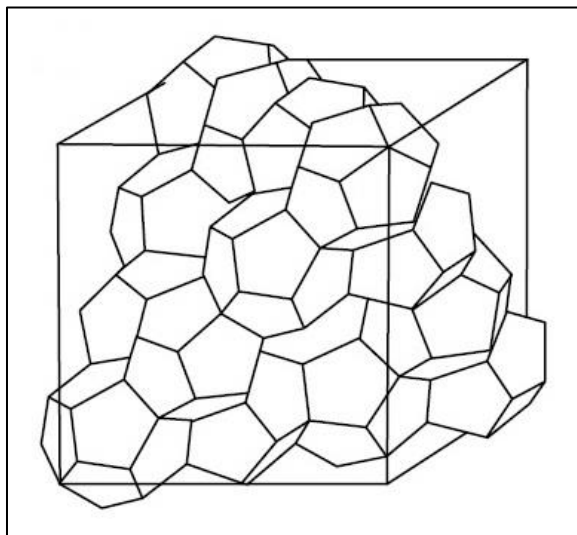


Figura 3.9— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato sII  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

Una celda de hidratos con estructura sII puede contener hasta veinticuatro moléculas de gas con un diámetro máximo de 6.9 [Å]; lo que le permite incluir moléculas de propano, iso-butano y n-butano; además de moléculas de tamaño más pequeño como el nitrógeno, estos cuatro elementos son considerados como los elementos formadores típicos para la estructura sII. En este caso, sólo el nitrógeno pueden ocupar las cavidades grandes y pequeñas, mientras que por su tamaño, el propano, iso-butano y n-butano solo podrá estar contenidos en las cavidades grandes.

Cabe destacar, que para que la estructura sII sea estable, será necesario que las cavidades pequeñas de ésta, estén siendo ocupadas.<sup>3</sup>

### 3.7.3 Estructura sH

La estructura sH de los hidratos es la menos común de las tres; tiene una sistema cristalino hexagonal y su estructura cristalina es descrita de igual forma hexagonal.<sup>5</sup> Esto es mostrado en la Figura 3.10. Cada celda de la estructura sH contiene 34 moléculas de agua y está compuesta de tres cavidades dodecaédricas pentagonales (cavidades pequeñas), dos cavidades dodecaédricas irregulares (cavidades medianas) y una cavidad icosaédrica (cavidad grande); las tres cavidades son mostradas en la Figura 3.7 (a), (d) y (e) respectivamente.<sup>1,2</sup>

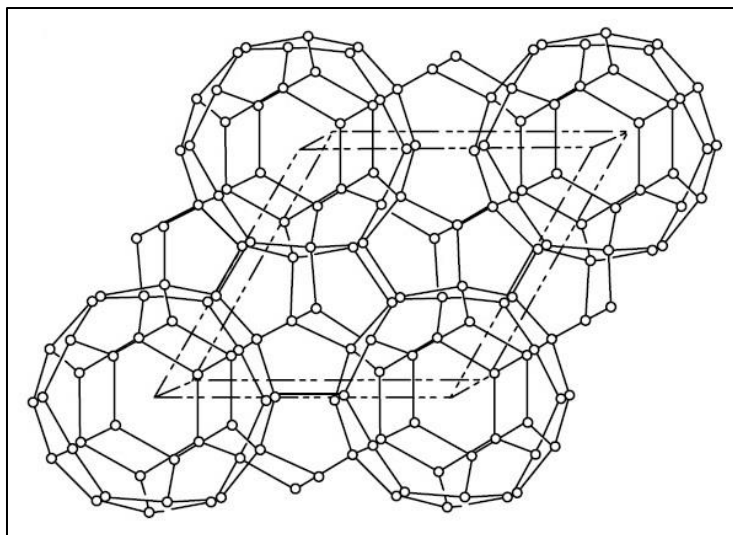


Figura 3.10— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato sH  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

Una celda de hidratos con estructura sH puede contener hasta seis moléculas de gas; pero para que esta estructura pueda formarse debe estar presente una molécula de algún elemento formador de estructura sI o estructura sII, como nitrógeno o metano, y una molécula pequeña de algún elemento formador de estructura sH; algunos de estos son: 2-metilbuteno, 2,2-dimetilbuteno, 2,2-dimetilpenteno, metilciclopenteno, etilciclopentano, metilciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, entre otros. Estos componentes no se encuentran normalmente en el gas natural, de hecho, la mayor parte de los análisis cromatográficos ni siquiera prueban por estos componentes.

Actualmente, no se tiene ningún registro de que este tipo de estructura se haya presentado alguna vez en sistemas de producción de gas natural.

### 3.7.4 Comparación de los tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas

A manera de comparación y resumen, la Tabla 3.4 muestra las características que fueron presentadas para los tres tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas.

| Concepto   | Estructura sI  |   | Estructura sII  |  | Estructura sH   |  |                                |
|--|--|---|-----------------|--|-----------------|--|--------------------------------|
| Sistema cristalino                                 | Cúbico   |   | Cúbico          |  | Hexagonal       |  |                                |
| Estructura cristalina                              | Primitiva  |   | Centrada        |  | Hexagonal       |  |                                |
| Número de moléculas de agua por unidad             | 46   |   | 136             |  | 34              |  |                                |
| Número máximo de moléculas de gas por unidad       | 8  |   | 24              |  | 6               |  |                                |
| Tamaño de la cavidad                               | Pequeño  | Grande  | Pequeño         | Grande   | Pequeño         | Mediano                                      | Grande                         |
| Descripción de la cavidad                          | 5 <sup>12</sup>  | 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>  | 5 <sup>12</sup> | 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>   | 5 <sup>12</sup> | 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> | 5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> |
| Número de cavidades por unidad                     | 2  | 6   | 16              | 8  | 3               | 2  | 1                              |
| Elementos formadores encontrados en el gas natural | CH <sub>4</sub><br>CO <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> S | CH <sub>4</sub><br>CO <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> S<br>C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | N <sub>2</sub>  | N <sub>2</sub><br>C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | No aplica       |  |                                |

Tabla 3.4— Comparación de los tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas

(Modificado de Sloan, 2007)<sup>5</sup>

### 3.7.5 Determinación del tipo de estructura cristalina de los hidratos de gas

El tipo de estructura de los hidratos no afecta su apariencia física, sus propiedades o los problemas que causa, sin embargo, si tiene un efecto significativo en las condiciones de presión y temperatura a la cual los hidratos se formarán. Los hidratos de estructura sII son más estables que aquellos de estructura sI, es por eso que las mezclas de gases que contenga componentes que forman hidratos de estructura sII (principalmente propano e iso-butano), formarán hidratos a temperaturas más altas que mezclas de gas similares que no contengan estos componentes.<sup>7</sup>

Cuando una mezcla de gases contiene elementos formadores de hidratos típicos de un solo tipo de estructura, esa será la estructura que tendrá el hidrato si llegara a formarse. Por otro lado, si la mezcla tuviera elementos formadores de hidratos típicos de ambas estructuras, el hidrato formado tendrá la estructura que sea termodinámicamente estable. Desde un punto de vista práctico, esta respuesta no representa gran ayuda para identificar la estructura que tendrá el hidrato formado a menos de que se lleven a cabo rigurosos y complicados cálculos.<sup>1</sup>

En 1982, al estudiar mezclas de etano y propano, Holder y Hand desarrollaron una gráfica, que permite determinar, en función de la temperatura y la fracción molar del etano, el tipo de estructura que tendrá el hidrato formado. El gráfico desarrollado es mostrado en la Figura 3.11.<sup>1</sup>

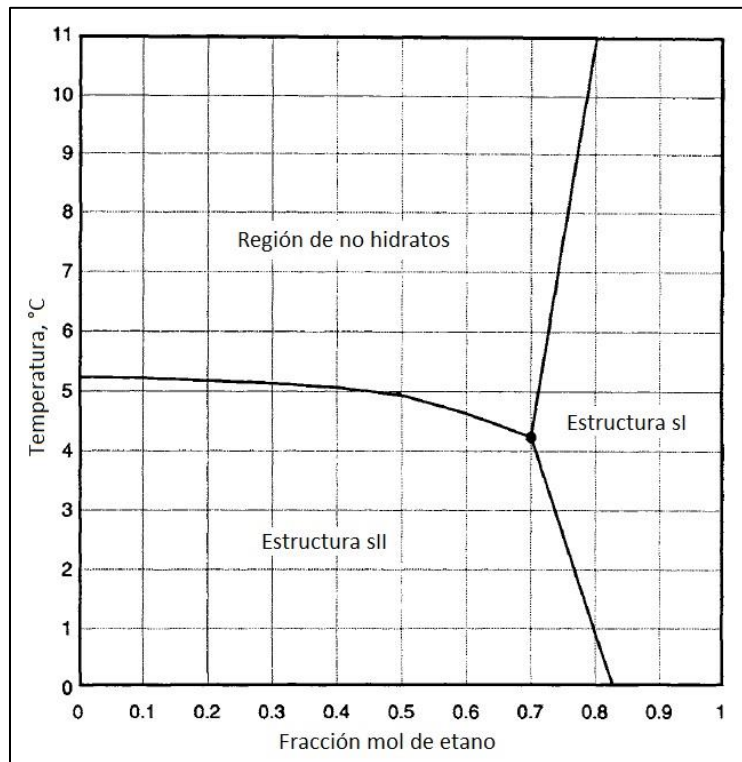


Figura 3.11— Gráfico para determinar la estructura cristalina de hidratos formados de mezclas de etano y propano (Modificado de Carroll, 2002)<sup>1</sup>

Por otra parte, en mezclas de metano y propano, normalmente formarán hidratos con estructura cristalina sII. Solo mezclas muy ricas en metano (mayor del 95%) formarán hidratos con estructura cristalina sI.<sup>1</sup>

Como ya fue mencionado anteriormente, fue en 1949, cuando von Stackelberg descubrió la relación entre el tamaño de las molécula del elemento formador de hidratos y el tipo de hidrato formado.<sup>1</sup> La Figura 3.12 muestra una representación gráfica del diámetro de los ocho elementos formadores de hidratos encontrados en el gas natural, y de acuerdo a éste, el tamaño de cavidad que podrían ocupar.

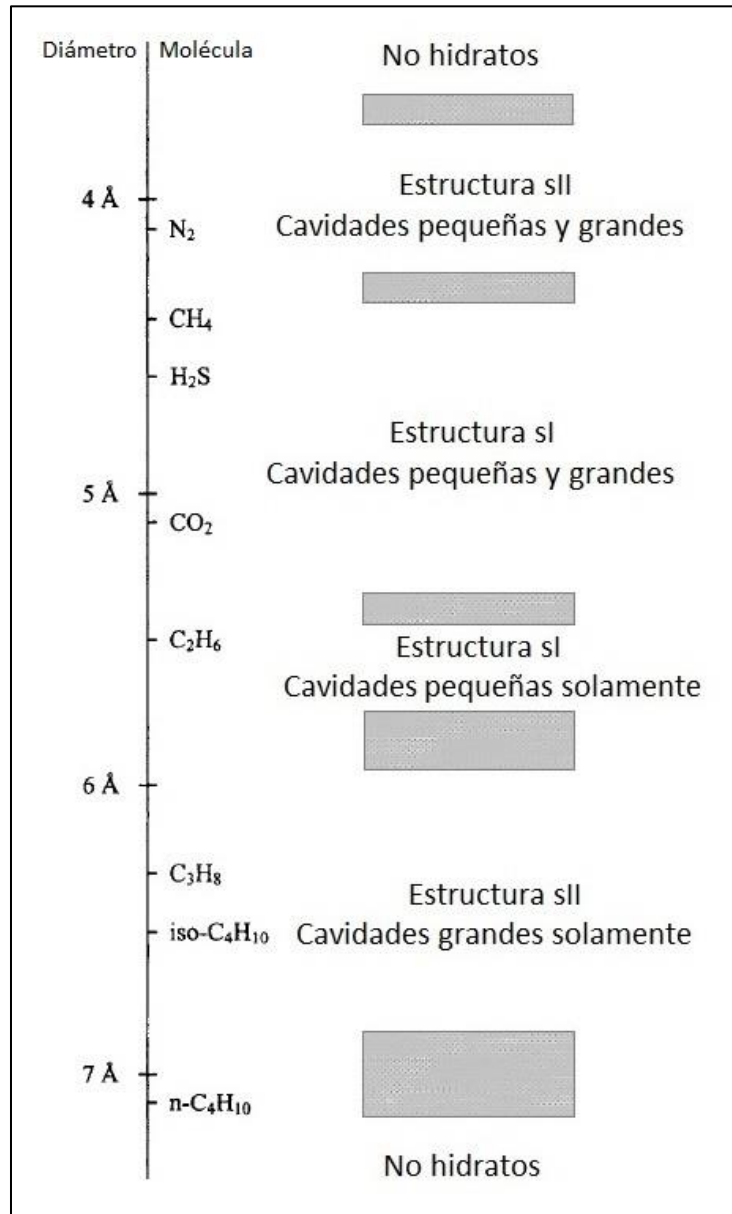


Figura 3.12— Relación del diámetro de las moléculas de elementos formadores de hidratos encontrados en el gas natural, tipo de estructura formada y tamaño de la cavidad ocupadas (Modificado de Carroll, 2002)<sup>1</sup>

De la Figura 3.12, se puede apreciar que ninguna molécula con diámetro menor a 3.8 [Å] o mayor a 7 [Å] formará hidratos.<sup>1</sup> Se pueden distinguir cuatro regiones y varias zonas de transición; en la primera región, se observa que moléculas con diámetro de entre 3.8 y 4.2 [Å] tendrán el tamaño suficiente para llenar las cavidades pequeñas y grandes de los hidratos con estructura sII; en la segunda región vemos que moléculas con diámetro de entre 4.4 y 5.4 [Å] tendrán el tamaño suficiente para llenar las cavidades pequeñas y grandes de los hidratos con estructura sI; en la tercera región, que comprende a las moléculas con diámetro de entre 5.6 y 5.8 [Å], se observa que estas sólo ocuparán las cavidades grandes de los hidratos con estructura sI, esto debido a que por su tamaño, ya no pueden ocupar las cavidades pequeñas; finalmente, la cuarta región abarca las moléculas más grandes, con diámetro de entre 6.0 y 6.9 [Å], que solo ocuparán las cavidades grandes de los hidratos con estructura sII.<sup>1</sup>

De igual forma, de la Figura 3.12, se puede entender con toda claridad, por qué solo son tomados ocho componentes del gas natural como formadores de hidratos, ya que cualquier otra molécula de mayor tamaño como el pentano, hexano, etc. no será capaz de entrar en ninguna de las cavidades que conforme la estructura cristalina del hidrato.

### 3.8 Propiedades físicas de los hidratos de gas

La estimación de las propiedades físicas de los hidratos es complicada, ya que dependen del tipo de hidrato que se trate, la molécula de gas que esté ocupando la cavidad y el grado de saturación que estas tengan.<sup>1</sup> A continuación se describen la forma en la que se determinan algunas de las propiedades más importantes de los hidratos de gas.

#### 3.8.1 Peso molecular

El peso molecular de los hidratos de gas ( $M$ ) puede ser determinado a partir de conocer el tipo de estructura cristalina y el grado de saturación que tienen sus cavidades. La Ecuación 3.1 permite realizar este cálculo.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> El caso del n-butano es una anomalía interesante ya que se encuentra en una zona de transición; por su tamaño, no debería de ser considerado como elemento formador de hidratos, de hecho por sí sólo, es incapaz de hacerlo; pero en la presencia de otro elemento formador de menor tamaño, puede ocupar las cavidades grandes de los hidratos con estructura sII.<sup>1</sup>

---



$$M = \frac{N_w M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i}$$

Ecuación 3.1

Donde  $N_w$  es el número de moléculas de agua en la cavidad: 46 para estructura sl y 136 para estructura sll;  $M_w$  es el peso molecular del agua;  $Y_{ij}$  es la fracción de las cavidades ocupadas tipo  $i$  por el elemento formador  $j$ ;  $v_i$  es el número de cavidades tipo  $i$ ;  $M_j$  es el peso molecular del elemento formador  $j$ ;  $c$  el número de elementos formadores presentes en la cavidad; y  $n$  es la cantidad del tipo de cavidades en el hidrato: dos para estructura sl y para estructura sll, y tres para estructura sH.<sup>1</sup>

La Tabla 3.5 muestra el peso molecular de algunos hidratos formados de componentes puros a 0°C.

| Elemento formador  | Estructura cristalina del hidrato | Saturación de la cavidad |        | Peso molecular [g/mol] |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------|------------------------|
|                    |                                   | Pequeña                  | Grande |                        |
| Metano             | sl                                | 0.8723                   | 0.9730 | 17.74                  |
| Etano              | sl                                | 0.0000                   | 0.9864 | 19.39                  |
| Propano            | sll                               | 0.0000                   | 0.9987 | 19.46                  |
| iso-Butano         | sll                               | 0.0000                   | 0.9987 | 20.24                  |
| Dióxido de carbono | sl                                | 0.7295                   | 0.9813 | 21.59                  |
| Ácido sulfhídrico  | sl                                | 0.9075                   | 0.9707 | 20.87                  |

Tabla 3.5— Peso molecular de algunos hidratos formados por componentes puros<sup>1</sup>

Un hecho interesante sobre el peso molecular de los hidratos es que este depende de la presión y la temperatura, dado que el grado de saturación de la cavidad es una función de estas condiciones, contrario a lo que sucede normalmente con el peso molecular que es constante para una sustancia dada.<sup>1</sup>

### 3.8.2 Densidad

La densidad de los hidratos de gas ( $\rho$ ) puede ser determinada de manera similar al peso molecular, por lo que también es necesario conocer el tipo de estructura cristalina y el grado de saturación que tienen sus cavidades. La Ecuación 3.2 permite realizar este cálculo.<sup>1</sup>

$$\rho = \frac{N_w M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cav}}$$

Ecuación 3.2

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro;  $V_{cav}$  es el volumen de la cavidad:  $1.728 \times 10^{-27}$  [m<sup>3</sup>] para estructura sl y  $5.178 \times 10^{-27}$  [m<sup>3</sup>] para estructura sll; y el resto de los términos representan lo mismo que en la Ecuación 3.1.<sup>1</sup>

La Ecuación 3.2 representa la masa de todas las moléculas, tanto de agua como de gas, que componen el hidrato, dividida entre el volumen de todas las cavidades que lo conforman.<sup>1</sup>

La Tabla 3.6 muestra la densidad de algunos hidratos formados de componentes puros a 0°C, se incluye la del hielo y el agua para comparación.

| Elemento formador  | Estructura cristalina del hidrato | Saturación de la cavidad |        | Densidad [g/cm <sup>3</sup> ] |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------|
|                    |                                   | Pequeña                  | Grande |                               |
| Metano             | sl                                | 0.8723                   | 0.9730 | 0.913                         |
| Etano              | sl                                | 0.0000                   | 0.9864 | 0.917                         |
| Propano            | sll                               | 0.0000                   | 0.9987 | 0.899                         |
| iso-Butano         | sll                               | 0.0000                   | 0.9987 | 0.934                         |
| Dióxido de carbono | sl                                | 0.7295                   | 0.9813 | 1.107                         |
| Ácido sulfhídrico  | sl                                | 0.9075                   | 0.9707 | 1.046                         |
| Hielo              | —                                 | —                        | —      | 0.917                         |
| Agua               | —                                 | —                        | —      | 1.000                         |

Tabla 3.6— Densidad de algunos hidratos formados por componentes puros<sup>1</sup>

Puede notarse que la densidad de los hidratos compuestos por gases hidrocarburos es muy similar a la del hielo, y de aquellos compuestos por gases no hidrocarburos, es incluso mayor que la del agua líquida.

### 3.8.3 Entalpía de fusión

Otra propiedad de los hidratos de gas de gran interés para la industria petrolera es la entalpía de fusión, de la cual es posible estimar la temperatura que sería requerida para derretir un bloqueo por hidratos que pudiera haberse generado si la estrategia de aseguramiento de flujo fallara.

Un método que existe para estimar el efecto de la temperatura en la entalpía de fusión en un hidrato formado por un componente puro es el llamado acercamiento Clapeyron, la Ecuación 3.3 es utilizada para esta aplicación.<sup>1</sup>

$$\frac{d \ln p}{d \frac{1}{T}} = \frac{\Delta H}{zR}$$

Ecuación 3.3

Donde  $p$  es la presión de interés;  $T$  es la temperatura absoluta de interés;  $\Delta H$  la entalpía de fusión;  $z$  el factor de compresibilidad del gas que este formando el hidrato; y  $R$  que es la constante universal de los gases.<sup>1</sup>

Cabe destacar que esta ecuación hace la suposición que el volumen molar del agua líquida es significativamente menor que el volumen molar del gas, y que sólo es válida para hidratos formados de componentes puros.<sup>1</sup> La ecuación para un hidrato de gas formado naturalmente, es decir, de una mezcla de gases, no es reportada en ninguna de la literatura consulta, pero es de suponerse que sería necesario conocer el tipo de estructura cristalina que tiene el hidrato y el grado de saturación de sus cavidades como en las ecuaciones anteriores.

La Tabla 3.7 muestra la entalpía de fusión de algunos hidratos formados por componentes puros, se incluye la del hielo para comparación.

Como podrá notarse, los valores entre los hidratos y el hielo, varían enormemente, esto se debe a que cuando el hielo se está derritiendo se volverá agua líquida, en cambio, cuando un hidrato se está derritiendo, tiene que formar agua líquida y el liberar el gas que tenía atrapado, el cual se encuentra en un estado de mayor energía.<sup>1</sup>

---

| Elemento formador | Estructura cristalina del hidrato | Entalpía de fusión |          |
|-------------------|-----------------------------------|--------------------|----------|
|                   |                                   | [kJ/g]             | [kJ/mol] |
| Metano            | sl                                | 3.060              | 54.20    |
| Etano             | sl                                | 3.700              | 71.80    |
| Propano           | sII                               | 6.640              | 129.20   |
| iso-Butano        | sII                               | 6.580              | 133.20   |
| Hielo             | —                                 | 0.333              | 6.01     |

Tabla 3.7— Entalpía de fusión de algunos hidratos formados por componentes puros<sup>1</sup>

### 3.8.4 Capacidad calorífica

En el caso de la capacidad calorífica de los hidratos, la cantidad de datos experimentales es muy limitada.<sup>1</sup> En la Tabla 3.8 se proporcionan datos de algunos hidratos formados de componentes puros, se incluye la del hielo para comparación.

| Elemento formador | Estructura cristalina del hidrato | Capacidad calorífica |            |
|-------------------|-----------------------------------|----------------------|------------|
|                   |                                   | [J/g·°C]             | [J/mol·°C] |
| Metano            | sl                                | 2.25                 | 40.0       |
| Etano             | sl                                | 2.20                 | 43.0       |
| Propano           | sII                               | 2.20                 | 43.0       |
| iso-Butano        | sII                               | 2.20                 | 45.0       |
| Hielo             | —                                 | 2.06                 | 37.1       |

Tabla 3.8— Capacidad calorífica de algunos hidratos formados por componentes puros<sup>1</sup>

Debido al limitado rango de temperaturas en los que los hidratos pueden formarse y permanecer estables, es probablemente seguro asumir que estos valores son constantes.<sup>1</sup>

### 3.8.5 Capacidad de almacenamiento

Si se desea estimar el volumen de gas dentro de las cavidades de un hidrato formado por un componente puro cuando este se expande a condiciones estándar, es posible hacerlo mediante la Ley de los Gases Ideales.<sup>1</sup>

Es importante mencionar que de usarse la Ley de los Gases Ideales, se está haciendo la suposición que las cavidades del hidrato están completamente saturadas y solo será válida para hidratos formados por componentes puros y si se conoce la concentración mol del elemento formador.<sup>1</sup>

La ecuación para un hidrato de gas formado naturalmente, es decir, de una mezcla de gases, no es reportada en ninguna de la literatura consultada, pero, de igual forma, es de suponerse que sería necesario conocer el tipo de estructura cristalina que tiene el hidrato y el grado de saturación de sus cavidades como en las ecuaciones anteriores.

### **3.9 Uso potencial de los hidratos de gas**

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, los hidratos de gas son un problema grave en los sistemas de producción de gas natural en aguas profundas, de ahí que la industria petrolera ha tenido la necesidad de estudiarlos y entenderlos para poder inhibir su formación y definir una estrategia de aseguramiento de flujo que sea la mejor opción técnica y económica para cada desarrollo.

Pero cuando los hidratos no son formados dentro de las tuberías donde representan un riesgo y un grave problema para las operaciones de producción y transporte, estos se encuentran de manera abundante en la superficie terrestre, sobre todo en los márgenes continentales del océano y en la región del permafrost del Ártico, y de ser extraídos, prometen ser una fuente potencial de gas natural que resuelva las necesidades de este hidrocarburo por varios siglos, incluso han sido llamados “oro blanco”, haciendo referencia al sobrenombre del petróleo.<sup>2,8</sup>

Además, con el gran potencial de almacenamiento de los hidratos, estos se han convertido en un medio atractivo para transportar gas natural de campos pequeños e inutilizados. Se estima que cerca del 70% de las reservas convencionales de gas natural se encuentran en yacimientos que se encuentran muy lejos de los ductos existentes o que por su tamaño no justifican invertir en nuevas o plantas de licuefacción, que comparadas con las plantas necesarias para generar hidratos tienen costos mucho mayores.<sup>8</sup>

#### **3.9.1 Como fuente de gas natural**

En todo el presente capítulo, se ha demostrado que los hidratos de gas contienen en su interior grandes cantidades de gas natural, Berner hizo estimaciones volumétricas de las cantidades almacenadas en hidratos típicos con estructura cristalina *sl* y *sII*, y concluyó que un metro cúbico de hidratos con las cavidades saturadas al 100% de gases hidrocarburos, disociado a condiciones

---

estándar, contiene 193 [m<sup>3</sup>] de gas natural, si las cavidades estuvieran saturadas al 96% y con un 5% de impurezas, este contendría 174 [m<sup>3</sup>] de gas natural y aun si tuviera 8% de impurezas con esa misma saturación, este contendrá 160 [m<sup>3</sup>] de gas natural. Aun con la última estimación, los recursos prospectivos de gas natural en hidratos son sumamente grandes, tan solo en Estados Unidos, la US Geological Survey estima que los recursos prospectivos de hidratos de gas en ese país son de 200,000 [Bpc], si comparamos que su consumo anual de gas natural es de cerca de 22 [Bpc] y aun tomando en cuenta que se espera que solo sea económicamente rentable recuperar el 1% de los recursos de hidratos, estos tendrían el potencial de cubrir las necesidades de consumo a los niveles actuales por lo próximos cien años.<sup>2,8</sup>

En el lecho marino, la zona de estabilidad de los hidratos inicia a los 500 metros, y llegará hasta donde el gradiente geotérmico se lo permita, ya que a mayores profundidades, la temperatura de los sedimentos es demasiado alta para que estos existan. La mayor profundidad a la que han sido detectados por medio de registro geofísicos es a 2,000 metros.<sup>2</sup> La dificultad de producir hidratos no radica en alcanzar la fuente, si no en traerlos a la superficie sin que estos empiecen a desasociarse en el recorrido, debido a la disminución de presión y al aumento de la temperatura, por lo que es necesario desarrollar la tecnología que permita traerlos a la superficie pero a las condiciones de estabilidad en las que se encuentran, para que la liberación del gas suceda de manera controlada y éste, realmente pueda ser aprovechado.<sup>8</sup>

Un riesgo sumamente grave de iniciar la extracción de hidratos, sobre todo los que se encuentran presentes en el lecho marino, sin la tecnología adecuada, es que una liberación incontrolada de gases hidrocarburos en el océano podría causar un aumento en la salinidad del agua, lo que traería un impacto ecológico y en el clima del planeta con consecuencias catastróficas.

Otro aspecto relevante de los hidratos de gas que debe ser estudiado a fondo, tanto para la industria petrolera como antes de iniciar su producción, es que los hidratos de gas cambian la firmeza de los sedimentos del lecho marino, por lo que es necesario para entender su comportamiento en estas condiciones para así poder cuantificar los riesgos de las instalaciones en aguas profundas, ya sea el equipo submarino característico de este tipo de desarrollos en la producción actual de hidrocarburos o en los equipos que sean necesarios para la extracción de estos cuando suceda.<sup>2</sup>

### **3.9.2 Para el transporte y almacenamiento de gas natural**

Para que sea posible el transporte y almacenamiento de gas natural en hidratos se requiere de instalaciones que cuenten con un suministro constante de gas y agua entre 5 y 15 °C bajo presiones de entre 145 y 360 [lb/pg<sup>2</sup>] para poder procesar entre 155 y 160 [m<sup>3</sup>] de gas natural y obtener 1 [m<sup>3</sup>]

de hidratos. Esta ganancia volumétrica es ligeramente menor que la que se obtiene con el gas natural licuado (LNG) o con la compresión del gas, pero dado que estos procesos requieren de temperaturas de  $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presiones de hasta  $2,900\text{ [lb/pg}^2\text{]}$  respectivamente, la implementación de plantas de proceso para generar hidratos de gas reduciría los costos de operación asociados a generar LNG o gas comprimido dramáticamente.<sup>8</sup>

Otro factor que debe considerarse es que los hidratos una vez que han sido formados, está probado que pueden permanecer estables hasta por dos años en regiones árticas de Rusia y Noruega. Además que desde el punto de vista de seguridad al transportarlos, cuando los hidratos son prendidos, éstos se quemaran lentamente y no explotaran, contrario a lo que sucede con el LNG o aún más con el gas comprimido.<sup>8</sup>

En Japón, Mitsui Engineering Shipbuilding Corporation está trabajando en el desarrollo de la ingeniería de una planta que se estima tendrá capacidad de procesar 600 kilos de hidratos diarios.<sup>8</sup>

---

---

## **Capítulo IV**

### **Métodos de predicción de condiciones de formación de hidratos**

El primer problema cuando se diseñan instalaciones que involucran el riesgo de la formación de hidratos, es el predecir las condiciones de presión y temperatura a las cuales estos empezarán a formarse. Es por eso que desde hace más de setenta años se han desarrollado distintos métodos que permiten predecir en qué momento se darán dichas condiciones, las cuales son presentadas de manera gráfica en curvas de generación de hidratos, como la que fue mostrada en la Figura 2.2. El simulador numérico desarrollado en el presente trabajo, permite determinar curvas de generación de hidratos para cualquier composición de gas natural.

Los primeros dos métodos que se presentan son considerados solo como aproximados, y pueden ser usados para obtener una rápida estimación de las condiciones de formación. Hay que tomar en cuenta que solo requieren la densidad relativa del gas y que siempre, a una menor cantidad de información usada como dato, menor exactitud tendrá el resultado.

El siguiente método que se presenta, es mucho más exacto ya que toma en cuenta la composición del gas y permite determinar la presión o temperatura a la que, para cierto gas natural, se darán condiciones de formación de hidratos, hay que tener precaución cuando es utilizado en gases amargos, pero durante muchos años fue considerado como un gran avance en materia de hidratos, y aún ahora puede ser utilizado ya que sus resultados siguen siendo válidos para propósitos de ingeniería. Cabe mencionar que este método fue el utilizado para la construcción de las curvas de generación de hidratos que son predichas por el simulador numérico desarrollado.

Finalmente, los últimos tres métodos, los cuales solamente serán mencionados, están basados en rigurosos modelos termodinámicos y han sido utilizados para el desarrollo de los programas comerciales y permiten determinar no solo las condiciones de formación de hidratos; si no un amplio espectro de cálculos adicionales.

#### **4.1 Métodos aproximados**

##### **4.1.1 Método de la Densidad Relativa**

Este método fue desarrollado en 1945 por Katz et al.<sup>1</sup> La gran ventaja que presenta, es su simplicidad, involucra un solo gráfico de presión contra temperatura teniendo como tercera variable la densidad relativa del gas, El gráfico de este método es mostrado en la Figura 4.1 y se puede notar

---



que la primera curva es la del metano puro, que representa el mínimo peso molecular que podría tener un gas natural.

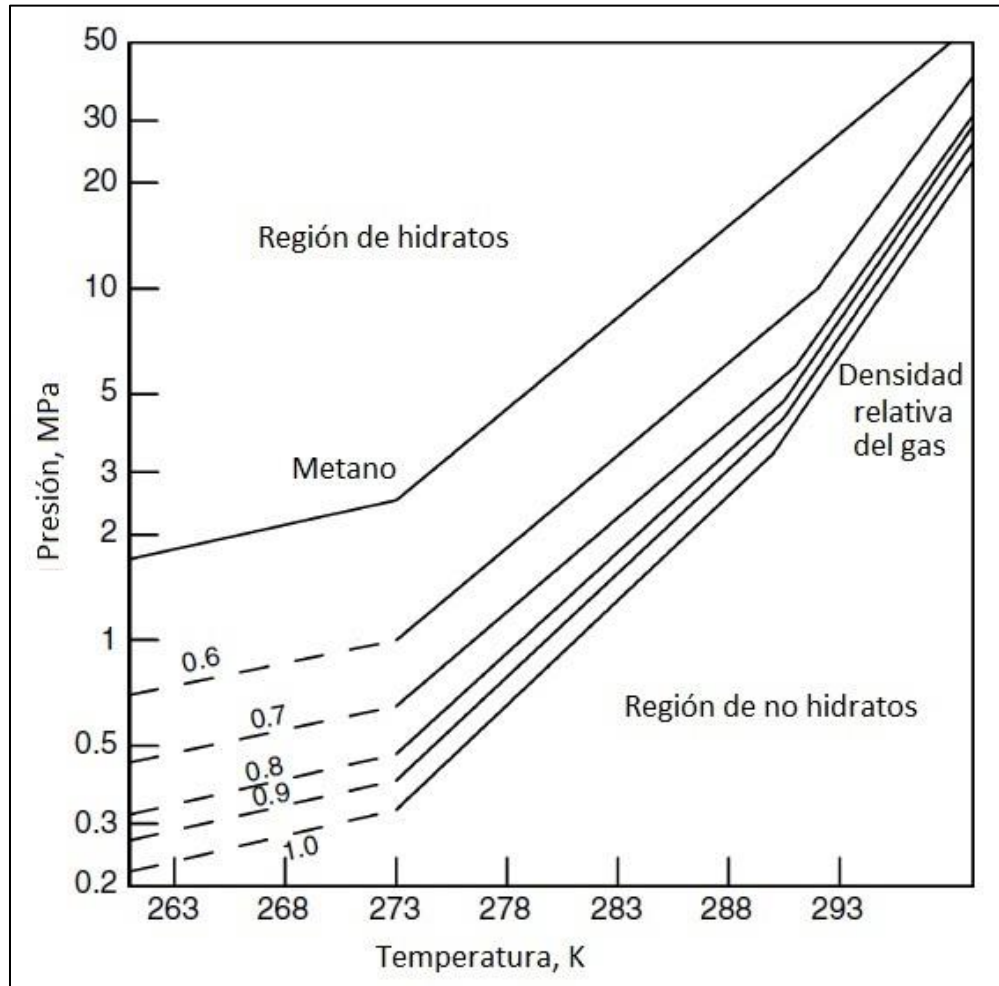


Figura 4.1— Gráfico del Método de la Densidad Relativa  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

El uso de este gráfico es muy sencillo, una vez que se conoce la densidad relativa del gas, se pueden resolver dos tipos de problemas:

- Dadas ciertas condiciones de presión y temperatura, se puede determinar si se está dentro de la región en que los hidratos se formarán y serán estables.
- Para una presión o temperatura dada, se puede determinar la otra variable para las condiciones en las que iniciará la formación de hidratos.

Para el primer caso, se inicia localizando las condiciones de presión y temperatura en el gráfico, si el punto está a la izquierda y arriba de la curva, que corresponda a la densidad relativa de dicho gas,

estas condiciones están dentro de la región de formación y estabilidad de hidratos. Por otro lado, si el punto se encuentra a la derecha y por abajo de la curva que corresponda a la densidad relativa del gas, las condiciones estarán fuera de la región de formación de hidratos.

Para el segundo caso, si se desea conocer la presión a la que se formaran hidratos a una temperatura específica, se entra al gráfico por el eje de las abscisas hasta que la curva de la densidad relativa es alcanzada, para después leer el valor de la presión en el eje de las ordenadas. Si se desea conocer la temperatura a la que se formarán hidratos a una presión específica, se repite el proceso de manera inversa.

Como alternativa al uso del gráfico del Método de la Densidad Relativa, se han desarrollado varias correlaciones empíricas, dos de las más comunes se presentan a continuación. La primera fue la desarrollada por Markogon<sup>5</sup> y es mostrada en la Ecuación 4.1.

$$\ln p = 2.3026\alpha + 0.1144(T + \beta T^2)$$

Ecuación 4.1

Dónde:

$$\alpha = 2.681 - 3.811\gamma_g + 1.679\gamma_g^2$$

$$\beta = -0.006 + 0.011\gamma_g + 0.011\gamma_g^2$$

La segunda es la desarrollada por Kobayashi et al.<sup>3</sup> y es mostrada en la Ecuación 4.2. Los valores que toman las constantes son mostrados en la Tabla 4.1.

$$T = 1 / \left[ \begin{array}{l} A + B(\ln \gamma_g) + C(\ln p) + D(\ln \gamma_g)^2 + E(\ln \gamma_g)(\ln p) + F(\ln p)^2 \\ + G(\ln \gamma_g)^3 + H(\ln \gamma_g)^2(\ln p) + I(\ln \gamma_g)(\ln p)^2 + J(\ln p)^3 + K(\ln \gamma_g)^4 \\ + L(\ln \gamma_g)^3(\ln p) + M(\ln \gamma_g)^2(\ln p)^2 + N(\ln \gamma_g)(\ln p)^3 + Q(\ln p)^4 \end{array} \right]$$

Ecuación 4.2

Ambas correlaciones fueron desarrolladas para unidades del sistema inglés (temperatura en [°F] y presión en [lb/pg<sup>2</sup>]), y cabe mencionar que ninguno de los autores indica la exactitud que tiene el ajuste.

Como se puede observar, este método, ya sea de manera gráfica o por medio de correlaciones, no incluye la composición del gas, por lo que solo debe ser tomado como un aproximado y su uso en gases amargos no está recomendado.

| Constante | Valor                       |
|-----------|-----------------------------|
| A         | $2.7707715 \times 10^{-3}$  |
| B         | $-2.782238 \times 10^{-3}$  |
| C         | $-5.649288 \times 10^{-4}$  |
| D         | $-1.298593 \times 10^{-3}$  |
| E         | $1.407119 \times 10^{-3}$   |
| F         | $1.7885744 \times 10^{-3}$  |
| G         | $1.130284 \times 10^{-4}$   |
| H         | $5.972835 \times 10^{-4}$   |
| I         | $-2.3279181 \times 10^{-4}$ |
| J         | $-2.6840758 \times 10^{-5}$ |
| K         | $4.6610555 \times 10^{-3}$  |
| L         | $5.5542412 \times 10^{-4}$  |
| M         | $-1.4727765 \times 10^{-5}$ |
| N         | $1.3938082 \times 10^{-5}$  |
| Q         | $1.48850510 \times 10^{-5}$ |

Tabla 4.1— Valores de las constantes de la Ecuación 4.2<sup>3</sup>

#### 4.1.2 Método de Baillie & Wichert

Este método fue desarrollado en 1987 por Baillie y Wichert,<sup>1</sup> tomando como base el gráfico del Método de la Densidad Relativa. El gráfico desarrollado comprende gases con una densidad relativa de 0.6 a 1.0 y es capaz de corregir por la cantidad de propano presente en el gas, hasta en un 10% mol y por la presencia de ácido sulfhídrico, hasta en un 50% mol. Que este gráfico sea útil en gases amargos, le da una ventaja sobre el Método de la Densidad Relativa, pero esta ventaja viene de la mano con la complejidad de su uso. El gráfico de este método es mostrado en la Figura 4.2.

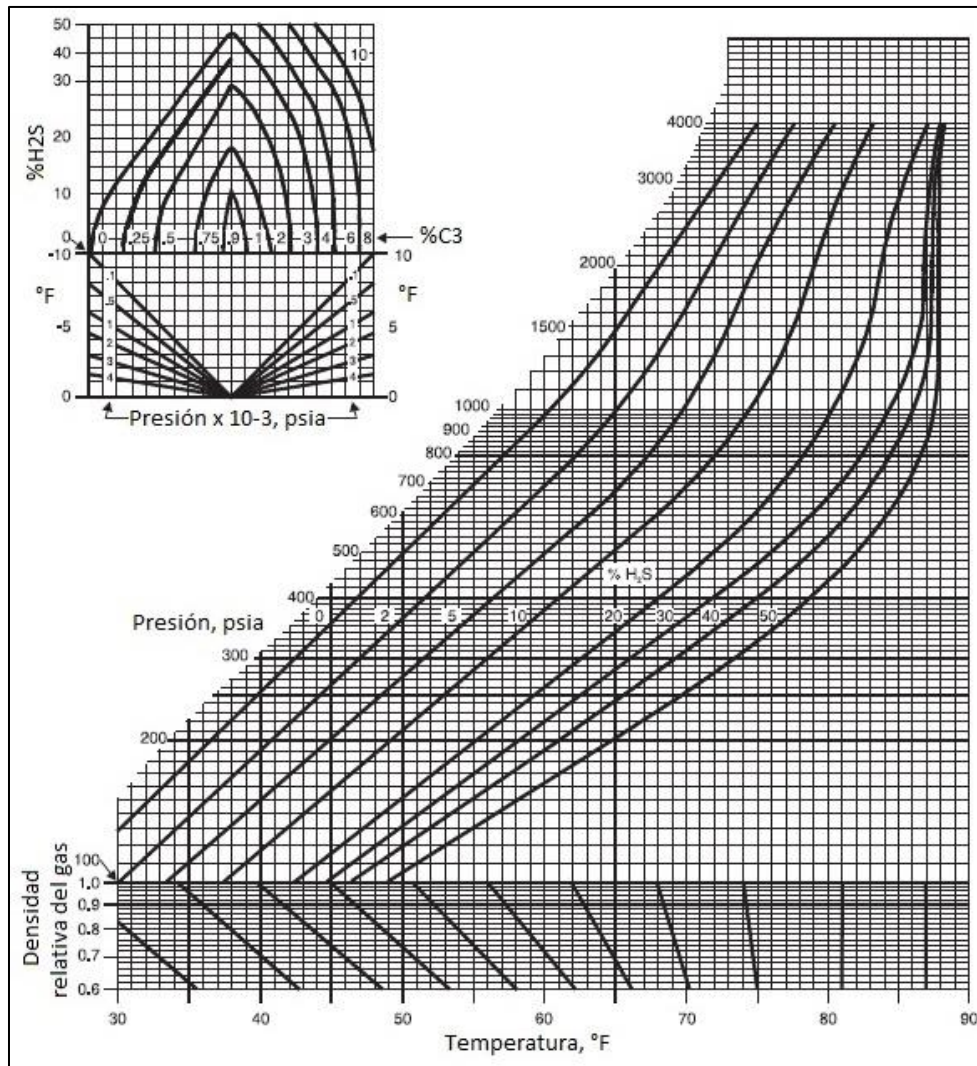


Figura 4.2— Gráfico del Método de Baillie & Wichert  
(Modificado de GPSA, 2004)<sup>4</sup>

El uso del gráfico del Método de Baillie & Wichert no es ni simple ni intuitivo. A continuación se dan los pasos a seguir para determinar la temperatura de formación de hidratos a una presión dada.

- i. Se inicia localizando la presión en el eje inclinado del gráfico principal, y se mueve horizontalmente hasta que la curva que corresponda a la concentración de ácido sulfhídrico es alcanzada.
- ii. De ahí se baja en línea recta hasta la densidad relativa que le corresponda al gas natural y con ayuda de las líneas inclinadas se lee una temperatura base del eje en la parte inferior del gráfico principal.
- iii. Con ayuda del gráfico secundario, se realizará la corrección por propano. Entrando primero con concentración de ácido sulfhídrico en la parte superior izquierda, hasta que se alcanza la

curva que corresponde a la fracción mol de propano. Se baja en línea recta hasta la presión dada y dependiendo de la parte de esta sección del gráfico secundario en la que se localice, es donde se leerá la corrección de temperatura; si se encuentra de lado izquierdo, la corrección será negativa; si se encuentra del lado derecho, la corrección será positiva.

- iv. La temperatura a la cual se formaran hidratos, a cierta presión dada, será la suma algebraica de la temperatura base y la corrección de temperatura.

El proceso para determinar la presión de formación de hidratos a una temperatura dada es aún más complejo que el anterior, ya que requiere además un proceso iterativo, donde debe suponerse una presión de formación e iterar hasta que el resultado es alcanzado, a continuación se dan los pasos a seguir.

- i. Se inicia suponiendo una presión de formación, y se realiza la corrección por propano con ayuda del gráfico secundario. Entrando primero con la concentración de ácido sulfhídrico en la parte superior izquierda, hasta que se alcanza la curva que corresponde a la fracción mol de propano. Se baja en línea recta hasta la presión supuesta y dependiendo de la parte de esta sección del gráfico secundario en la que se localice, es de donde se leerá la corrección de temperatura; si se encuentra de lado izquierdo, la corrección será negativa; si se encuentra del lado derecho, la corrección será positiva.
- ii. A la temperatura dada se le suma o resta la corrección de temperatura para obtener la temperatura base.
- iii. En la parte inferior del gráfico principal, con ayuda de las líneas inclinadas, se localiza la temperatura base y se mueve verticalmente hasta la densidad relativa que corresponda.
- iv. Ahora, se sube en línea recta hasta que la curva que corresponda a la concentración de ácido sulfhídrico es alcanzada, y se lee una presión en el eje inclinado del gráfico principal.
- v. Si la presión leída es diferente a la presión supuesta. Ésta se tomara como la presión supuesta y se inicia el proceso nuevamente. Una práctica común es utilizar el Método de la Densidad Relativa para encontrar una presión supuesta que permita que las iteraciones converjan de una manera más rápida.
- vi. Una vez que la presión leída es igual a la presión supuesta, se asume que ésta será la presión a la cual se formaran hidratos a cierta temperatura dada.

Como puede observarse, la complejidad en el uso de este método es mucho mayor que en el Método de la Densidad Relativa. Esto queda compensado por el hecho de que puede ser utilizado con gases amargos y que corrige la temperatura de formación por la presencia de propano. Pero aun así, debe ser considerado como aproximado ya que no considera la composición del gas.

### 4.1.3 Método para determinar los límites de expansión del gas natural al paso de restricciones

Este método fue desarrollado por Katz et al. incluso antes del Método de la Densidad Relativa, lo que se buscaba, era estimar los límites de la expansión adiabática antes de que la formación de hidratos ocurriera, principalmente en los estranguladores y algunas válvulas en superficie, por lo que se desarrollaron la serie de gráficos que consideran el efecto Joule-Thomson para densidades relativas desde 0.55 hasta 1.0. Estos gráficos fueron generados usando los diagramas iniciales de Mollier (entalpia y entropía) para gas natural desarrollados por Brown.<sup>2</sup>

De la Figura 4.3 a la Figura 4.5 se presentan los gráficos para gases naturales con una densidad relativa de 0.6, 0.7 y 0.8 respectivamente, por ser los de mayor utilidad.

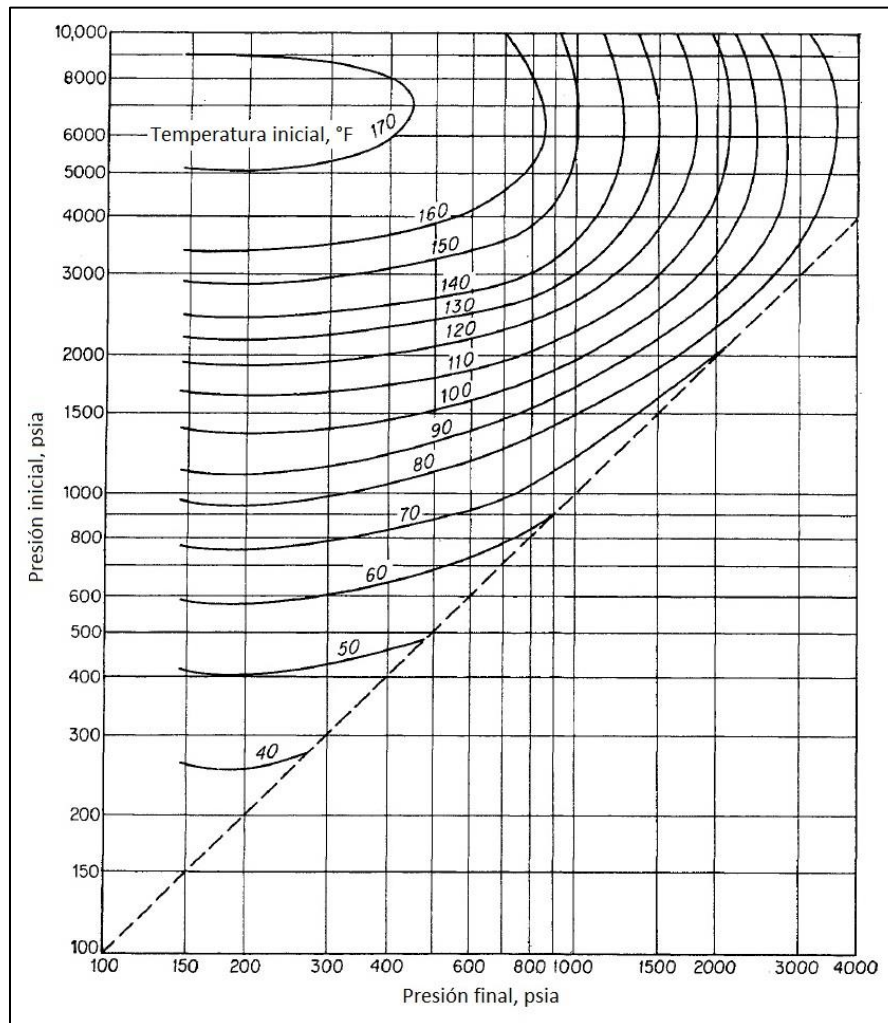


Figura 4.3— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.6  
(Modificado de Katz, 1959)<sup>6</sup>

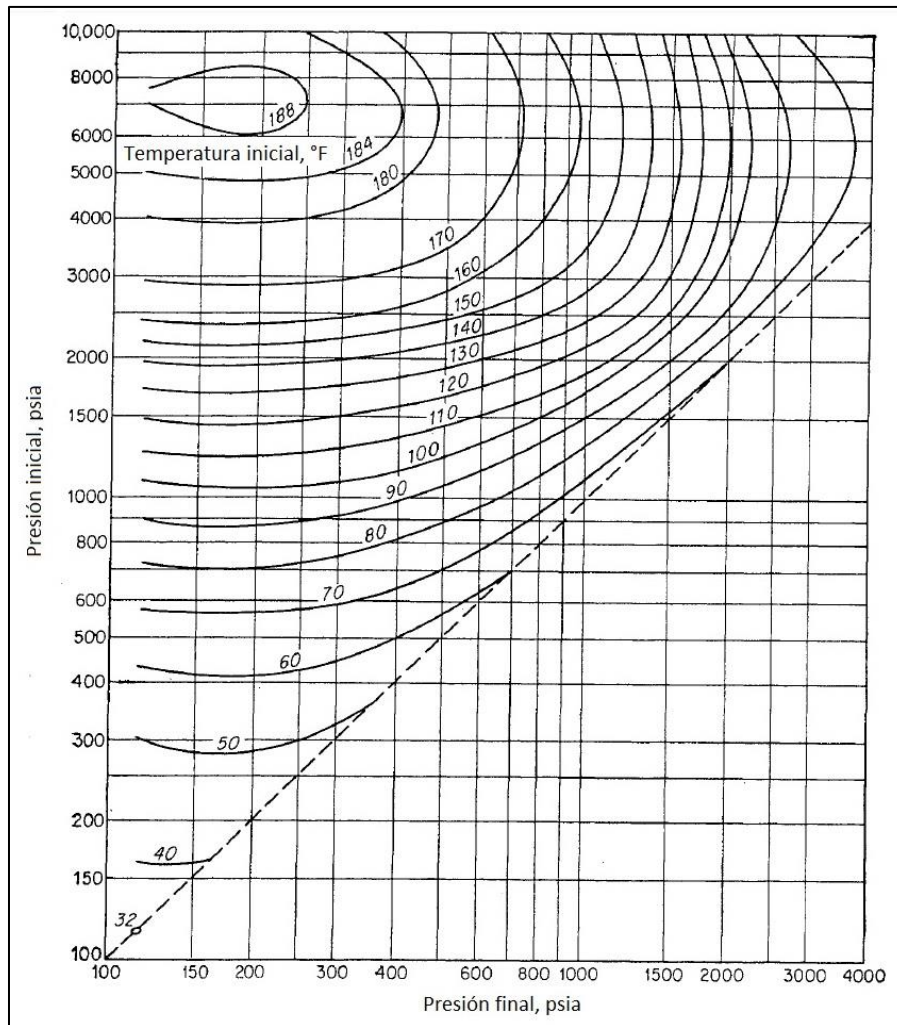


Figura 4.4— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.7  
(Modificado de Katz, 1959)<sup>6</sup>

Al igual que el gráfico del Método de la Densidad Relativa, su uso es muy sencillo, se inicia localizando la presión inicial del gas natural antes que fluya por la restricción en el eje de las abscisas, y se desplaza horizontalmente hasta que la temperatura inicial sea alcanzada en la curva correspondiente, finalmente, se lee el valor de la presión final en el eje de las ordenadas. Este valor de presión es el límite de la expansión que podría tener el gas natural al salir de la restricción sin que exista el riesgo de generación de hidratos.

Debe tomarse en cuenta que estos gráficos no consideran la expansión del agua libre presente antes de la restricción, por lo que se asume una expansión monofásica exclusiva del gas natural.<sup>2</sup>



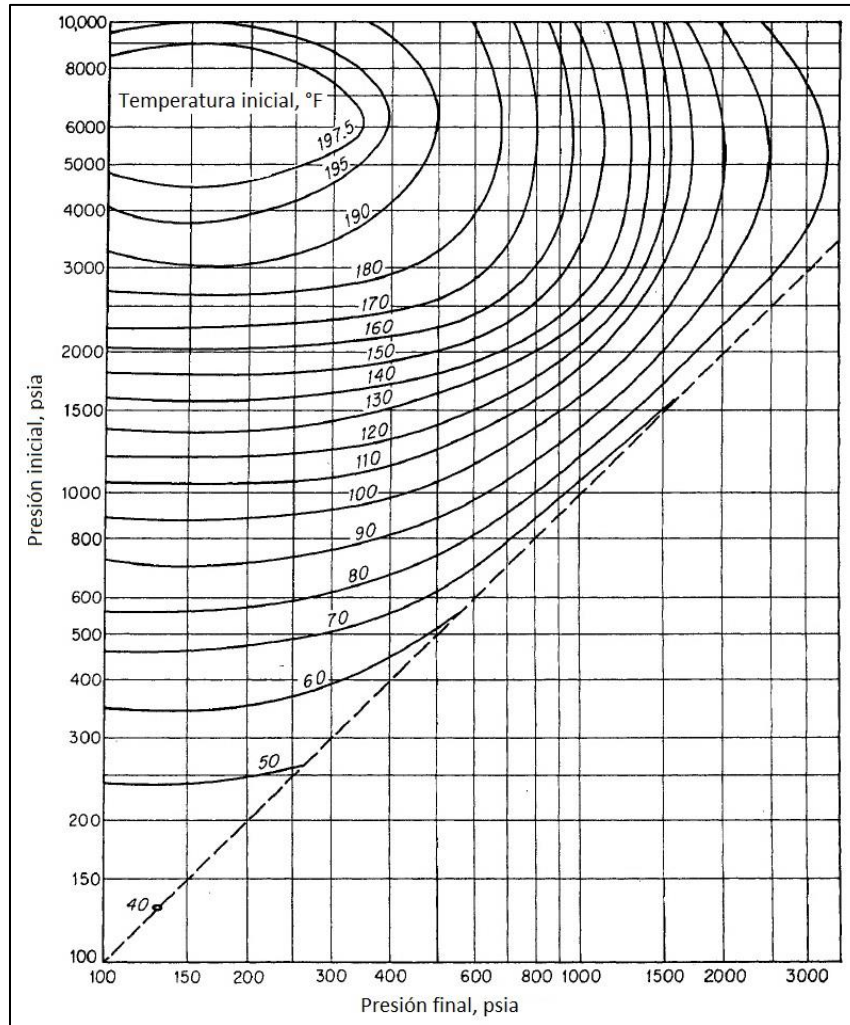


Figura 4.5— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.8 (Modificado de Katz, 1959)<sup>6</sup>

Al igual que los métodos anteriores, solo debe ser considerado como aproximado, y su uso en gases amargos no está recomendado.

#### 4.2 Métodos basados en equilibrio trifásico ( $L_w$ -H-V)

La condición de equilibrio trifásico, donde existe agua líquida ( $L_w$ ), hidrato (H) y vapor (V), es utilizada como base para calcular la presión y la temperatura de formación de hidratos para una composición específica de gas y en la presencia de agua libre. El método que logró determinar este equilibrio se presenta a continuación.



### 4.2.1 Método del Factor-K

Este método fue desarrollado en 1941 Katz et al.<sup>1</sup> y presenta una gran ventaja sobre los dos métodos presentados anteriormente porque toma en consideración la composición del gas. El Factor-K (del cual el método recibe su nombre) está definido como:

$$K_i = \frac{y_i}{s_i}$$

Donde  $y_i$  y  $s_i$  son las fracciones molares del componente  $i$  en fase gaseosa y en el hidrato respectivamente. Como se puede notar el agua no está incluida en los cálculos y se da por hecho que existe suficiente agua libre presente para que los hidratos se formen.

Existen gráficos para encontrar el valor de  $K_i$  para cada uno de los ocho elementos formadores de hidratos encontrados en el gas natural. Estos gráficos se muestran de la Figura 4.6 a la Figura 4.13. Todos aquellos elementos que son no-formadores, se les asigna un valor de  $K_i$  igual a infinito, esto debido a que su valor de  $s_i$  (fracción molar en el hidrato) será cero (ya que no formarán hidrato).

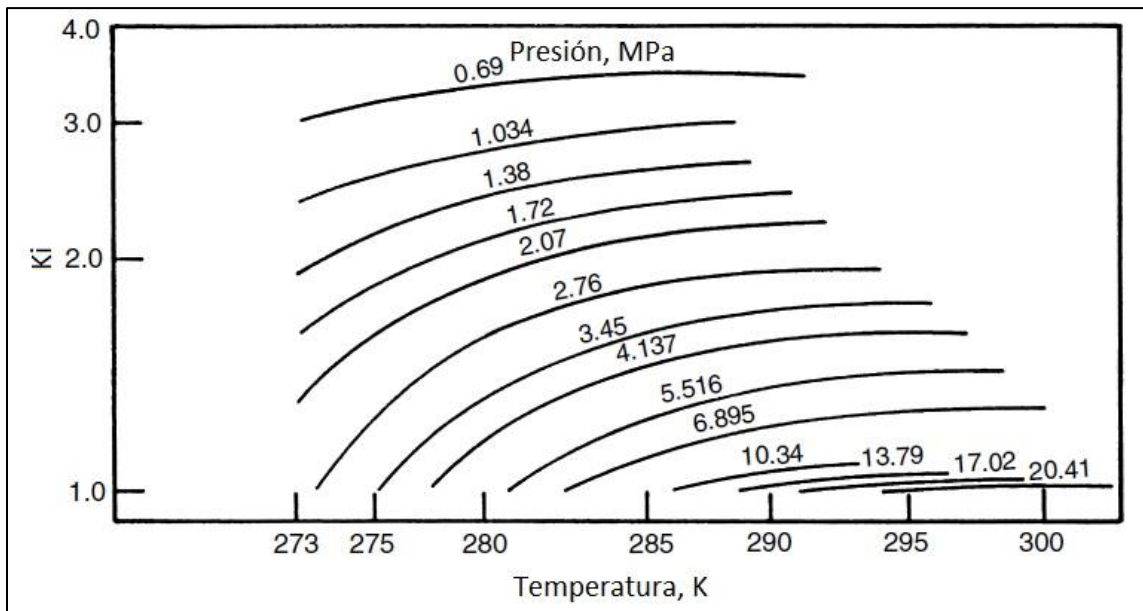


Figura 4.6— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del metano  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

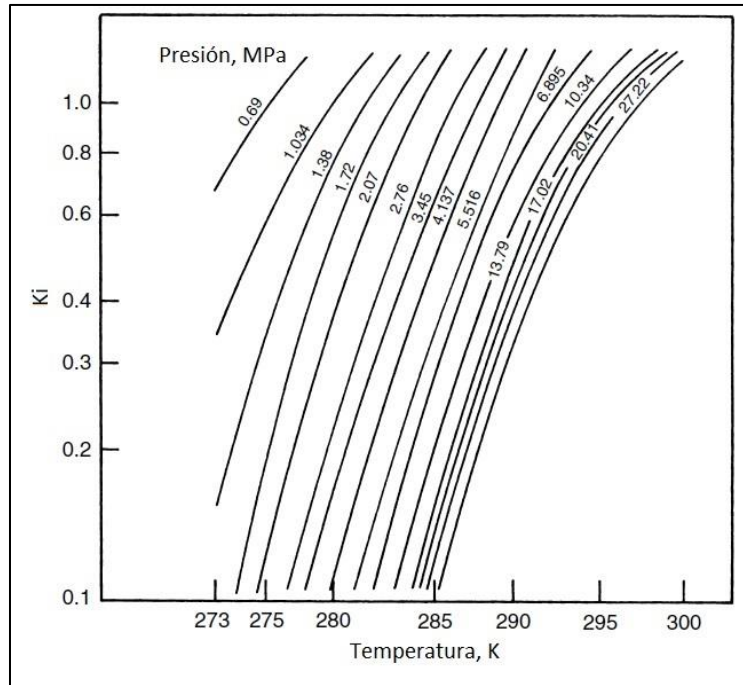


Figura 4.7— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del etano  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

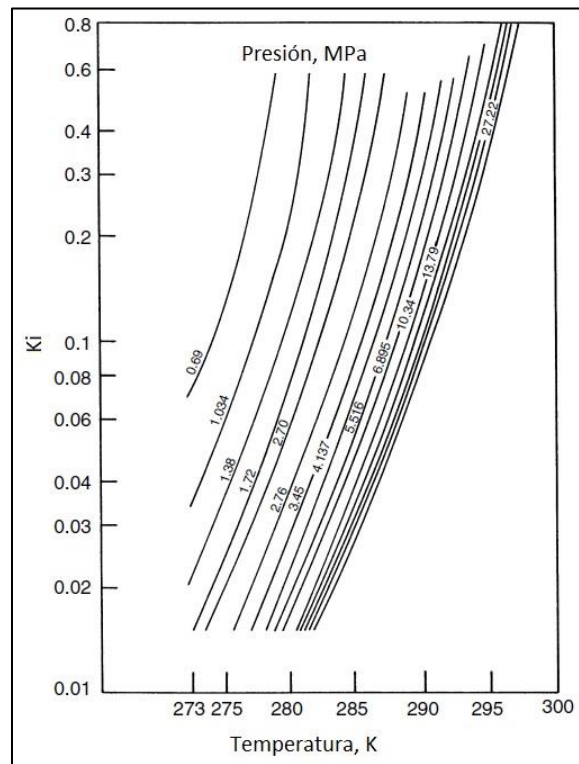


Figura 4.8— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del propano  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

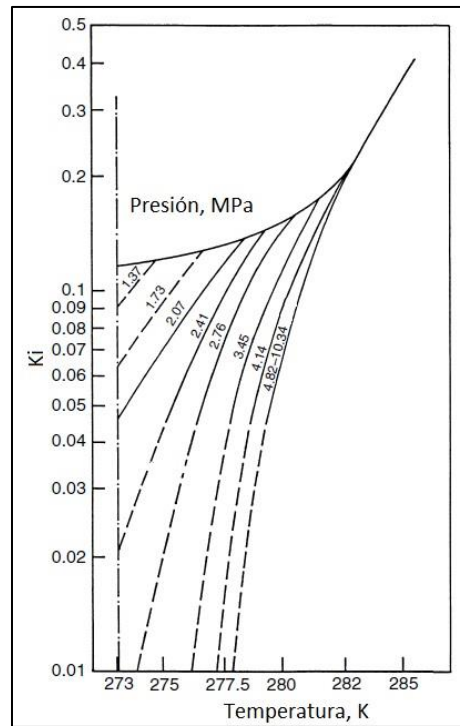


Figura 4.9— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del n-butano  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

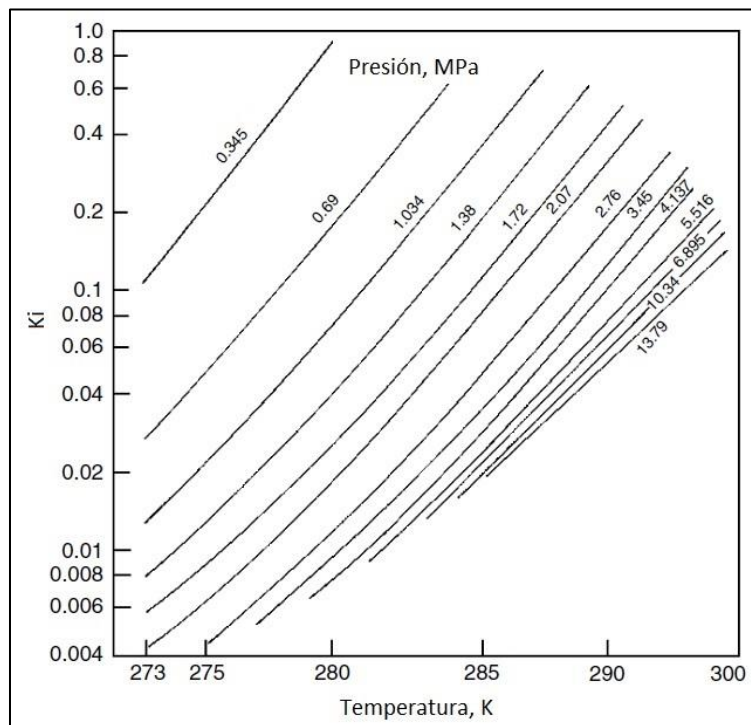


Figura 4.10— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del iso-butano  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

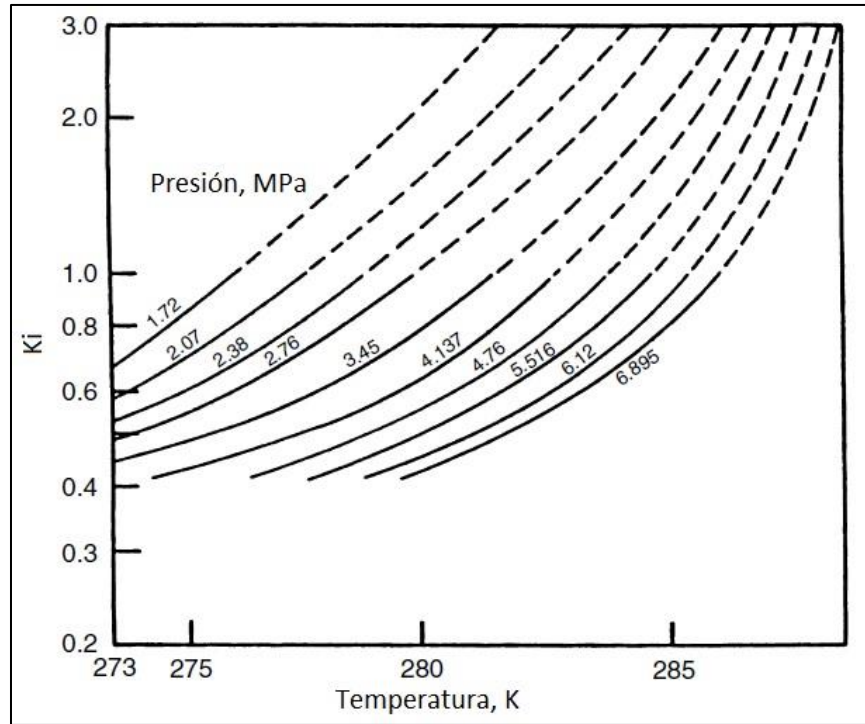


Figura 4.11— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del dióxido de carbono  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

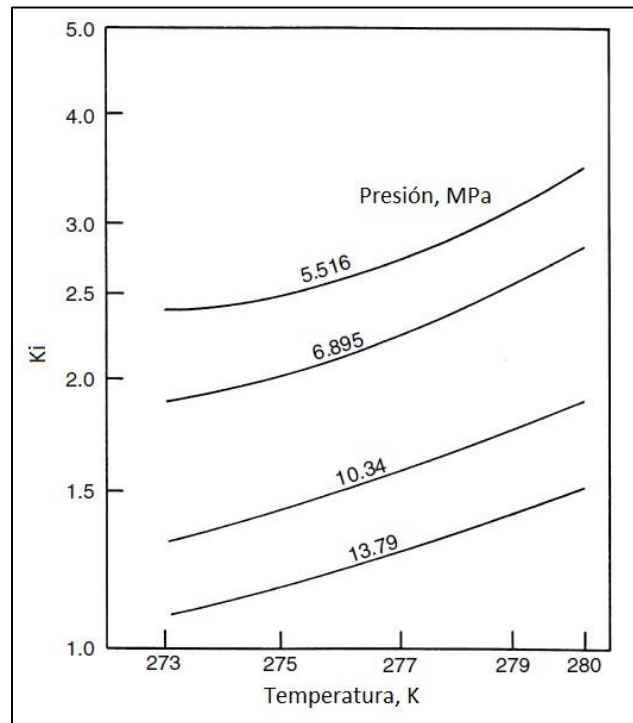


Figura 4.12— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del nitrógeno  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

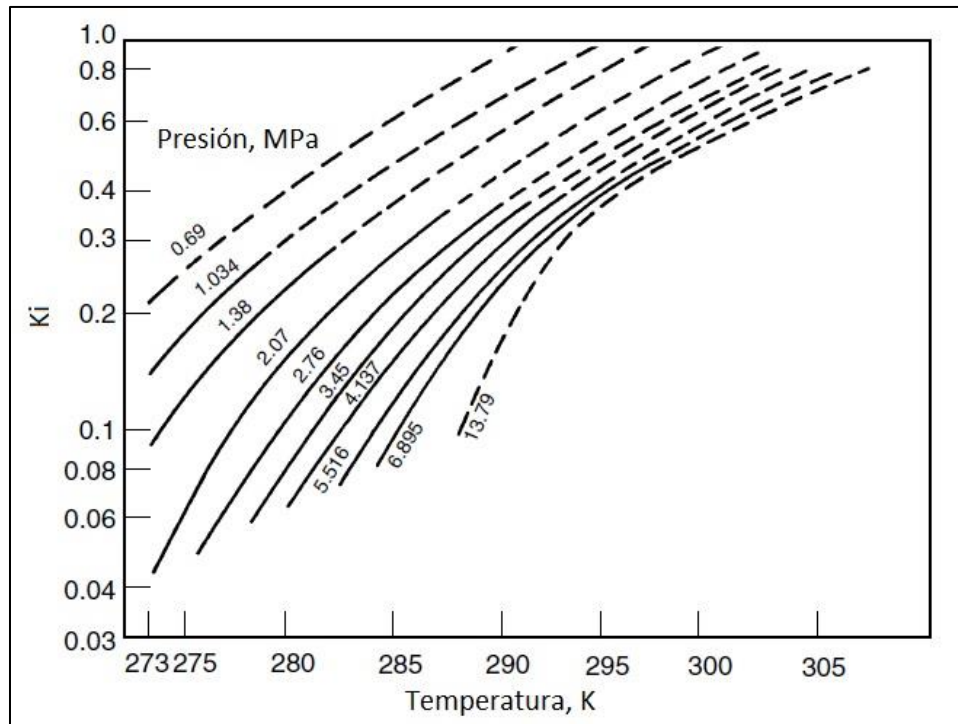


Figura 4.13— Gráfico para obtener el valor de  $K_i$  del ácido sulfhídrico  
(Modificado de Sloan, 2007)<sup>2</sup>

El procedimiento de cálculo para cuando se tiene una cierta composición de gas natural, y dada una temperatura si se quisiera conocer la presión de formación de hidratos es el siguiente:

- i. El procedimiento inicia definiendo una presión supuesta y con ella se obtienen todos los valores de  $K_i$  de los gráficos correspondientes para cada componente formador de hidratos y se establece el valor de cero para todos aquellos que no lo sean. El uso de todos los gráficos es el mismo: con la temperatura dada, se entra al gráfico por el eje de las abscisas hasta que la curva de la presión supuesta es alcanzada, finalmente se lee el valor de  $K_i$  en el eje de las ordenadas.
- ii. Una vez que se han obtenido todos los valores de  $K_i$  y se tiene la fracción mol de cada componente del gas, se realiza la sumatoria de  $\sum \frac{y_i}{K_i}$ , si el resultado de ésta es un número mayor que la unidad, entonces es necesario reducir la presión supuesta, caso contrario, si el resultado fue menor que la unidad. Hay que ser cuidadoso si el valor es muy alejando de uno, ya que esto representa un error al obtener los valores de  $K_i$ . Una vez que la presión supuesta ha sido actualizada según corresponda se procede a repetir todo el procedimiento hasta que el resultado de la sumatoria sea uno.

- iii. Se define que para la presión supuesta para la cual se cumple que  $\sum \frac{y_i}{K_i} = 1$ , es la presión a la cual se formarían hidratos a la temperatura dada.

Si se quisiera conocer la temperatura de formación para una presión dada, se debe realizar el mismo procedimiento, pero ahora iterando una temperatura supuesta.

Sloan (2007)<sup>2</sup> ofrece una correlación, mostrada en la Ecuación 4.3, basada en los gráficos de los valores de  $K_i$ , desarrollada para unidades del sistema inglés (temperatura en [°F] y presión en [lb/pg<sup>2</sup>]) que se ajusta a todos los componentes formadores de hidratos. Los valores de las constantes, dependerán del componente del cual se requiere calcular el valor de  $K_i$  y son mostrados en la Tabla 4.2.

$$\ln(K_i) = \left[ \begin{array}{l} A + B(T) + C(p) + D(T)^{-1} + E(p)^{-1} + F(T)(p) + G(T)^2 + H(p)^2 \\ + I(T)^{-1}(p) + J(\ln((T)^{-1}(p))) + K(p)^{-2} + L(T)(p)^{-1} + M(T)^2(p)^{-1} \\ + N(T)^{-2}(p) + Q(T)(p)^{-3} + R(T)^3 + S(T)^{-2}(p)^3 + U(T)^4 \end{array} \right]$$

Ecuación 4.3

El ajuste para cada componente varía entre 0.996 a 0.999 por lo que se considera que los resultados obtenidos de esta correlación son válidos, ya que evitan el error por lectura de los gráficos.

Hasta 1975, este método representaba “el estado del arte” en procedimientos para estimar condiciones de formación, y solo fue suplantado por los métodos más rigurosos que a continuación se presentarán. Aun así se ha demostrado que este método sigue siendo sorprendentemente acertado cuando se trata de predicciones realizadas hasta una presión de 4,000 [lb/pg<sup>2</sup>]<sup>4</sup> y con un rango de temperatura de 32 a 68 [°F] lo cual es suficiente para casi todas las aplicaciones.

Cabe mencionar que a pesar de existen los gráficos del valor de  $K_i$  para el ácido sulfhídrico y para el dióxido de carbono, las predicciones para mezclas multicomponentes con una composición mayor al 10% de estos dos gases, por separado o en total, suelen disminuir el grado de precisión del método.

| Componente         | A        | B       | C         | D        | E        | F                     |
|--------------------|----------|---------|-----------|----------|----------|-----------------------|
| Metano             | 1.63636  | 0.0     | 0.0       | 31.6621  | -49.3534 | -5.31 E <sup>-6</sup> |
| Etano              | 6.41934  | 0.0     | 0.0       | -290.283 | 2629.1   | 0.0                   |
| Propano            | -7.8499  | 0.0     | 0.0       | 47.056   | 0.0      | -1.17 E <sup>-6</sup> |
| n-Butano           | -37.211  | 0.86564 | 0.0       | 732.2    | 0.0      | 0.0                   |
| iso-Butano         | -2.17137 | 0.0     | 0.0       | 0.0      | 0.0      | 0.0                   |
| Dióxido de Carbono | 9.0242   | 0.0     | 0.0       | -207.033 | 0.0      | 4.66 E <sup>-5</sup>  |
| Nitrógeno          | 1.78857  | 0.0     | -0.001356 | -6.187   | 0.0      | 0.0                   |
| Ácido sulfhídrico  | -4.7071  | 0.06192 | 0.0       | 82.627   | 0.0      | -7.39 E <sup>-6</sup> |

| Componente         | G                      | H                     | I                      | J        | K                    | L        |
|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------|----------------------|----------|
| Metano             | 0.0                    | 0.0                   | 0.128525               | -0.78338 | 0.0                  | 0.0      |
| Etano              | 0.0                    | -9.0 E <sup>-8</sup>  | 0.129757               | -1.19703 | -8.46 E <sup>4</sup> | -71.0352 |
| Propano            | 7.145 E <sup>-4</sup>  | 0.0                   | 0.0                    | 0.12348  | 1.669 E <sup>4</sup> | 0.0      |
| n-Butano           | 0.0                    | 9.37 E <sup>-6</sup>  | -1.07657               | 0.0      | 0.0                  | -66.221  |
| iso-Butano         | 1.251                  | 1.0 E <sup>-8</sup>   | 0.166097               | -2.75945 | 0.0                  | 0.0      |
| Dióxido de Carbono | -6.992 E <sup>-3</sup> | -2.89 E <sup>-6</sup> | -6.223 E <sup>-3</sup> | 0.0      | 0.0                  | 0.0      |
| Nitrógeno          | 0.0                    | 2.57 E <sup>-7</sup>  | 0.0                    | 0.0      | 0.0                  | 0.0      |
| Ácido sulfhídrico  | 0.0                    | 0.0                   | 0.240869               | -0.64405 | 0.0                  | 0.0      |

| Componente         | M        | N       | Q                    | R                    | S                    | U                     |
|--------------------|----------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Metano             | 0.0      | -5.3569 | 0.0                  | -2.3 E <sup>-7</sup> | -2.0 E <sup>-8</sup> | 0.0                   |
| Etano              | 0.596404 | -4.7437 | 7.82 E <sup>4</sup>  | 0.0                  | 0.0                  | 0.0                   |
| Propano            | 0.23319  | 0.0     | -4.48 E <sup>4</sup> | 5.5 E <sup>-6</sup>  | 0.0                  | 0.0                   |
| n-Butano           | 0.0      | 0.0     | 9.17 E <sup>5</sup>  | 0.0                  | 4.98 E <sup>-6</sup> | -1.26 E <sup>-6</sup> |
| iso-Butano         | 0.0      | 0.0     | -8.84 E <sup>4</sup> | 0.0                  | -5.4 E <sup>-7</sup> | -1.0 E <sup>-8</sup>  |
| Dióxido de Carbono | 0.27098  | 0.0     | 0.0                  | 8.82 E <sup>-5</sup> | 2.55 E <sup>-6</sup> | 0.0                   |
| Nitrógeno          | 0.0      | 0.0     | 5.87 E <sup>5</sup>  | 0.0                  | 1.0 E <sup>-8</sup>  | 1.1 E <sup>-7</sup>   |
| Ácido sulfhídrico  | 0.0      | -12.704 | 0.0                  | -1.3 E <sup>-6</sup> | 0.0                  | 0.0                   |

Tabla 4.2— Valores de las constantes de la Ecuación 4.3<sup>2</sup>

### 4.3 Métodos basados en cálculos termodinámicos

Estos métodos permiten además de la predicción de condiciones de formación, un amplio espectro de cálculos adicionales, como son, el determinar la composición del hidrato o la fracción de cada cavidad que está llena, siendo su principal característica el poder distinguir entre los tres tipos de hidratos conocidos.

Cabe recordar que los criterios<sup>1</sup> para establecer un equilibrio de fases son: 1) Que la presión y la temperatura de las fases sea igual, 2) Que el potencial químico de cada componente en cada una de las fases sea el mismo y 3) Que la energía libre de Gibbs sea mínima. Siendo esta última condición la base para estos métodos, que postulan que la fase estable de los hidratos (estructura sI, sII o incluso sH) es resultado de un mínimo en la energía libre de Gibbs.

Desde el punto de vista termodinámico, el proceso de formación de hidratos puede ser modelado en dos pasos. El primero paso es el cambio de agua libre a una cavidad de hidrato vacía. Este paso es hipotético. El segundo paso es cuando dicha cavidad es llenada por el gas. Siendo el proceso el siguiente:



Donde el cambio en el potencial químico ( $\mu$ ) de este proceso es descrito como:

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^\alpha)$$

El primer término después del signo igual ( $\mu^H - \mu^\beta$ ) representa la estabilización de la estructura cristalina del hidrato. El cómo varían los modelos termodinámicos utilizados para estimar éste término, es la principal diferencia entre los métodos de predicción que se presentan a continuación. El segundo término ( $\mu^\beta - \mu^\alpha$ ) representa el cambio de fase del agua y puede ser calculado por modelos termodinámicos comunes. Este término no variará significativamente a pesar del modelo que sea usado para su cálculo.

#### 4.3.1 Método de van der Waals & Platteeuw

El primer modelo para calcular la formación de hidratos fue el postulado en 1959 por van der Waals y Platteeuw<sup>1</sup>, ellos postularon que la concentración del elemento gaseoso en el hidrato, fuera tratado de manera similar que la absorción del gas en un sólido. Ellos desarrollaron el método para solo una



molécula de gas que busca entrar en una cavidad del hidrato, el término de la estabilidad cristalina lo calcularon como:

$$\mu^H - \mu^\beta = RT \sum_i v_i \ln(1 - Y_i)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases, y su valor dependerá del sistema de unidades que se esté utilizando;  $T$  es el valor absoluto de la temperatura;  $v_i$  es el número de cavidades del tipo de hidrato  $i$ ; y  $Y_i$  es una función de probabilidad de que la cavidad del hidrato tipo  $i$  esté ocupada por la molécula de gas, y está definida como:

$$Y_i = \frac{c_i p}{1 + c_i p}$$

Donde  $p$  es la presión y  $c_i$  es una función de la molécula, la cavidad ocupada y la temperatura. El determinar esta función es extenso y requiere cálculos termodinámicos complejos que salen del objetivo del presente trabajo y que por su extensión romperían con la estructura del capítulo, por lo que no son incluidos.

#### 4.3.2 Método de Parrish & Prausnitz

A pesar de la exactitud del método presentado por van der Waals y Platteeuw, aun no era lo suficientemente preciso para cálculos más especializados, por lo que en 1972 Parrish y Prausnitz<sup>1</sup> presentaron un método con un mayor rigor científico, existiendo dos diferencias principales con el método anterior, la primera es que extendieron el término de la estabilidad cristalina a un modelo de multicomponentes y no para una sola molécula, quedando como:

$$\mu^H - \mu^\beta = RT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_K Y_{Ki} \right)$$

Todos los términos representan lo mismo que en el Método de van der Waals y Platteeuw, pero ahora, la función de probabilidad queda definida como:

$$Y_{Ki} = \frac{c_i p_K}{1 + \sum_j c_{ij} p_j}$$

Donde  $p_j$  es la presión parcial para cada componente, y  $c_{ij}$  es una función mucho más compleja, ya que éste método toma en cuenta que más de una molécula de gas estará compitiendo por ocupar la cavidad con lo que se reduce la probabilidad de que específicamente la molécula de gas que se esté sumando en esa iteración esté entrado a la estructura cristalina del hidrato.

La segunda diferencia que presenta este método es que el término de la presión parcial  $p_K$ , es reemplazado con la fugacidad ( $\hat{f}_K$ ), la cual, termodinámicamente, está definida por medio del potencial químico, y en este caso representaría una corrección en la presión parcial que elimina todos los supuestos idealizados de la fase gaseosa, lo que permite su uso en presiones mucho más altas, quedando entonces la función de probabilidad como:

$$Y_{Ki} = \frac{c_i \hat{f}_K}{1 + \sum_j c_{ij} \hat{f}_j}$$

De igual manera que el método anterior, el resto de los cálculos termodinámicos necesarios para la predicción de hidratos con este método no se incluyen en el presente trabajo.

### 4.3.3 Método de Ng & Robinson

El siguiente gran avance fue presentado en 1977 por Ng y Robinson<sup>1</sup>, su modelo, fue el primero capaz de calcular la formación de hidratos con la presencia de hidrocarburos líquidos, lo que representa un ajuste del modelo de van der Waals y Platteeuw respecto al cambio de entalpía y volumen del agua libre, ya que ahora debe incluir a los hidrocarburos.

También hicieron modificaciones al modelo de Parrish y Prausnitz, ya que determinaron las fugacidades por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Este método es de los más utilizados en los software comerciales disponibles actualmente para la predicción de condiciones de formación de hidratos.

---

## **Capítulo V**

### **Mecanismos de inhibición de la formación de hidratos**

Como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de hidratos dentro de los sistemas de producción en aguas profundas es un grave problema dentro de la industria. Éste capítulo trata los mecanismos utilizados, en mayor o menor medida, para prevenir que las condiciones de formación de hidratos sean alcanzadas y con ello lograr el aseguramiento de flujo.

El primer mecanismo que se presenta consiste en la inyección de inhibidores, éstos pueden ser termodinámicos, como alcoholes, glicoles e incluso sales; su funcionamiento se basa en reducir la temperatura a la cual los hidratos se formarán, se puede decir que tienen el mismo efecto que agregar anticongelante al agua, disminuyendo su punto de congelamiento. Pueden utilizarse también inhibidores de baja dosis, llamados así por las bajas concentraciones que son necesarias para prevenir un bloqueo de hidratos comparados con los inhibidores termodinámicos, éste tipo de inhibidores tienen un funcionamiento distinto, ya que no cambian la temperatura de formación, si no que interfieren directamente con la formación de los hidratos o evitan que se acumulen a un tamaño tal que pueda causar un bloqueo.<sup>1</sup>

Otros dos mecanismos que se presentan, consisten en el manejo de la presión, manteniéndola por debajo de la presión de formación de hidratos; o la modificación de la temperatura del sistema de producción, ya sea mediante aislamiento térmico o de manera externa, por medio de resistencias eléctricas o la circulación de un fluido caliente. El objetivo de ambos mecanismos, es que las condiciones de formación que hayan sido predichas no sean alcanzadas.

Finalmente, el último mecanismo presentado consiste en remover el agua de la producción, sin ésta, la generación de hidratos es imposible, aunque las condiciones de presión y temperatura de operación del sistema de producción estén dentro de la región de formación de hidratos. Obviamente, instalaciones de deshidratación costa afuera pueden no ser técnicamente viables para todos los desarrollos o no estar siempre disponibles, y su instalación puede que no sea la forma económicamente más efectiva para la prevención de la formación de hidratos.<sup>2</sup>

#### **5.1 Mediante la inyección de inhibidores**

Los sistemas de producción en aguas profundas normalmente no tienen ninguna clase de aislamiento térmico, si tomamos en cuenta que por debajo de los 900 metros de profundidad y hasta el lecho marino, la temperatura es bastante uniforme (alrededor de los 3.8°C) cualquier tubería se enfriará a esta temperatura a unos cuantos kilómetros del pozo.<sup>2</sup> Esta situación, obviamente, llevará

---

a condiciones propicias para la formación de hidratos por lo que la implementación de algún mecanismo de inhibición es imperativa.

La inyección de inhibidores es el mecanismo más utilizado en la actualidad para contar con aseguramiento de flujo en materia de hidratos.<sup>2</sup> A continuación serán presentados los distintos tipos de inhibidores disponibles de acuerdo a su principio de funcionamiento.

### 5.1.1 Inhibidores termodinámicos

De los inhibidores disponibles, los más comunes para prevenir la formación de hidratos en sistemas de producción en aguas profundas, son los inhibidores termodinámicos<sup>1</sup>, los más utilizados en la actualidad son el metanol y el monoetilenglicol (MEG), la Tabla 5.1 muestra algunas de las ventajas y desventajas de cada uno.

|         | Ventajas   | Desventajas  |
|---------|--|--|
| Metanol | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Menos viscoso.</li> <li>▪ Menor probabilidad de causar precipitación de sal.</li> <li>▪ Disminuye la temperatura en mayor medida que la misma masa de MEG.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alta solubilidad en el gas, lo que aumenta la pérdida en esta fase y puede contaminar la producción.</li> <li>▪ Su recuperación es menor al 80%.</li> </ul> |
| MEG     | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Baja solubilidad con el gas.</li> <li>▪ Fácil de recuperar. Mayor del 99% es recuperado.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Mas viscoso, lo que impacta en los requerimientos de umbilicales y bombas.</li> <li>▪ Mayor probabilidad de causar precipitación de sal.</li> </ul>         |

Tabla 5.1— Comparación entre metanol y MEG<sup>1</sup>

Estos compuestos forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, lo que previene que éstas formen las estructuras cristalinas o las cavidades que atrapan al gas y forman los hidratos.<sup>2</sup> Operativamente, los inhibidores termodinámicos funcionan reduciendo la temperatura de formación, lo que desplaza la curva de generación de hidratos hacia la izquierda, permitiendo así, que las condiciones de operación del sistema de producción se mantenga del lado derecho de la curva de generación, en la región de no hidratos. Este efecto es mostrado en la Figura 5.1.

Para que este método funcione, es necesario que el inhibidor esté presente en una concentración mínima, llamada dosis de inhibidor, que es función de la composición del gas natural, la temperatura

y presión a la que esté operando el sistema de producción. La tasa de inyección de inhibidor es función de la dosis de inhibidor que se haya determinado y de la producción de agua.

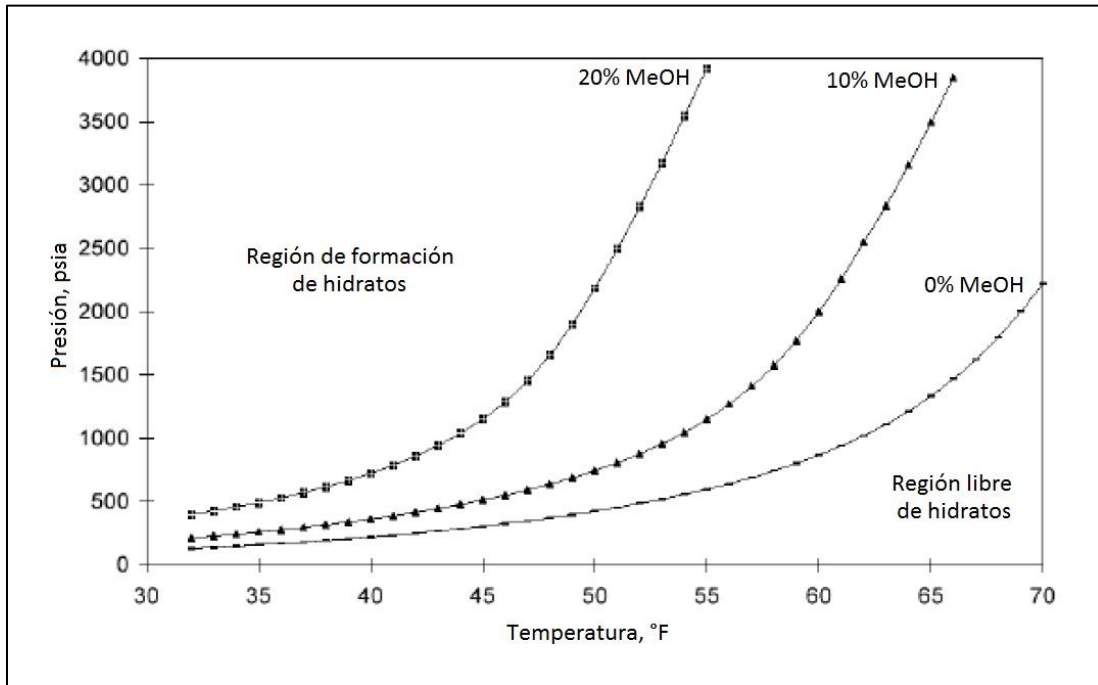


Figura 5.1— Efecto de distintas concentraciones de metanol en una curva de generación de hidratos (Modificado de Bokin, 2010)<sup>3</sup>

Hammerschmidt<sup>3</sup>, propuso un método rápido, y que sigue siendo ampliamente utilizado, para aproximar el efecto de los inhibidores termodinámicos en la disminución de la temperatura de formación de hidratos, la expresión desarrollada es mostrada en la Ecuación 5.1.

$$\Delta T = \frac{K_H W}{M(100 - W)}$$

Ecuación 5.1

Donde  $\Delta T$  es la disminución de la temperatura en [°F];  $K_H$  es una constante que depende del inhibidor que se esté utilizando;  $w$  es la concentración del inhibidor, en porcentaje peso de la fase del agua líquida (esto es la dosis de inhibidor) y finalmente  $M$  es el peso molecular del inhibidor, que para el metanol tiene un valor de 32 y para el MEG de 62.

A lo largo del tiempo distintos autores han hecho mejoras en el valor de la constante  $K_H$ , esto con la intención de obtener mejores predicciones. Originalmente, Hammerschmidt le dio un valor de 1,297 para ambos inhibidores; años después la GPSA modificó el valor para el MEG a 2,222 y

tiempo después Arnold modificó nuevamente el valor del MEG a 1,222.<sup>8</sup> Finalmente, Bai (2012)<sup>1</sup> propone el valor de 2,335 para el metanol y de 2,700 para el MEG, siendo estos últimos valores los más utilizados actualmente.

El método de cálculo de la dosis de inhibidor consiste en que una vez que las condiciones de formación de hidratos han sido predichas y se ha detectado que se tienen condiciones de operación dentro de la región de hidratos en algún punto del sistema de producción, hay que primero determinar la disminución de temperatura necesaria para recorrer la curva de generación a la izquierda lo suficiente para que las condiciones de operación salgan de la región de hidratos y despejando  $w$  de la Ecuación 5.1 se determina la dosis necesaria lograr dicha disminución en la temperatura de formación y así inhibir la formación de hidratos.

Se recomienda que esta correlación no sea utilizada para dosis de inhibidor mayores del 20% en el caso del metanol y del 40% en el caso del MEG.<sup>8</sup>

Nielsen & Bucklin<sup>8</sup> propusieron otra correlación (mostrada en la Ecuación 5.2) que es sólo aplicable para metanol, pero puede ser utilizada en concentraciones mayores al 25% y hasta un 50% en la dosis de inhibidor.

$$\Delta T = -129.6 \ln(1 - x_{MeOH})$$

Ecuación 5.2

Donde  $\Delta T$  es la disminución de la temperatura en [°F] y  $x_{MeOH}$  es la fracción mol del metanol.

Finalmente Carroll<sup>8</sup> propuso una correlación que toma en consideración la concentración del inhibidor y un coeficiente de actividad del agua, esto amplió los límites de aplicación en los que puede ser utilizada, siendo de un 85% para el caso metanol y de un 50% para el caso del MEG. La correlación desarrollada es mostrada en la Ecuación 5.3.

$$\Delta T = -72(Ax_1^2 + \ln(1 - x_1))$$

Ecuación 5.3

Donde  $\Delta T$  es la disminución de la temperatura en [°F];  $A$  es una constante que depende del inhibidor que se esté utilizando, para el caso del metanol es de 0.21 y para el MEG de -1.25 y  $x_1$  es la fracción mol del inhibidor.

Cabe destacar que en el simulador numérico desarrollado en el presente trabajo, la dosis de inhibidor necesaria para desplazar la curva de generación de hidratos fuera de las condiciones de operación fue calculada mediante la correlación desarrollada por Hammerschmidt, esto para evitar requerir los pronósticos de producción como un dato de entrada.

Una vez que se ha determinado la dosis de inhibidor requerida, el método de inyección en el sistema de producción dependerá del inhibidor que se esté utilizando. El metanol, es vaporizado en la fase gaseosa, donde fluye mezclado con el gas hasta el punto donde el agua libre está acumulada, y ahí se disuelve en ésta. En el caso del MEG, dado que no es volátil, se inyecta directamente en la fase de agua líquida.<sup>4</sup>

Es importante mencionar que con el mismo porcentaje peso, el metanol disminuye en mayor medida la temperatura de formación de hidratos que el MEG, pero éste es altamente inflamable y tóxico, y dado que el MEG tiene algunas ventajas, como una menor volatilidad, lo que evita pérdidas en la fase gaseosa y es fácilmente recuperable y reciclado en plataformas marinas en mayor porcentaje que el metanol, esto ha favorecido que en muchos desarrollos de aguas profundas en el mundo sea utilizado.

En el simulador numérico desarrollado en el presente trabajo, se eligió al MEG como el inhibidor a inyectar cuando las condiciones de operación del sistema de producción evaluadas se encuentran dentro de la región de formación de hidratos, esto por ser considerada actualmente como una mejor práctica internacional.

Notese que cuando se emplean inhibidores termodinámicos se asume que el efecto del inhibidor es independiente de la presión y que la disminución de la temperatura no depende de los gases formadores de hidratos que estén presentes o del tipo de estructura que estos tengan.<sup>3</sup>

### **5.1.2 Inhibidores de baja dosis**

Los inhibidores de baja dosis presentan beneficios significativos comparados a los inhibidores termodinámicos, siendo el más importante la menor concentración requerida para inhibir la formación de hidratos, y de esta manera asegurar el flujo. Esa menor concentración de químico inhibidor es traducida en menores tasas de inyección lo que representa menores costos por la disminución del volumen de químicos.<sup>5</sup> Aun así, hay que considerar que estos químicos son mucho más caros y no son recuperables. Existen dos tipos de estos inhibidores y son presentados a continuación.

---

### 5.1.2.1 Inhibidores cinéticos

Los inhibidores cinéticos, son polímeros de bajo peso molecular solubles en agua, que se adhieren a la superficie del hidrato al momento de su formación y de esta manera retrasan el crecimiento de los cristales ya que evita que estos se unan en los núcleos necesarios para la formación de hidratos.<sup>1</sup>

El efecto de inhibición es de tiempo limitado, ya que sólo dura el tiempo que el polímero permanezca adherido a la superficie del hidrato, por lo que en operaciones de paro y arranque su efecto es prácticamente nulo y será necesario el uso de inhibidores termodinámicos.<sup>1</sup> Además, no es económicamente viable inyectar este tipo de inhibidores a lo largo de todo el sistema de producción que asegure una completa cobertura y garantizar que no se formen bloqueos.<sup>2</sup>

Los inhibidores cinéticos son disueltos en un solvente e inyectados dentro de la fase del agua líquida, tienen la ventaja de ser amigables con el ambiente y no estar limitados por el porcentaje de agua producida, pero a temperaturas menores a 20 [°F] deben ser mezclados con inhibidores termodinámicos.<sup>1</sup> Hay que tomar en cuenta que a ciertas condiciones de salinidad, dependiendo del polímero que se esté utilizando, puede provocar que éste se separe del solvente, lo que disminuye (si no es que vuelve totalmente nula) su efectividad.<sup>5</sup>

### 5.1.2.2 Dispersantes o antiaglomerantes

Los antiaglomerantes son surfactantes que causan que la fase de agua líquida sea suspendida en pequeñas gotas; cuando éstas empiezan a formarse en hidratos, las condiciones de flujo estarán aseguradas, ya que aunque permiten que los hidratos se formen, éstos se mantendrán de un tamaño pequeño y estarán dispersos de modo que se previene la formación de bloqueos.<sup>1</sup>

Los antiaglomerantes son inyectados dentro de la fase líquida y pueden ser utilizados en un amplio rango de condiciones, pero tienen la limitante que es necesario la producción de condensado y que la producción de agua no exceda el 50% del líquido producido. Además que la salinidad del agua de formación disminuye su eficiencia.<sup>1</sup>

Otras desventajas que presentan, es que el producto químico tiene un alto grado de toxicidad y que los pequeños hidratos serán transportados en el condensado producido, lo que genera un costo adicional por su necesaria separación posterior.<sup>1</sup> Es necesario también considerar el impacto que podría llegar a tener en el aumento de la viscosidad el arrastre de los pequeños cristales formados de hidratos junto con la producción.<sup>5</sup>

---



### 5.1.3 Comparación de los tipos de inhibidores

La selección del tipo de inhibidor que será utilizado está basada en consideraciones técnicas y económicas y esta decisión no será siempre la misma para todos los casos, la Tabla 5.2 muestra un resumen de las aplicaciones, beneficios y limitaciones de los inhibidores presentados anteriormente.

| Termodinámicos      | De baja dosis                                      |  |
|---------------------|--|--|
|                     | Cinéticos  | Antiaglomerantes                                   |
|                     | <b>Aplicaciones</b>                                |  |
| Flujo multifásico   | Flujo multifásico                                  | Flujo multifásico                                  |
| Gas y condensado    | Gas y condensado                                   | Gas y condensado                                   |
| Aceite crudo        |  | Aceite crudo                                       |
|                     | <b>Beneficios</b>                                  |  |
| Robusto y efectivo  | Menor OPEX/CAPEX                                   | Menor OPEX/CAPEX                                   |
| Bien entendido      | Menor volumen                                      | Menor volumen                                      |
| Predecible          | Amigable con el ambiente                           | Amigable con el ambiente                           |
| Ampliamente probado | No tóxico  | Amplio rango de aplicación                         |
|                     | <b>Limitaciones</b>                                |  |
| Mayor OPEX/CAPEX    | Limitado rango de aplicación                       | Limitado a baja producción de agua                 |
| Mayor volumen       | Efecto de tiempo limitado                          | Producción de condensado necesaria                 |
| Tóxico / Peligroso  | No útil en paro y arranque                         | Tóxico / Peligroso                                 |
| Contaminante        | Precipitación a altas temperaturas                 | Experiencia limitada en su aplicación              |
| Altamente volátil   | Compatibilidad. Debe ser probado para cada sistema | Compatibilidad. Debe ser probado para cada sistema |
|                     | No existen modelos predictivos                     | No existen modelos predictivos                     |

Tabla 5.2— Comparación de los tipos de inhibidores  
(Modificado de Akpabio, 2012)<sup>6</sup>

## 5.2 Por el manejo de la presión

Las operaciones a baja presión, se refieren al proceso de mantener la presión del sistema de producción por debajo de la presión predicha para la generación de hidratos de la composición del gas que se esté produciendo. La dificultad de esto es que la temperatura de operación del sistema de producción variará a lo largo de éste, y con ello, tendría que ajustarse la presión para distintas secciones, por lo cual, operaciones de este tipo no son prácticas por las grandes pérdidas de presión que hay en los risers submarinos o cuando la producción es llevada a la costa y existe una gran distancia desde el pozo. Normalmente sólo es utilizada cuando el riser es corto o la producción es enviada a una plataforma periférica cercana al pozo.<sup>1</sup>

## 5.3 Con el uso de aislantes térmicos o por calentamiento activo

El aislado de las tuberías previene la formación de hidratos al mantener la temperatura por arriba de las condiciones de formación. Esta técnica, generalmente no es aplicada en sistemas de producción de gas natural porque el gas tiene baja masa térmica, además que experimentara el efecto Joule-Thomson, al pasar por válvulas o restricciones de flujo, por lo que sólo es aplicable cuando se trata de un yacimiento de alta temperatura.<sup>1</sup>

Una ventaja que representa el tener un sistema de producción aislado, es que puede manejar una mayor producción de agua que de otra manera no sería rentable si se tuviera que inyectar un inhibidor termodinámico.<sup>1</sup>

El calentamiento activo puede llevarse a cabo de dos maneras, por calentamiento eléctrico, que consiste en una resistencia dentro de la tubería de producción, o por la circulación de un fluido caliente, donde por medio de un umbilical, es circulada agua o aceite a alta temperatura. Ambos métodos proveen de un control de hidratos mucho más sencillo que todos los demás mecanismos de inhibición presentados, pero existen factores, como el complejo diseño térmico y mecánico del sistema de producción, la fabricación, instalación, tiempo de vida y riesgos de seguridad asociados a estos métodos que han limitado su aplicación.<sup>1</sup>

Donde el calentamiento activo ha resultado muy útil, es en las válvulas, que comúnmente llegan a formarse hidratos debido al enfriamiento súbito ocasionado por el ya mencionado efecto Joule-Thomson.<sup>3</sup>

---

#### 5.4 Mediante la remoción de agua

En teoría, si suficiente agua es removida de los fluidos producidos, la formación de hidratos no ocurrirá, por lo que la deshidratación del gas natural es una técnica de prevención de hidratos muy común en poliductos de exportación, pero hay que tomar en cuenta que el manejo de agua se hace en centros de proceso terrestres.<sup>1</sup>

En el caso de sistemas de producción en aguas profundas, la separación subsuperficial de agua puede reducir la cantidad de agua que fluye en el sistema, las ventajas, además de la prevención de hidratos, son el incremento del factor de recuperación o acelerar la producción al hacer que la columna de fluidos sea más ligera, un beneficio adicional es que se reducen los gastos de manejo, tratamiento y deshecho del agua producida.<sup>1</sup>

Al ser una nueva tecnología, los sistemas de separación subsuperficial de agua están diseñados para separar el agua que viene con la producción cerca del lecho marino, antes del árbol de válvulas. Sus componentes básicos incluyen: el separador, una bomba para reinyectar agua y un pozo letrina. La producción de agua después de la separación será, en prácticamente todos los casos, menor al 10%, esto porque los separadores no pueden remover toda el agua libre y el agua disuelta en el gas puede condensarse al ir disminuyendo la presión, por lo que es necesario además de la separación de agua, agregar algún otro método de control de hidratos, como la inyección de inhibidores, con la clara ventaja de que el volumen del químico a inyectar será mucho menor.<sup>1</sup>

El riesgo principal en este método, es que la tecnología aun no es confiable al cien por ciento, requiere un complejo diseño e instalación, no es aplicable para muchos de los sistemas de producción ya existentes y tiene un costo muy elevado.<sup>1</sup>

---

---

## Capítulo VI

### Simulador numérico FIHYD

El simulador numérico FIHYD (Facultad de Ingeniería Hydrate) permite determinar, para cualquier composición de gas natural, la curva de generación de hidratos correspondiente. Una vez que las condiciones de formación de hidratos han sido calculadas, le es posible predecir si a ciertas condiciones de operación, dadas por el usuario, existe la posibilidad de formación de hidratos dentro del sistema de producción. Si se llegara a detectar el riesgo de formación, el simulador numérico desarrollado es capaz de calcular el porcentaje de monoetilenglicol (MEG) que sería necesario inyectar para inhibir dicha formación, desplazando la curva de generación de hidratos fuera de las condiciones de operación.

FIHYD fue desarrollado en lenguaje Visual Basic .NET, utilizando como plataforma de programación Microsoft Visual Studio Express 2012. Esto le permite contar con una interfaz gráfica de entrada y salida de datos ambientada en Windows lo que la hace sumamente amigable con el usuario, además que le da la facilidad de utilizar otras aplicaciones desarrolladas por esta empresa.

En este capítulo, además de presentar las instrucciones de uso y las consideraciones teóricas que fueron tomadas para el desarrollo del simulador numérico, se describen las pruebas que fueron hechas con diversos ejemplos encontrados en la literatura para validar la capacidad de predicción del simulador numérico desarrollado y finalmente se exponen las posibles áreas de oportunidad en las que éste podría ser mejorado.

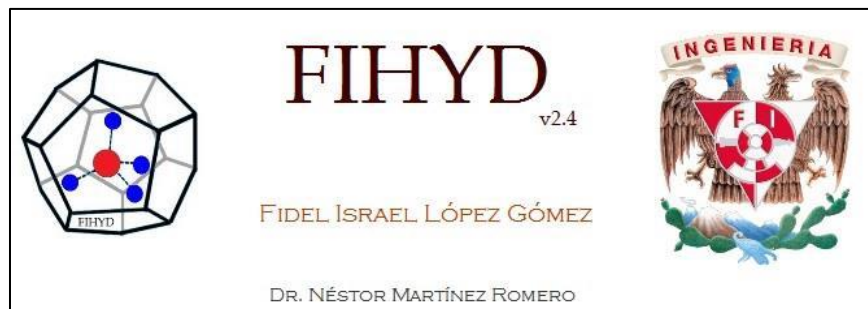


Figura 6.1— Pantalla de bienvenida del simulador numérico FIHYD

#### 6.1 Descripción del simulador numérico FIHYD

El simulador numérico FIHYD es una herramienta de gran utilidad durante la definición de la estrategia de aseguramiento en flujo de sistemas de producción de gas natural en aguas profundas,

---

ya que permite no solo predecir curvas de generación de hidratos, sino que ofrece una solución al problema, ya que calcula el porcentaje de MEG necesario para inhibir dicha formación.

Gracias al lenguaje de programación en el que fue desarrollado, FIHYD es un simulador sumamente amigable con el usuario (Figura 6.1) y cuenta con un ambiente totalmente gráfico para la entrada y salida de datos (Figura 6.2). Esto permite que su uso sea simple y rápido, además que el usuario solo requiere conocimientos básicos del uso de Windows para poder emplearlo.

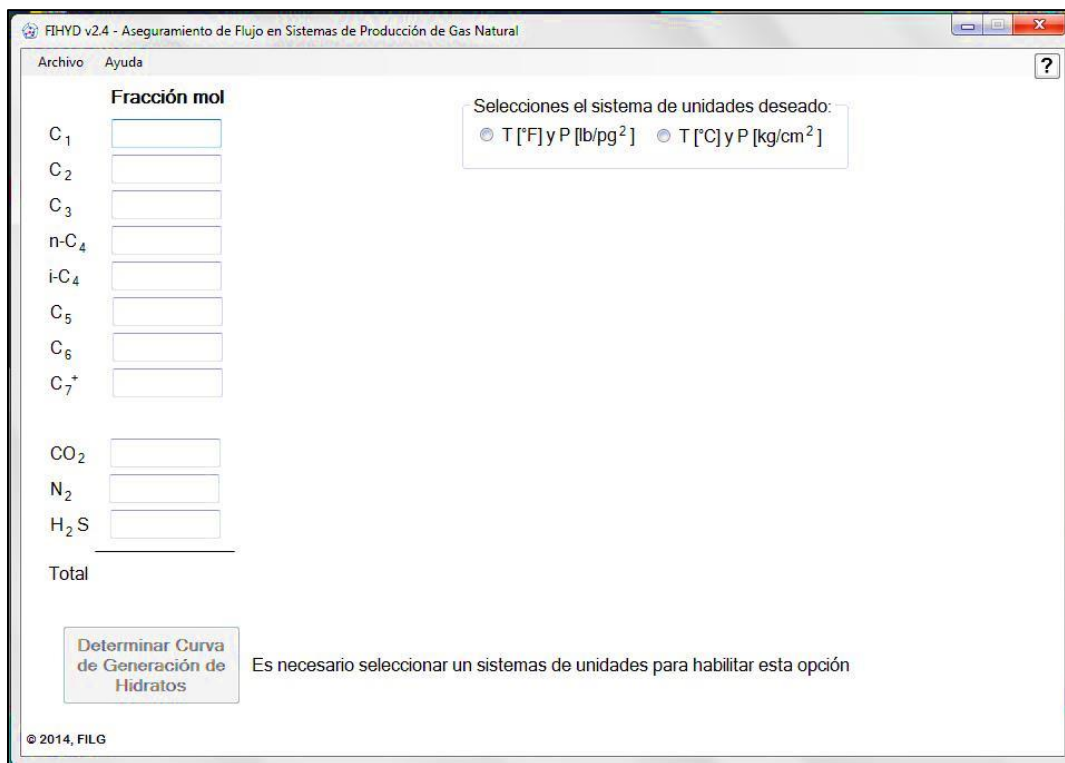


Figura 6.2— Pantalla de inicio del simulador numérico FIHYD

Además, se buscó que su uso fuera lo más intuitivo posible, por lo que se consideraron la mayor cantidad de ayudas al usuario durante la ejecución y algunas restricciones para garantizar que no se ingresaran datos incorrectos.

## 6.2 Instrucciones de uso

Al iniciar el simulador, este le permite al usuario ingresar el nombre del campo del que se pretende determinar si a las condiciones de operación existe el riesgo de formación de hidratos dentro del sistema de producción, como se muestra en la Figura 6.3.



Figura 6.3— Pantalla para ingresar el nombre del campo

Una vez que aparece la pantalla de inicio (mostrada en la Figura 6.2) es necesario que el usuario ingrese la fracción mol a partir de los datos obtenidos del análisis cromatográfico del gas natural producido y del que se quiera determinar la curva de generación de hidratos.

Esta información se ingresa en los espacios correspondientes para cada componente como muestra el recuadro rojo de la Figura 6.4.

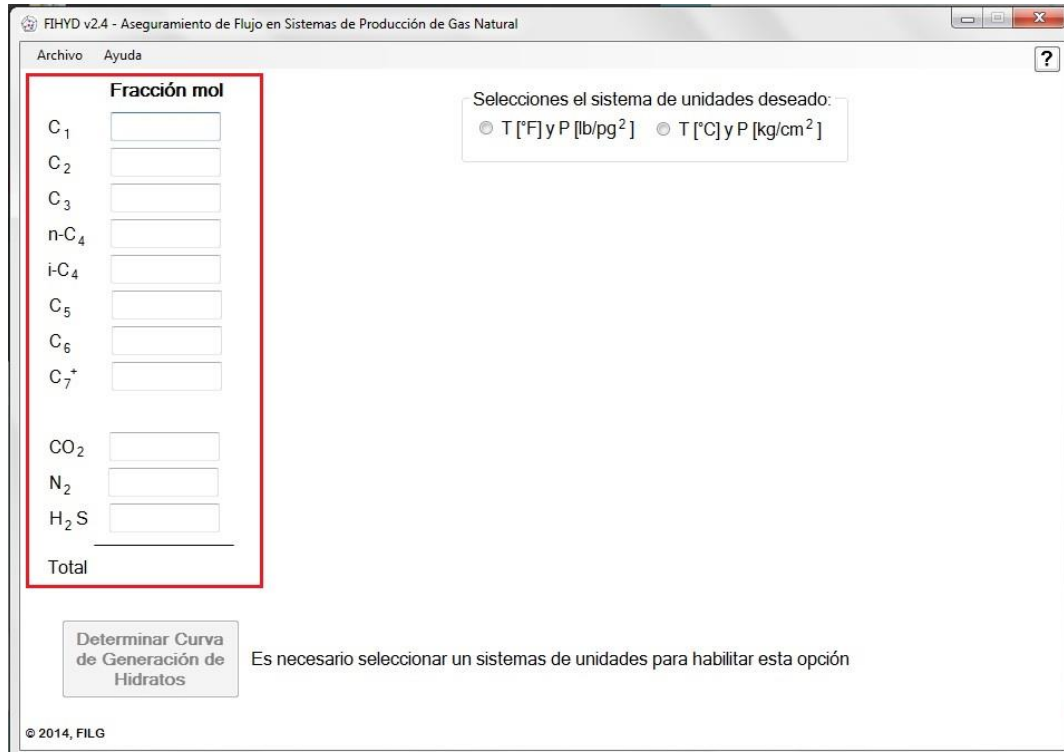


Figura 6.4— Sección para ingresar los datos de la composición del gas natural

Por tratarse de una fracción mol, los datos deben ser números únicamente comprendidos entre cero y uno; y la suma total de las fracciones molares debe ser igual a uno. Esto está restringido por el simulador para evitar errores en los cálculos por los datos de entrada, lo cual le es notificado al usuario por medio de mensajes, como los mostrados en la Figura 6.5 y Figura 6.6. Si el usuario deja el espacio de la composición en blanco, el simulador lo interpreta como cero.

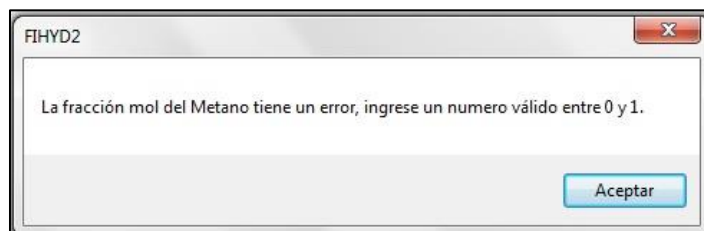


Figura 6.5— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que el valor de la fracción mol de alguno de los componentes sea un número inválido

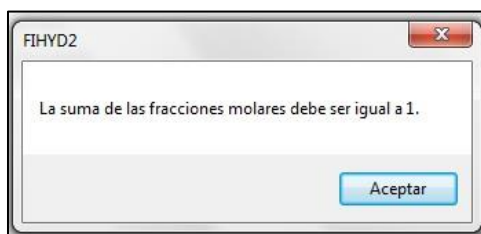


Figura 6.6— Mensaje mostrado en caso que la suma de la fracción mol de los componentes sea distinto a uno

El siguiente paso consiste en que el usuario seleccione el sistema de unidades en el que desea trabajar: unidades del sistema inglés, donde la presión es expresada en  $[\text{lb/pg}^2]$  y la temperatura en  $[\text{°F}]$  o unidades utilizadas en campo donde la presión es expresada en  $[\text{kg/cm}^2]$  y la temperatura en  $[\text{°C}]$ .

El recuadro rojo de la Figura 6.7 indica la sección donde el usuario debe seleccionar las unidades a utilizar. Cabe notar que como es indicado en el recuadro azul de la misma figura, la opción para determinar la curva de generación de hidratos esta inhabilitada hasta que se haya seleccionado un sistema de unidades.

Ahora es necesario presionar el botón correspondiente que se encuentra en la esquina inferior izquierda de la pantalla, para que el simulador inicie los cálculos para determinar la curva de generación de hidratos.

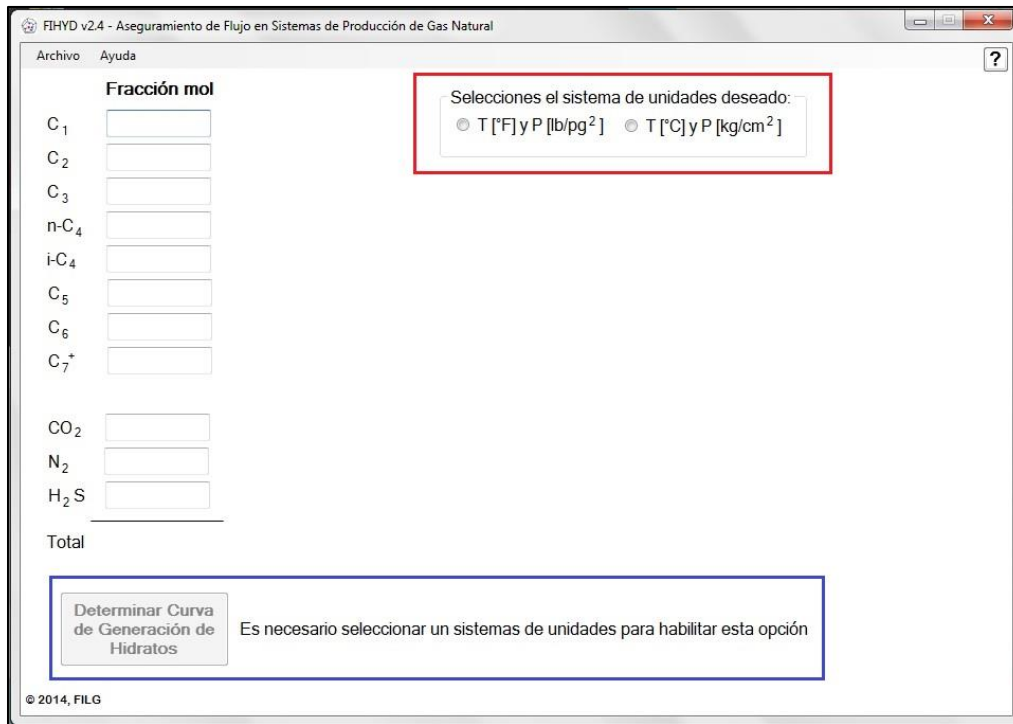


Figura 6.7— Sección para seleccionar el sistema de unidades a utilizar

La gráfica será mostrada en la pantalla del simulador, como se observa en la Figura 6.8; al mismo tiempo que se habilitadas las opciones para evaluar el sistema de producción.

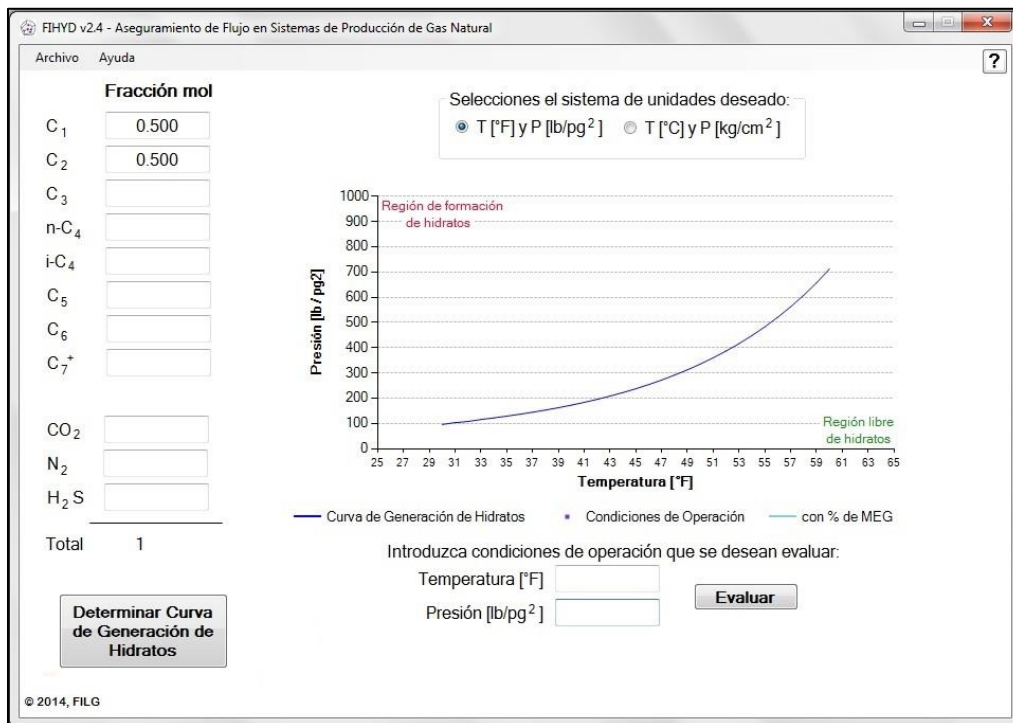


Figura 6.8— Curva de generación de hidratos predicha por el simulador



Una característica importante del simulador numérico desarrollado es que permite al usuario importar, a un documento de Excel, los datos de las condiciones de formación de hidratos calculadas. Esta opción se encuentra en el menú Archivo opción Exportar datos a Excel o al oprimir la combinación Ctrl+E.

El archivo creado es guardado en la ubicación que el usuario elija y los datos de las condiciones de formación de hidratos son exportados en los dos sistemas de unidades, independientemente del sistema en el que se esté trabajando dentro del simulador.

El siguiente paso consiste en introducir las condiciones de presión y temperatura a los que está operando la sección del sistema de producción que se desea evaluar. Por tratarse de desarrollos en aguas profundas, los costos de intervenciones o reparación son sumamente elevados, por lo que desde el principio se instalan sensores en varias partes del sistema de producción, esto permite que la información de las condiciones de operación esté siempre disponible y sean en tiempo real.

El recuadro rojo de la Figura 6.9 indica la sección donde el usuario debe ingresar los datos de las condiciones de operación.

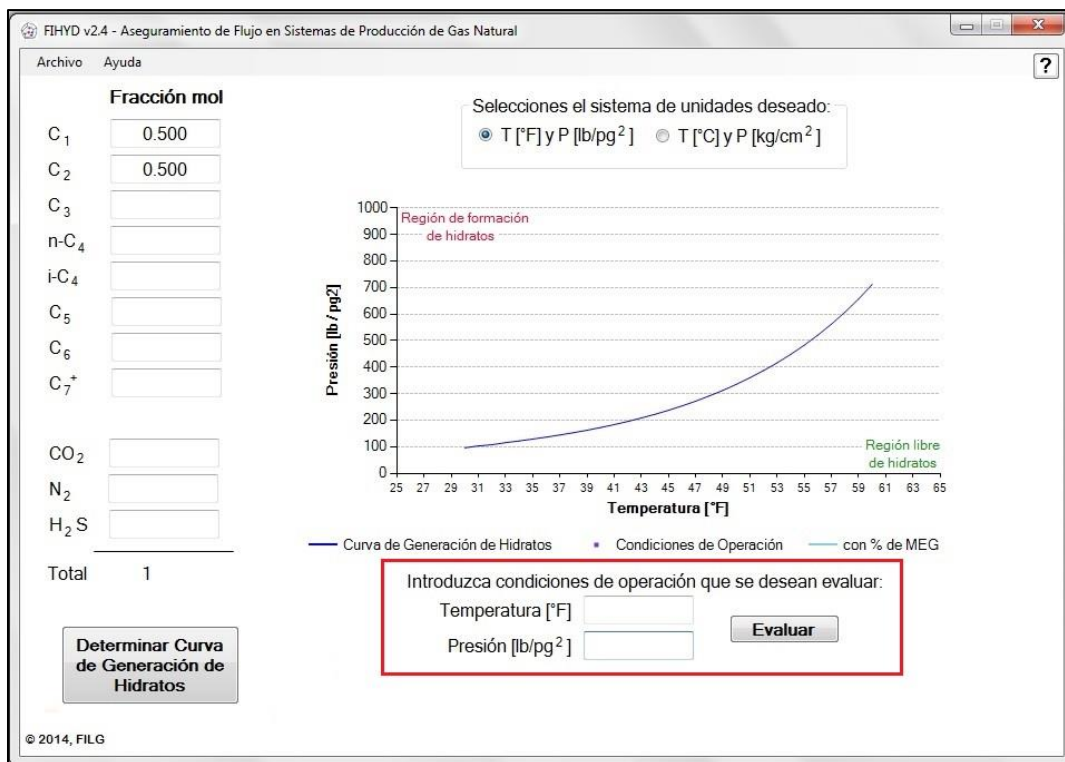


Figura 6.9— Sección para ingresar los condiciones de operación que se desean evaluar

Es necesario que las condiciones de operación se ingresen en el sistema de unidades que se seleccionó inicialmente, es importante destacar que si se hace alguna modificación en la composición del gas natural o se desea cambiar el sistema de unidades, será necesario volver a determinar la curva de generación de hidratos correspondiente, para después poder evaluar las condiciones de operación del sistema de producción y obtener un diagnóstico correcto.

Las condiciones de temperatura en el simulador numérico están limitadas a un rango de 20 a 70 [°F] aunque la gráfica en la pantalla los muestra en un rango de 25 a 65 [°F] el resto de los datos pueden ser exportados a Excel. Para las unidades de campo, el rango de cálculo es de -7 a 21 [°C] y de la gráfica de -4 a 18 [°C].

Estos rangos permiten que el simulador numérico desarrollado pueda ser utilizado en prácticamente todas las condiciones presentadas en la operación y fueron determinados basados en el hecho de que los hidratos solo pueden llegar a formarse en condiciones de bajas temperaturas. Si el usuario ingresa un dato de temperatura fuera del rango de cálculo, le será notificado por medio de un mensaje como el que se muestra en la Figura 6.10.

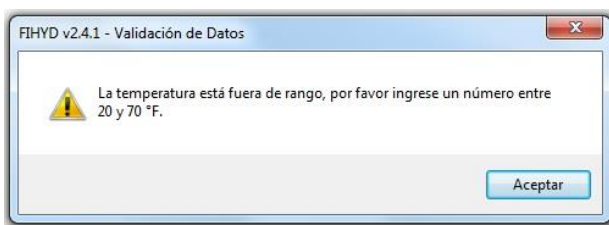


Figura 6.10— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que la temperatura se encuentre fuera del rango definido del simulador numérico

Las condiciones de presión que pueden ser evaluadas por el simulador numérico están limitadas por la máxima presión que se haya determinado al momento de calcular la curva de generación de hidratos y la cual corresponde a la temperatura más alta en cada sistema de unidades. Por lo que esta variara de acuerdo a la composición de cada gas natural. Aun así, por el rango de temperatura tan amplio que se determinó para los cálculos se garantiza que el simulador numérico puede ser utilizado en prácticamente todas las condiciones encontradas durante las operaciones de producción de gas natural.

Si el usuario ingresa un dato de presión fuera del máximo que puede ser evaluado por el simulador numérico, esto le será notificado por medio de un mensaje como el que se muestra en la Figura 6.11. Dicho mensaje se actualiza para cada composición de gas natural.

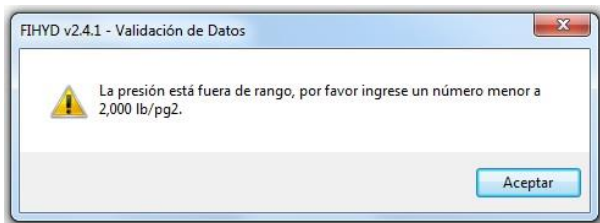


Figura 6.11— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que la presión se encuentre fuera del rango calculado por el simulador numérico

Finalmente, una vez que el usuario haya ingresado condiciones de operación dentro de los rangos del simulador numérico, éste las evaluará y arrojará dos posibles resultados:

- a. Si las condiciones de operación se encuentran del lado derecho y por debajo de la curva de generación de hidratos las condiciones de operación se encuentran en la región libre de hidratos y no existe el riesgo de que estos se formen, por lo que la operación puede continuar con la garantía de que existen aseguramiento de flujo en materia de hidratos de gas. Este resultado del simulador es mostrado en la Figura 6.12.

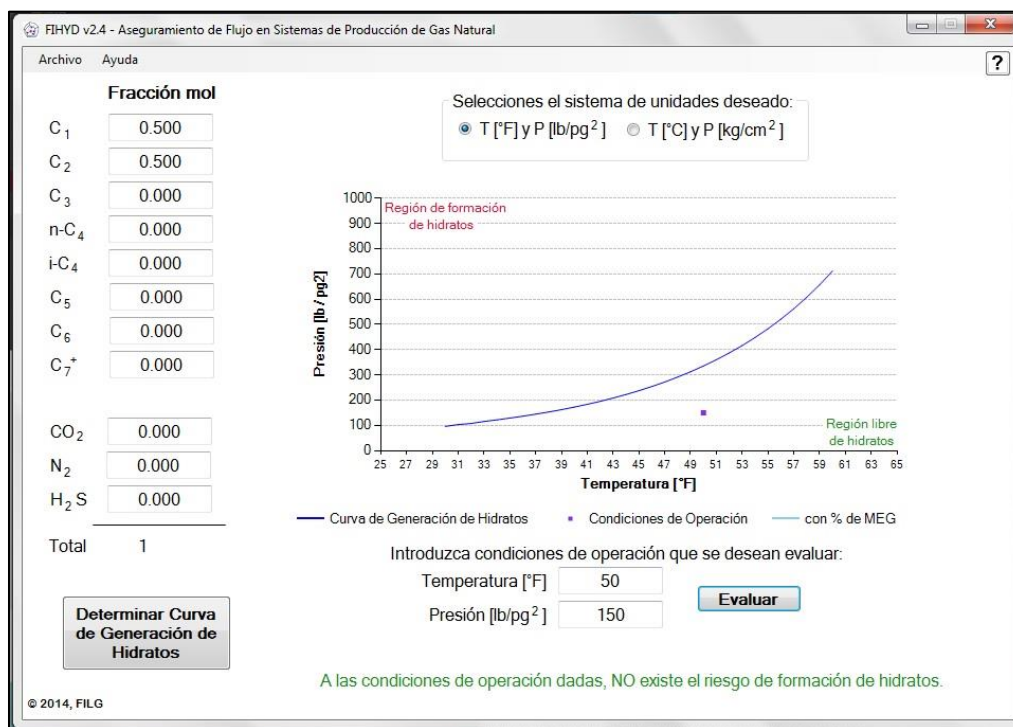


Figura 6.12— Diagnóstico dado por el simulador numérico cuando las condiciones de operación se encuentran en la región libre de hidratos

- b. Si las condiciones de operación se encuentran del lado izquierdo y por arriba de la curva de generación de hidratos, significa que existen el riesgo de su formación, por lo que el simulador numérico automáticamente calculará el porcentaje, respecto a la cantidad de agua producida, que tendría que ser inyectado de MEG al sistema de producción como parte de la estrategia de aseguramiento de flujo para inhibir la formación de hidratos. El resultado de la inyección del MEG es desplazar la curva de generación de hidratos hacia la izquierda, permitiendo que las condiciones de operación queden en la región libre de hidratos. Este efecto es mostrado por el simulador como se puede observar en la Figura 6.13.

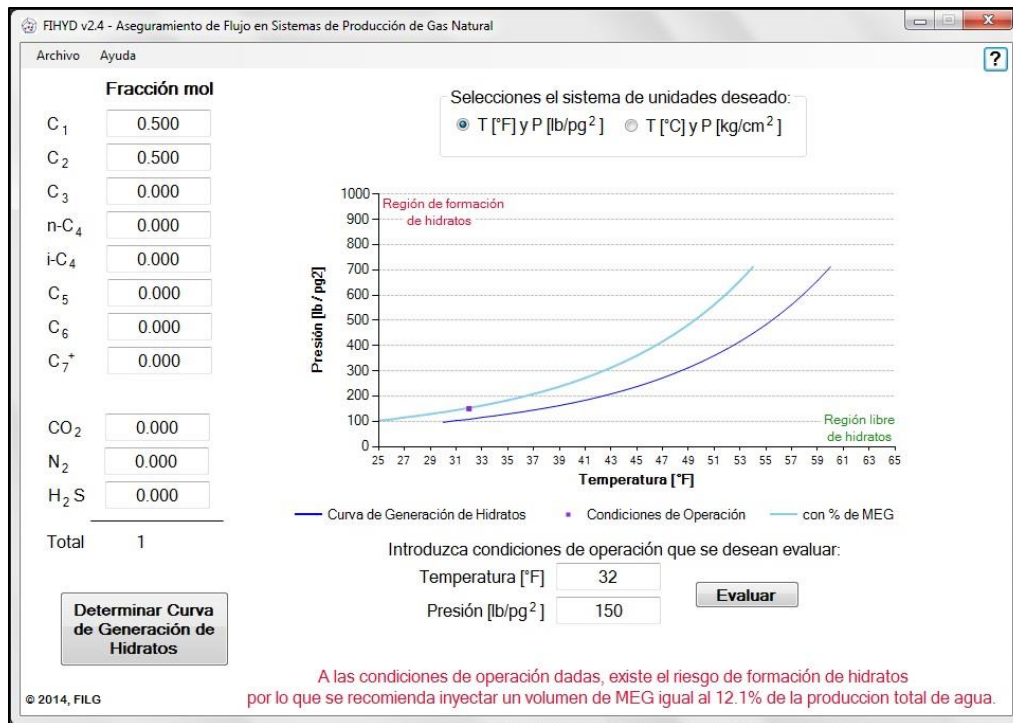


Figura 6.13— Diagnóstico dado por el simulador numérico cuando las condiciones de operación se encuentran dentro de la región de formación hidratos

Con esto, el usuario ha finalizado el uso del simulador numérico, y mientras que las condiciones de operación evaluadas no cambien, se puede utilizar para determinar la estrategia de flujo que será aplicada en el sistema de producción.

Como parte de la ayuda al usuario, una versión sintetizada de las instrucciones de uso pueden ser obtenidas al ejecutar el simulador numérico, como se muestra en la Figura 6.14; el usuario puede tener acceso a ella desde el menú Ayuda opción Uso del Simulador Numérico FIHYD, al oprimir la combinación Ctrl+U o al presionar el botón con un signo de interrogación en la esquina superior derecha de la pantalla de inicio del simulador.

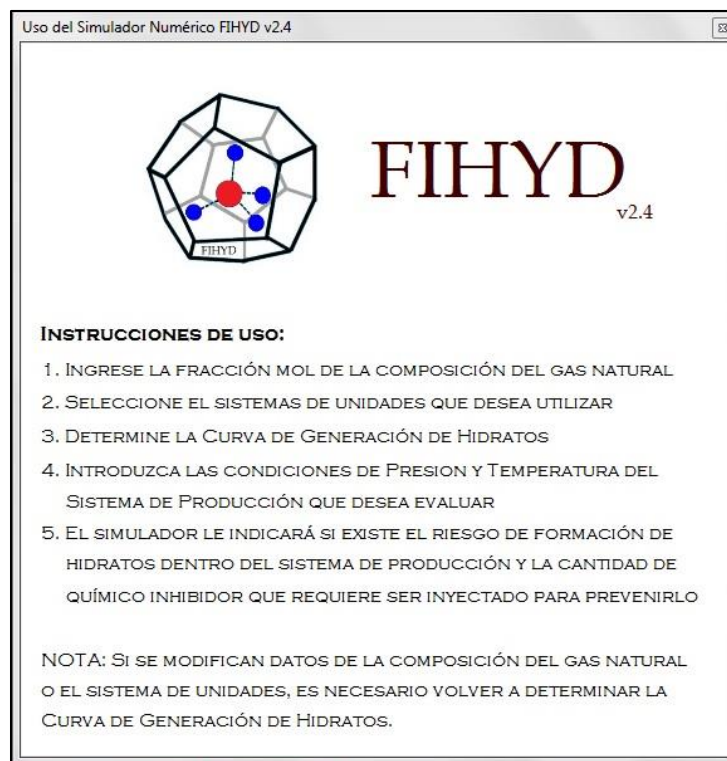


Figura 6.14— Pantalla que muestra las instrucciones de uso durante la ejecución del simulador numérico

### 6.3 Consideraciones teóricas

Para el diseño del simulador numérico desarrollado, se definió que las condiciones de formación de hidratos fueran calculadas utilizando el Método del Factor-K, el cual fue presentado a detalle en el Capítulo IV; pero es necesario destacar que fueron tomadas algunas consideraciones respecto a los elementos formadores de hidratos presentes en el gas natural, como a continuación se detalla:

- En el caso del nitrógeno, la GPSA<sup>4</sup> considera que éste debe tener un valor del Factor-K igual a infinito ya que lo consideraba como un elemento no formador de hidratos. Investigaciones posteriores (Sloan, 2007)<sup>5</sup> demostraron que sí es un elemento formador y fue desarrollado un gráfico para encontrar su valor de Factor-K y así considerar su efecto en las condiciones de formación calculadas.
- Para el caso del n-butano, Katz<sup>6</sup> consideraba que su valor del Factor-K era igual que el del etano; pero de la misma manera que para el nitrógeno, posteriormente fue desarrollado un gráfico para encontrar su valor propio valor de Factor-K. Debe considerarse que, como se explicó a detalle en el Capítulo III, el n-butano es un caso especial como elemento formador de hidratos, dado que su tamaño molecular se encuentra en una zona de transición (Figura 3.12), esto influyo a que la correlación desarrollada por Sloan<sup>5</sup> (2007) y la cual es utilizada

para la programación del simulador numérico no tenga el mismo valor de ajuste para éste componente que para todos los demás. Es por ello que para mejorar la capacidad de predicción del simulador numérico, se limitó que para concentraciones bajas de n-butano la correlación solo estuviera aplicada para temperaturas menores a 45 [°F] y presiones menores a 700 [lb/pg<sup>2</sup>]. Esto es válido si observamos el gráfico para obtener el valor del Factor-K mostrado en la Figura 4.9. Cabe destacar que el usuario no necesita saber lo anterior para el uso del simulador numérico ya que éste lo hace automáticamente durante el proceso de cálculo.

- Como también ya fue explicado a detalle en el Capítulo III, los elementos formadores de hidratos presentes en el gas natural solo son ocho. El simulador numérico incluye el pentano, el hexano y el heptano y más pesados a manera que el usuario corrobore que está ingresando correctamente los datos de la composición del fluido, pero estos no son utilizados durante los cálculos ya que de acuerdo al método utilizado, estos tendrán un valor del Factor-K igual a cero.
- Vale la pena recordar que en el Capítulo IV se menciona que una de las debilidades del Método del Factor-K es que a composiciones mayores al 10% de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono, ya sea por separado o en total, el grado de precisión de las condiciones de formación calculadas disminuye. Esto le es notificado al usuario por medio de un mensaje, mostrado en la Figura 6.15 para que tome los resultados con precaución.

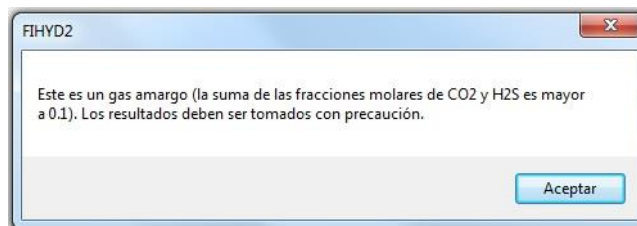


Figura 6.15— Mensaje mostrado en caso de que la suma de la fracción mol del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S sea mayor o igual a 0.1

El químico inhibidor seleccionado para su uso en el simulador numérico fue el MEG, por ser el más utilizado actualmente en los desarrollos de aguas profundas a nivel mundial y las ventajas y características que ya fueron presentadas en el Capítulo V.

El volumen de químico inhibidor y su efecto en la disminución de temperatura de formación de hidratos fue calculado utilizando el método desarrollado por Hammerschmidt, el cual es presentado también en el Capítulo V. Cabe mencionar que en el efecto de disminución de temperatura se agregan 3 [°F] como factor de seguridad y de esta manera garantizar que la curva de generación de

hidratos se desplace lo suficiente a la izquierda y permita que las condiciones de operación se mantengan en la región libre de hidratos.

De igual manera como parte de la información proporcionada al usuario, una versión sintetizada de las consideraciones teóricas pueden ser obtenidas al ejecutar el simulador numérico, como se muestra en la Figura 6.16; el usuario puede tener acceso a ella desde el menú Ayuda opción Consideraciones Teóricas o al oprimir la combinación Ctrl+T.



Figura 6.16— Pantalla que muestra las consideraciones teóricas durante la ejecución del simulador numérico

## 6.4 Validación de la capacidad de predicción del simulador

A continuación se presentan las pruebas realizadas usando datos de experimentos en los que se midieron las condiciones de formación de hidratos, cabe destacar que estos son limitados, pero fueron de utilidad para validar la capacidad de predicción del simulador numérico desarrollado.

### 6.4.1 Caso 1

La GPSA<sup>4</sup> presenta un experimento donde para la composición de un gas natural que se muestra en la Tabla 6.1 se obtuvo que a 50 [°F] la presión de formación de hidratos es de 325 [lb/pg<sup>2</sup>]. La referencia sobre el experimento o más datos sobre condiciones de formación de hidratos no son



proporcionados, por lo que se evaluara la capacidad de predicción del simulador numérico desarrollado de manera puntual con ese valor.

| Componente         | Fracción mol |
|--------------------|--------------|
| Metano             | 0.784        |
| Etano              | 0.060        |
| Propano            | 0.036        |
| n-Butano           | 0.019        |
| iso-Butano         | 0.005        |
| Nitrógeno          | 0.094        |
| Dióxido de Carbono | 0.002        |

Tabla 6.1— Composición del gas natural del Caso 1<sup>4</sup>

La Figura 6.17 muestra el resultado de la curva generación de hidratos predicha por el simulador numérico con la composición del gas proporcionado en la Tabla 6.1.

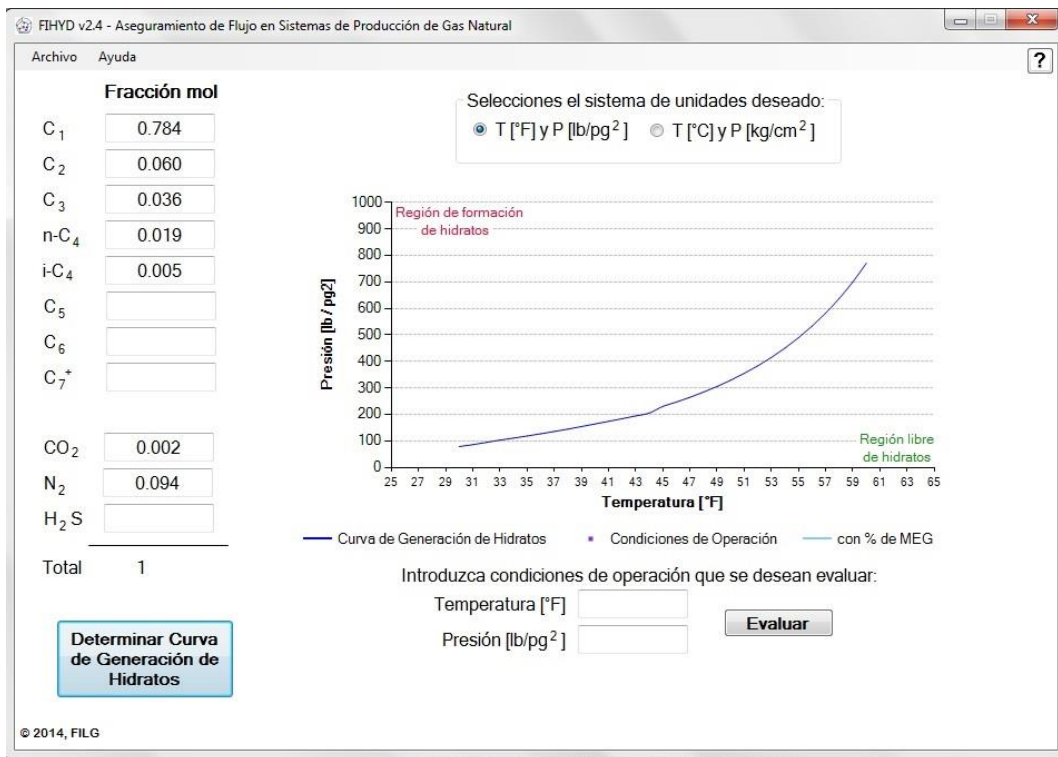


Figura 6.17— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 1



La Figura 6.18 muestra algunos de los datos calculados como condiciones de generación de hidratos una vez que fueron exportados a Excel, esto con el fin de obtener las condiciones de formación calculadas y poder compararlas con los resultados experimentales.

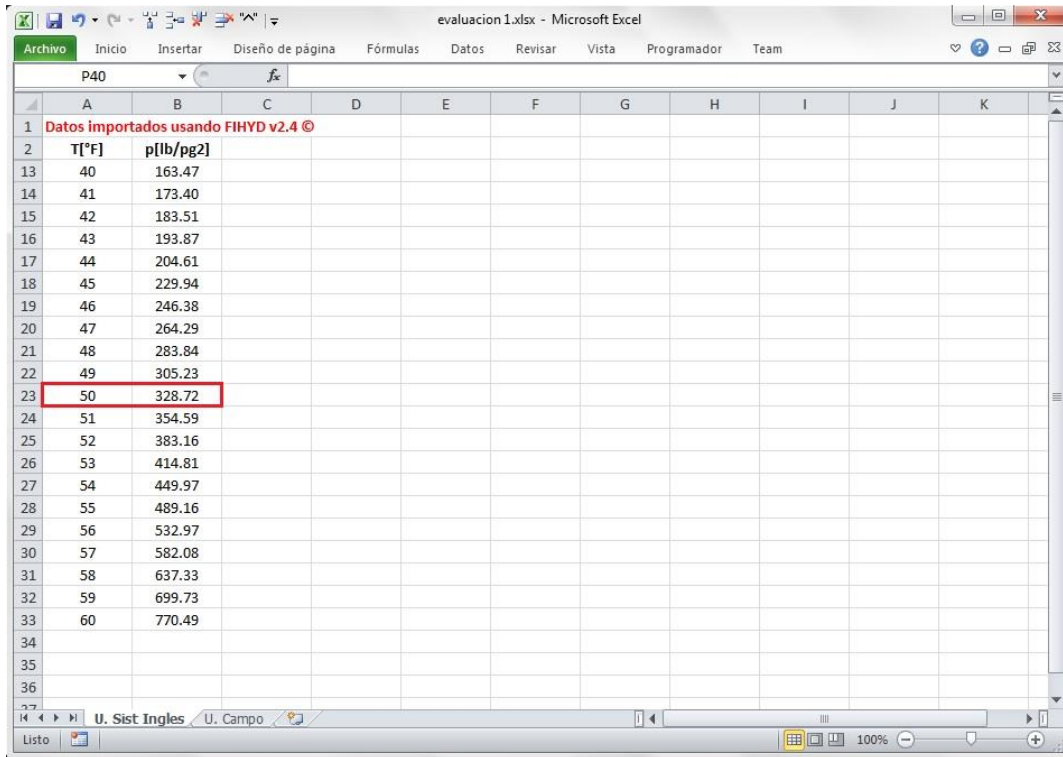


Figura 6.18— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 1 exportados a Excel

Finalmente, en la Tabla 6.2, se muestran a manera de comparación los resultados obtenidos de forma experimental y los calculados utilizando el simulador numérico, así también se muestra el error absoluto y relativo.

| Temperatura<br>[°F] | Presión de formación de hidratos |                             | Error                |                 |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------|
|                     | Experimental<br>[lb/pg²]         | Calculada FIHYD<br>[lb/pg²] | Absoluto<br>[lb/pg²] | Relativo<br>[%] |
| 50                  | 325                              | 328.72                      | 3.72                 | 1.14            |

Tabla 6.2— Resumen de los resultados del Caso 1

### 6.4.2 Caso 2

Katz<sup>6</sup> presenta un experimento donde para la composición de un gas natural que se muestra en la Tabla 6.3 se obtuvo que a 200, 400, 800, 1,500 y 4,000 [lb/pg<sup>2</sup>] la temperatura de formación de hidratos es de 44, 54.9, 63.5, 70 y 77 [°F] respectivamente.

| Componente | Fracción mol |
|------------|--------------|
| Metano     | 0.8641       |
| Etano      | 0.0647       |
| Propano    | 0.0357       |
| n-Butano   | 0.0114       |
| iso-Butano | 0.0099       |
| Pentano    | 0.0078       |
| Nitrógeno  | 0.0064       |

Tabla 6.3— Composición del gas natural del Caso 2<sup>6</sup>

La Figura 6.19 muestra el resultado de la curva generación de hidratos predicha por el simulador numérico con la composición del gas proporcionado en la Tabla 6.3.

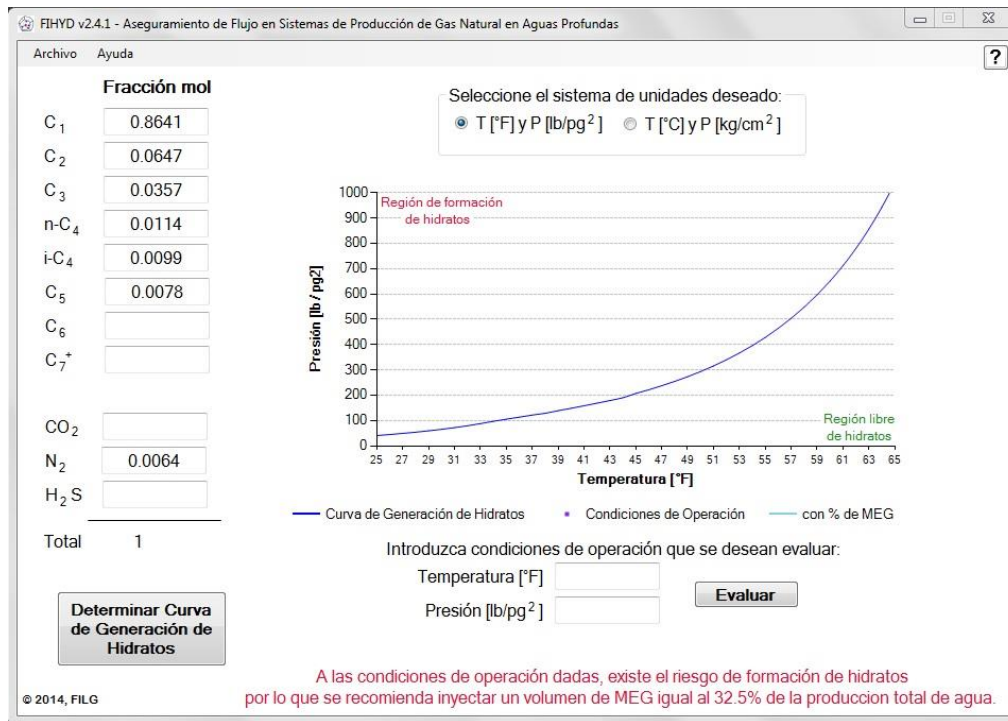
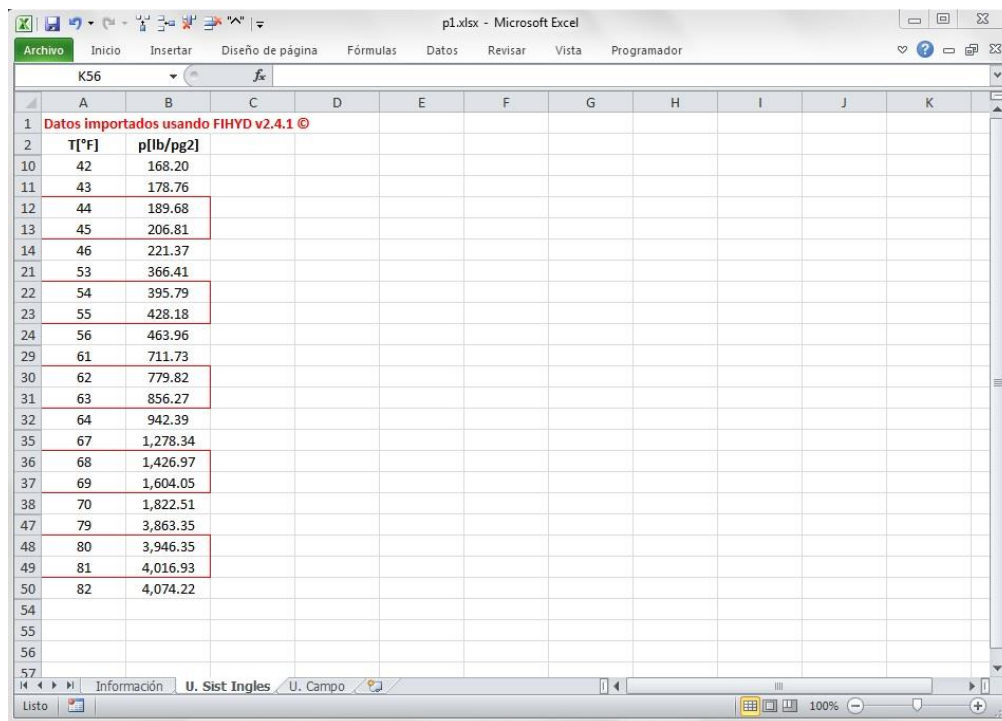


Figura 6.19— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 2

La Figura 6.20 muestra algunos de los datos calculados como condiciones de generación de hidratos una vez que fueron exportados a Excel, esto con el fin de obtener las condiciones de formación calculadas y poder compararlas con los resultados experimentales.



|    | A                                      | B         | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|----|--|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1  | Datos importados usando FIHYD v2.4.1 © |           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 2  | T[°F]                                  | p[lb/pg2] |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 10 | 42                                     | 168.20    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 11 | 43                                     | 178.76    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 12 | 44                                     | 189.68    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 13 | 45                                     | 206.81    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 14 | 46                                     | 221.37    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 21 | 53                                     | 366.41    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 22 | 54                                     | 395.79    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 23 | 55                                     | 428.18    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 24 | 56                                     | 463.96    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 29 | 61                                     | 711.73    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 30 | 62                                     | 779.82    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 31 | 63                                     | 856.27    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 32 | 64                                     | 942.39    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 35 | 67                                     | 1,278.34  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 36 | 68                                     | 1,426.97  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 37 | 69                                     | 1,604.05  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 38 | 70                                     | 1,822.51  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 47 | 79                                     | 3,863.35  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 48 | 80                                     | 3,946.35  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 49 | 81                                     | 4,016.93  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 50 | 82                                     | 4,074.22  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 54 |  |           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 55 |  |           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 56 |  |           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 57 |  |           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |

Figura 6.20— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 2 exportados a Excel

Los resultados experimentales presentados fueron obtenidos fijando la presión en un valor y variando la temperatura hasta obtener las condiciones de generación de hidratos. El simulador numérico desarrollado fija una temperatura y busca calcular la presión, por lo que exporta los datos a Excel usando como valor entero a la temperatura. Será necesario realizar una interpolación para que a la presión que se tienen como dato experimental se determine la temperatura de formación calculada por el simulador, esto solo con la finalidad de comparación entre los resultados experimentales y calculados.

Cabe destacar que el simulador numérico en su ciclo iterativo para calcular las condiciones de formación de hidratos realiza aumentos de 0.1 en la temperatura, pero los exporta a Excel, con aumentos de uno para comodidad del usuario al tener un manejo más sencillo de la información.

Finalmente, en la Tabla 6.4, se muestran a manera de comparación los resultados obtenidos de forma experimental y los calculados utilizando el simulador numérico, así también se muestra el error absoluto y relativo.

| Presión<br>[lb/pg <sup>2</sup> ] | Temperatura de formación de hidratos |                         | Error            |                 |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
|                                  | Experimental<br>[°F]                 | Calculada FIHYD<br>[°F] | Absoluto<br>[°F] | Relativo<br>[%] |
| 200                              | 44.0                                 | 44.60                   | 0.60             | 1.37            |
| 400                              | 54.0                                 | 54.13                   | -0.77            | -1.40           |
| 800                              | 63.5                                 | 62.26                   | -1.24            | -1.95           |
| 1,500                            | 70.0                                 | 68.41                   | -1.59            | -2.27           |
| 4,000                            | 77.0                                 | 80.76                   | 3.76             | 4.88            |

Tabla 6.4— Resumen de los resultados del Caso 2

La Figura 6.21 muestra los datos experimentales y calculados graficados en el mismo plano. Cabe notar que la escala no es la misma que la proporcionada por el simulador numérico, esto para cubrir el rango de los datos experimentales.

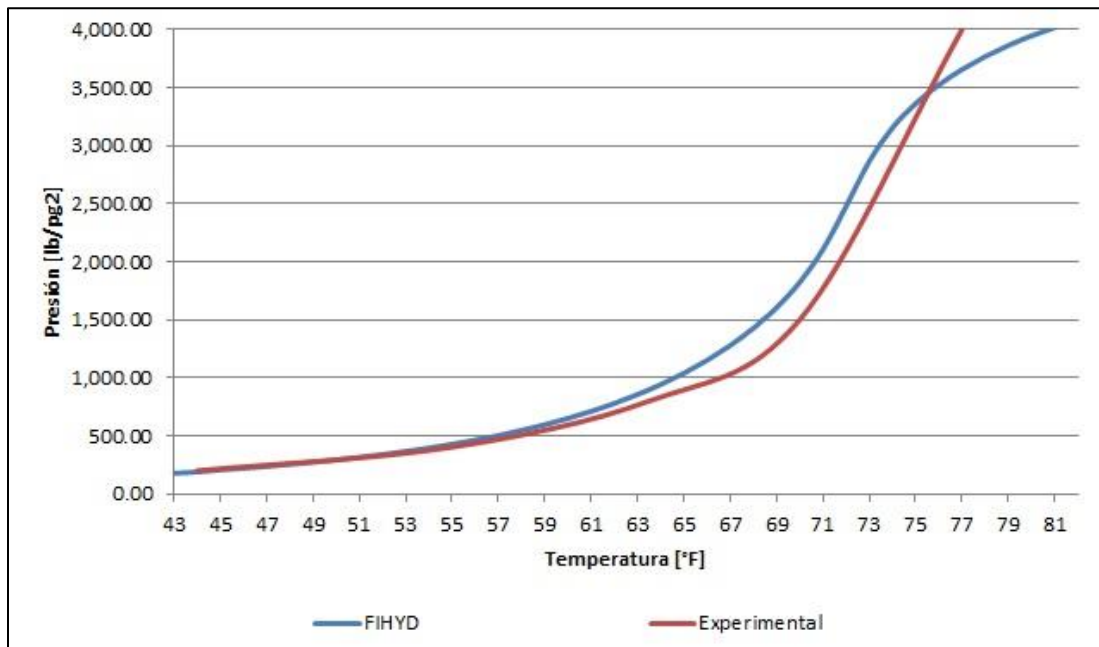


Figura 6.21— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 2

Se puede observar que la mayor separación de las curvas ocurre a la presión de 4,000 [lb/pg<sup>2</sup>], que como fue expuesto en el Capítulo IV, es el límite del Método del Factor-K; aun así, el ajuste de la predicción contra los datos reales tiene un error absoluto promedio fue de 1.59 [°F]. Si elimináramos la predicción hecha en el límite del Método del Factor-K, se tendría un error absoluto promedio de 1.05 [°F].

### 6.4.3 Caso 3

Katz<sup>6</sup> presenta otro experimento donde para la composición de un gas natural que se muestra en la Tabla 6.5 se obtuvo que a 250, 500, 1,000, 2,500, y 4,000 [lb/pg<sup>2</sup>] la temperatura de formación de hidratos es de 41, 51.6, 60.7, 70, 73.5 [°F] respectivamente.

| Componente         | Fracción mol |
|--------------------|--------------|
| Metano             | 0.9320       |
| Etano              | 0.0425       |
| Propano            | 0.0161       |
| Nitrógeno          | 0.0043       |
| Dióxido de Carbono | 0.0051       |

Tabla 6.5— Composición del gas natural del Caso 3<sup>6</sup>

La Figura 6.22 muestra el resultado de la curva generación de hidratos predicha por el simulador numérico con la composición del gas proporcionado en la Tabla 6.5.

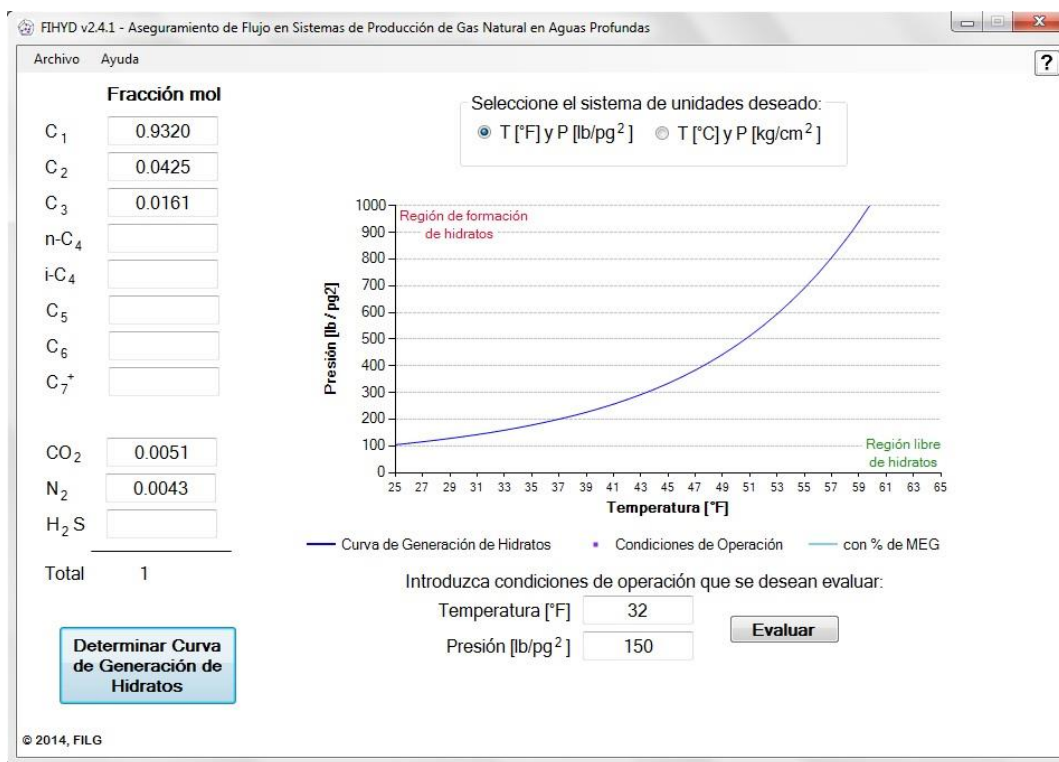


Figura 6.22— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 3

La Figura 6.23 muestra algunos de los datos calculados como condiciones de generación de hidratos una vez que fueron exportados a Excel, esto con el fin de obtener las condiciones de formación calculadas y poder compararlas con los resultados experimentales.

|    | A                                      | B          | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|----|--|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1  | Datos importados usando FIHYD v2.4.1 © |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 2  | T [°F]                                 | p [lb/pg2] |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 16 | 38                                     | 212.33     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 17 | 39                                     | 225.81     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 18 | 40                                     | 240.40     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 19 | 41                                     | 256.20     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 20 | 42                                     | 273.33     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 27 | 49                                     | 442.56     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 28 | 50                                     | 475.89     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 29 | 51                                     | 512.12     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 30 | 52                                     | 551.52     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 36 | 58                                     | 870.21     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 37 | 59                                     | 940.46     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 38 | 60                                     | 1,016.98   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 39 | 61                                     | 1,100.58   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 46 | 68                                     | 2,100.05   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 47 | 69                                     | 2,466.16   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 48 | 70                                     | 3,728.31   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 49 | 71                                     | 4,391.08   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 50 | 72                                     | 4,727.49   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 51 | 73                                     | 4,959.56   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 60 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 61 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 62 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 63 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 64 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 65 |  |            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |

Figura 6.23— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 3 exportados a Excel

Los resultados experimentales presentados fueron obtenidos fijando la presión en un valor y variando la temperatura hasta obtener las condiciones de generación de hidratos. El simulador numérico desarrollado fija una temperatura y busca calcular la presión, por lo que exporta los datos a Excel usando como valor entero a la temperatura. Será necesario realizar una interpolación para que a la presión que se tienen como dato experimental se determine la temperatura de formación calculada por el simulador, esto solo con la finalidad de comparación entre los resultados experimentales y calculados.

Cabe destacar que el simulador numérico en su ciclo iterativo para calcular las condiciones de formación de hidratos realiza aumentos de 0.1 en la temperatura, pero los exporta a Excel con aumentos de uno para comodidad del usuario al tener un manejo más sencillo de la información

Finalmente, en la Tabla 6.6, se muestran a manera de comparación los resultados obtenidos de forma experimental y los calculados utilizando el simulador numérico, así también se muestra el error absoluto y relativo.

| Presión<br>[lb/pg <sup>2</sup> ] | Temperatura de formación de hidratos |                         | Error            |                 |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
|                                  | Experimental<br>[°F]                 | Calculada FIHYD<br>[°F] | Absoluto<br>[°F] | Relativo<br>[%] |
| 250                              | 41.0                                 | 40.61                   | -0.39            | -0.96           |
| 500                              | 51.6                                 | 50.67                   | -0.93            | -1.81           |
| 1,000                            | 60.7                                 | 59.78                   | -0.92            | -1.52           |
| 2,500                            | 70.0                                 | 69.03                   | -0.97            | -1.39           |
| 4,000                            | 73.5                                 | 70.41                   | -3.09            | -4.20           |

Tabla 6.6— Resumen de los resultados del Caso 3

La Figura 6.21 muestra los datos experimentales y calculados graficados en el mismo plano. Cabe notar que la escala no es la misma que la proporcionada por el simulador numérico, esto para cubrir el rango de los datos experimentales.

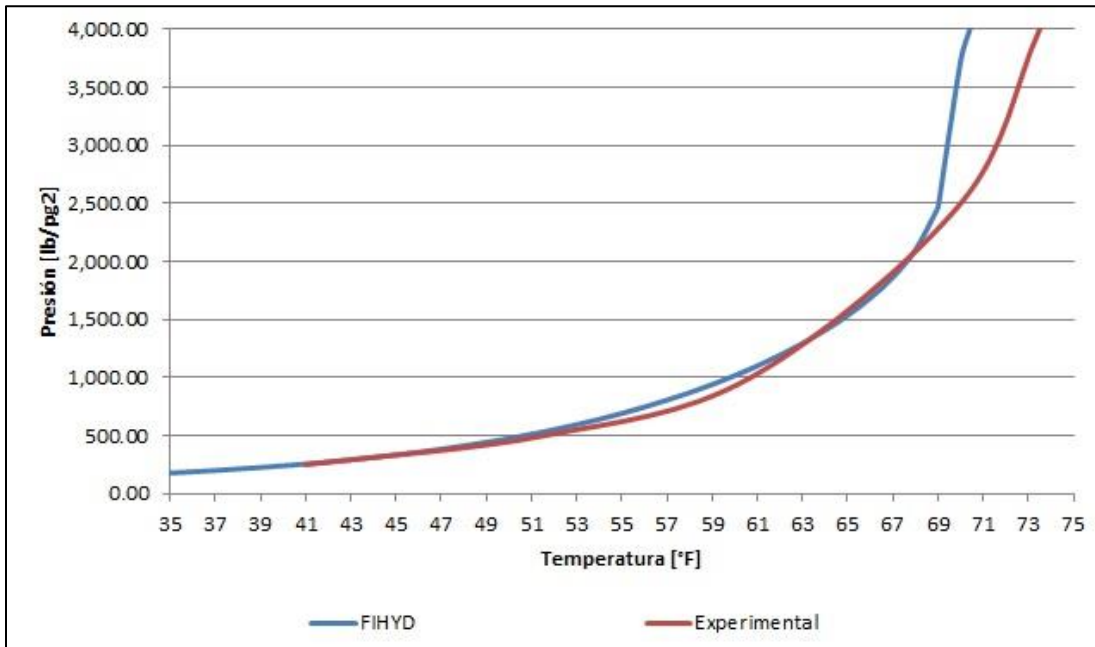


Figura 6.24— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 3

Se puede observar que la mayor separación de las curvas ocurre a la presión de 4,000 [lb/pg<sup>2</sup>], que como fue expuesto en el Capítulo IV, es el límite del Método del Factor-K; aun así, el ajuste de la predicción contra los datos reales tiene un error absoluto promedio fue de 1.26 [°F]. Si elimináramos la predicción hecha en el límite del Método del Factor-K, se tendría un error absoluto promedio de 0.81 [°F].

### 6.4.4 Caso 4

Katz<sup>6</sup> presenta un tercer experimento donde para la composición de un gas natural que se muestra en la Tabla 6.7 se obtuvo que a 250, 500, 1,000, 1,500, y 3,000 [lb/pg<sup>2</sup>] la temperatura de formación de hidratos es de 40.2, 53.1, 62.4, 66.8, 72.5 [°F] respectivamente.

| Componente | Fracción mol |
|------------|--------------|
| Metano     | 0.8800       |
| Etano      | 0.0682       |
| Propano    | 0.0254       |
| n-Butano   | 0.0089       |
| iso-Butano | 0.0038       |
| Pentano    | 0.0101       |
| Nitrógeno  | 0.0036       |

Tabla 6.7— Composición del gas natural del Caso 4<sup>6</sup>

La Figura 6.25 muestra el resultado de la curva generación de hidratos predicha por el simulador numérico con la composición del gas proporcionado en la Tabla 6.7.

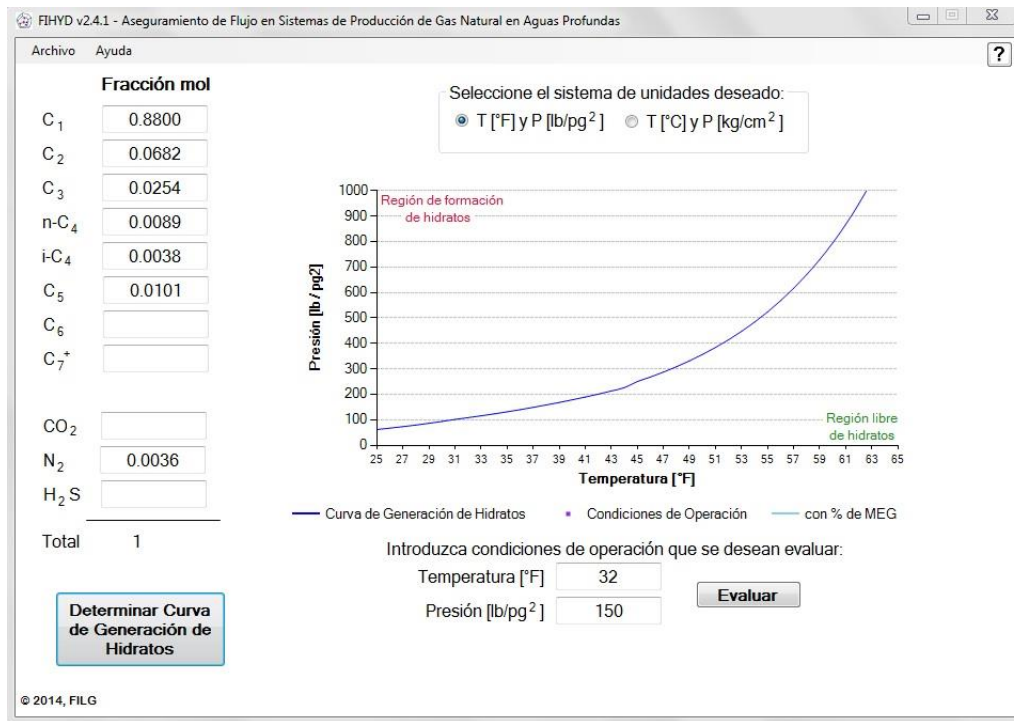
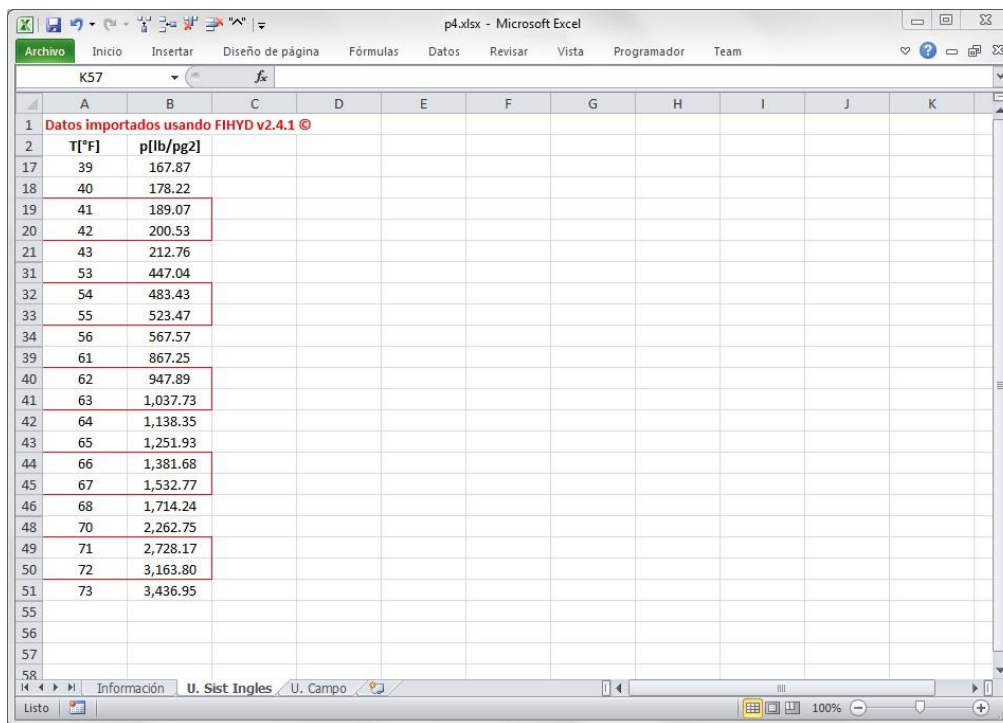


Figura 6.25— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 4



La Figura 6.26 muestra algunos de los datos calculados como condiciones de generación de hidratos una vez que fueron exportados a Excel, esto con el fin de obtener las condiciones de formación calculadas y poder compararlas con los resultados experimentales.



| T[*F] | p[lb/pg2] |
|-------|-----------|
| 39    | 167.87    |
| 40    | 178.22    |
| 41    | 189.07    |
| 42    | 200.53    |
| 43    | 212.76    |
| 53    | 447.04    |
| 54    | 483.43    |
| 55    | 523.47    |
| 56    | 567.57    |
| 61    | 867.25    |
| 62    | 947.89    |
| 63    | 1,037.73  |
| 64    | 1,138.35  |
| 65    | 1,251.93  |
| 66    | 1,381.68  |
| 67    | 1,532.77  |
| 68    | 1,714.24  |
| 70    | 2,262.75  |
| 71    | 2,728.17  |
| 72    | 3,163.80  |
| 73    | 3,436.95  |

Figura 6.26— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 4 exportados a Excel

Los resultados experimentales presentados fueron obtenidos fijando la presión en un valor y variando la temperatura hasta obtener las condiciones de generación de hidratos. El simulador numérico desarrollado fija una temperatura y busca calcular la presión, por lo que exporta los datos a Excel usando como valor entero a la temperatura. Será necesario realizar una interpolación para que a la presión que se tienen como dato experimental se determine la temperatura de formación calculada por el simulador, esto solo con la finalidad de comparación entre los resultados experimentales y calculados.

Cabe destacar que el simulador numérico en su ciclo iterativo para calcular las condiciones de formación de hidratos realiza aumentos de 0.1 en la temperatura, pero los exporta a Excel con aumentos de uno para comodidad del usuario al tener un manejo más sencillo de los datos.

Finalmente, en la Tabla 6.8, se muestran a manera de comparación los resultados obtenidos de forma experimental y los calculados utilizando el simulador numérico, así también se muestra el error absoluto y relativo.

| Presión<br>[lb/pg <sup>2</sup> ] | Temperatura de formación de hidratos |                         | Error            |                 |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
|                                  | Experimental<br>[°F]                 | Calculada FIHYD<br>[°F] | Absoluto<br>[°F] | Relativo<br>[%] |
| 200                              | 40.2                                 | 41.95                   | 1.75             | 4.36            |
| 500                              | 53.1                                 | 54.41                   | 1.31             | 2.47            |
| 1,000                            | 62.4                                 | 62.58                   | 0.18             | 0.29            |
| 1,500                            | 66.8                                 | 66.78                   | -0.02            | -0.03           |
| 3,000                            | 72.5                                 | 71.62                   | -0.88            | -1.21           |

Tabla 6.8— Resumen de los resultados del Caso 4

La Figura 6.27 muestra los datos experimentales y calculados graficados en el mismo plano. Cabe notar que la escala no es la misma que la proporcionada por el simulador numérico, esto para cubrir el rango de los datos experimentales.

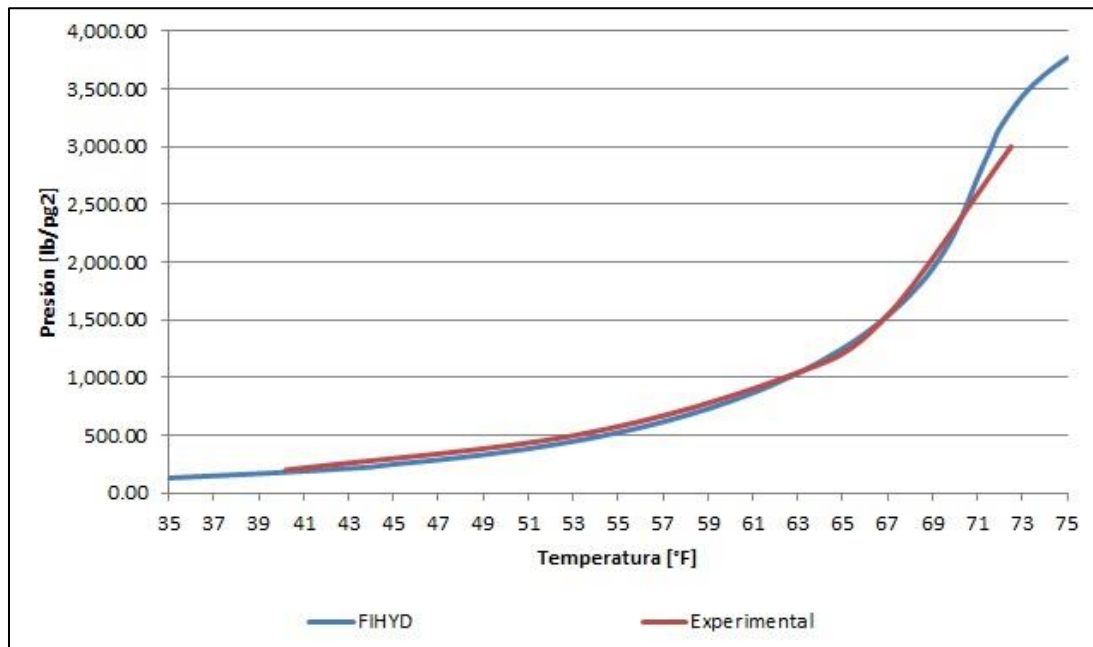


Figura 6.27— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 4

Para este caso, dado que no existen datos en el límite del Método del Factor-K, se puede observar que el ajuste de la predicción contra los datos reales es muy cercano y solo se tiene un error absoluto promedio fue de 0.83 [°F].

### **6.4.5 Conclusiones de las pruebas realizadas**

Después de las pruebas realizadas al simulador numérico desarrollado y mostradas anteriormente, se puede concluir que hacer predicciones utilizando FIHYD en aplicaciones de hasta 3,000 [lb/pg<sup>2</sup>] de presión pueden ser tomadas como válidas.

Lamentablemente, la componente del simulador numérico que sirve para resolver el problema de generación de hidratos dentro de los sistemas de producción de gas natural al definir la cantidad de MEG que tendría que ser inyectado para inhibir su formación a las condiciones de presión y temperatura a las que se esté operando, no pudo ser probado para la falta de información en la literatura sobre experimentos en laboratorio con los cuales comparar.

### **6.5 Áreas de oportunidad para mejora del simulador numérico desarrollado**

Dado que cualquier simulador numérico es susceptible a ser mejorado, existen áreas en las cuales se considera que FIHYD podría ser sujeto a modificarse con el fin de mejorar su capacidad de predicción, a continuación se detallan:

- Tomar en cuenta la salinidad del agua. Se ha determinado que dependiendo de los minerales disueltos en el agua y su concentración, estos pueden llegar a alterar significativamente las condiciones de formación de hidratos. El simulador numérico, no considera ninguna característica del agua, ya que el método utilizado para el desarrollo, supone que existe agua libre suficiente para que existan formación, pero sin tomar las características de esta.
- Utilizar un método para determinar las condiciones de formación de hidratos basado en cálculos termodinámicos y no en equilibrio trifásico. Como ya fue expuesto a detalle en el Capítulo IV, estos métodos traen ventajas significativas en la exactitud de las predicciones de condiciones de formación, además que permitirían al usuario obtener una cantidad mayor de información sobre las características de los hidratos.

---

## Capítulo VII

### Aplicación a datos de un campo de gas en aguas profundas del Golfo de México

Finalmente, a manera de comprobar la capacidad del simulador numérico desarrollado, éste se probará con datos reales de un campo de gas en aguas profundas, y los resultados obtenidos serán analizados.

#### 7.1 Descripción del desarrollo del Campo A

El Campo A fue descubierto en 2006 en el Golfo de México, a un tirante de agua es de 989 metros.

El yacimiento se encuentra a una profundidad de 3,200 metros y es un anticlinal asimétrico que cuenta con dos arenas productoras de gas seco. Se determinó que las condiciones iniciales de presión y temperatura son 370 [kg/cm<sup>2</sup>] y 60.5 °C respectivamente.

La Tabla 7.1 muestra el resultado del análisis cromatográfico de la composición del fluido.

| Componente            | Fracción Mol |
|-----------------------|--------------|
| Metano                | 0.9506       |
| Etano                 | 0.0197       |
| Propano               | 0.0071       |
| n-Butano              | 0.0020       |
| iso-Butano            | 0.0017       |
| Pentano               | 0.0016       |
| Hexano                | 0.0009       |
| Heptano y más pesados | 0.0059       |
| Dióxido de carbono    | 0.0003       |
| Nitrógeno             | 0.0102       |
| Ácido sulfhídrico     | 0.0000       |

Tabla 7.1— Composición del gas natural del Campo A

---

El objetivo de la empresa operadora fue desarrollar el campo para incorporar reservas 2P de hasta 866 [MMMpc] de gas natural y para obtener una producción de hasta 400 [MMpcd]. Con los perfiles de producción calculados, se espera que el tiempo de vida del yacimiento sea de 11 años.

El Campo A cuenta con siete pozos y fue desarrollado usando una conexión directa a tierra (tie-back) donde la producción llega a un centro de proceso para después transportarla por una red de ductos terrestres.

El sistema de producción consiste, entre otros elementos de:

- Dos tuberías de 18 pulgadas para transportar el gas natural a tierra. diseñadas para aguantar una presión de hasta 400 [kg/cm<sup>2</sup>]
- Dos manifolds submarinos
- Siete cabezales submarinos
- Cuatro jumpers de 12.75 pulgadas para conectar los manifolds a las tuberías
- Cuatro jumpers flexibles de 6 pulgadas y tres jumpers rígidos de 6.625 pulgadas para conectar los cabezales con los manifolds
- Un umbilical con líneas de corriente eléctrica, fibra óptica, fluido hidráulico y para inyección de químicos inhibidores

Además cuenta con diversos sistemas de sensores para el monitoreo del sistema de producción en tiempo real, como son:

- Transmisores de presión
- Transmisores de presión y temperatura (relevo)
- Transmisores de erosión, presión y temperatura (relevo)
- Detectores acústicos de arena
- Válvulas medidores de químicos inhibidores
- Indicadores de posición de los estranguladores
- Medidores de flujo de gas

El tiempo de vida planeado del sistema de producción es de 20 años, ya que se prevé incorporar producción de al menos un campo cercano con características similares.

Se espera que las condiciones de presión y temperatura normales de operación del sistema de producción sean de 78 [kg/cm<sup>2</sup>] y 2 °C respectivamente.

---

La Tabla 7.2 muestra algunos datos de operación del sistema de producción del Campo A.

| Concepto   | Mínima | Normal     | Máxima |
|--|--------|------------|--------|
| Producción de gas [MMpcd]                            | 100    | 400        | 400    |
| Presión de llegada a la costa [kg/cm <sup>2</sup> ]  | 25     | 25         | 70     |
| Temperatura de llegada a la costa [°C]               |        | 12 – 22    |        |
| Presión en la cabeza del pozo [kg/cm <sup>2</sup> ]  | 132    | 150        | 190    |
| Temperatura en la cabeza del pozo [°C]               | 33     | 33         | 44     |
| Presión en el bajante del pozo [kg/cm <sup>2</sup> ] | 78     | 90         | 113    |
| Temperatura en el bajante del pozo [°C]              | -4     | 14         | 35     |
| Contenido de condensado [bl/MMpc]                    | 0.16%  | 3%         | 5%     |
| Tirante de agua [m]                                  |        | 980 – 1200 |        |
| Temperatura del agua [°C]                            |        | 4 – 20     |        |
| Producción de agua total del Campo A [bpd]           | N/A    | N/A        | 3,000  |

Tabla 7.2— Condiciones de operación del Campo A

## 7.2 Estrategia de aseguramiento de flujo en materia de hidratos de gas considerada para el Campo A

La Figura 7.1 muestra la curva de generación de hidratos para el gas natural determinada con la composición mostrada en la Tabla 7.1. Esta curva fue proporcionada por la empresa operadora del Campo A, sin especificar el software que fue utilizado para su predicción.

De igual manera, la empresa operadora del Campo A proporcionó información sobre la estrategia de aseguramiento de flujo en materia de hidratos, que para las condiciones de presión y temperatura normales de operación del sistema de producción, consiste en la inyección de tres barriles de MEG por millón de pies cubico de gas producidos.

Si se considera que se espera una producción de hasta 400 [MMpcd] de gas natural, la dosificación de MEG predicha por la empresa operadora del Campo A representaría inyectar 1,200 [bpd] de MEG para mantener las condiciones de operación fuera de la región de hidratos y contar con aseguramiento de flujo.

Cabe aclarar que tampoco se especificó el software o método utilizado para determinar el volumen de químico inhibidor requerido.

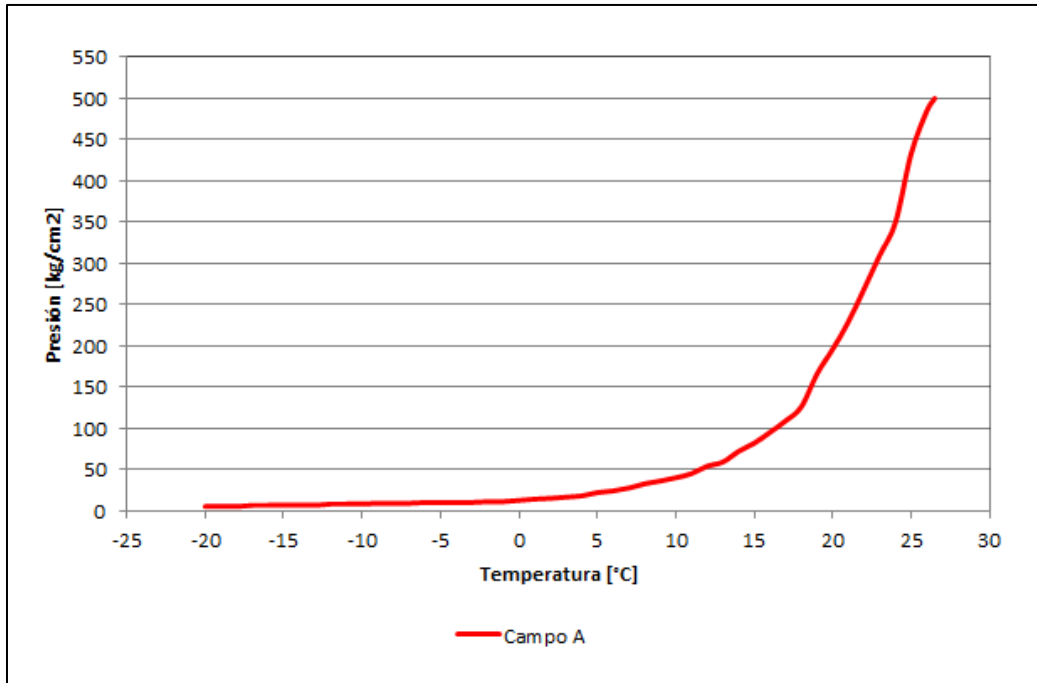


Figura 7.1— Curva de generación de hidratos para el Campo A obtenida por la empresa operadora

### 7.3 Estrategia de aseguramiento de flujo en materia de hidratos de gas considerada para el Campo A obtenida en FIHYD

La Figura 7.2 muestra el resultado de la curva generación de hidratos predicha por el simulador numérico desarrollado con la composición del gas proporcionada en la Tabla 7.1.

La Figura 7.3 muestra los datos de la curva de generación de hidratos una vez que fueron exportados a Excel, esto con el fin de obtener las condiciones de formación calculadas y poder compararlas con los resultados de la curva de generación de hidratos obtenida por la empresa operadora del Campo A.

La Figura 7.4 muestra el resultado del diagnóstico a las condiciones de presión y temperatura normales de operación del sistema de producción del Campo A predichas por el simulador numérico desarrollado.

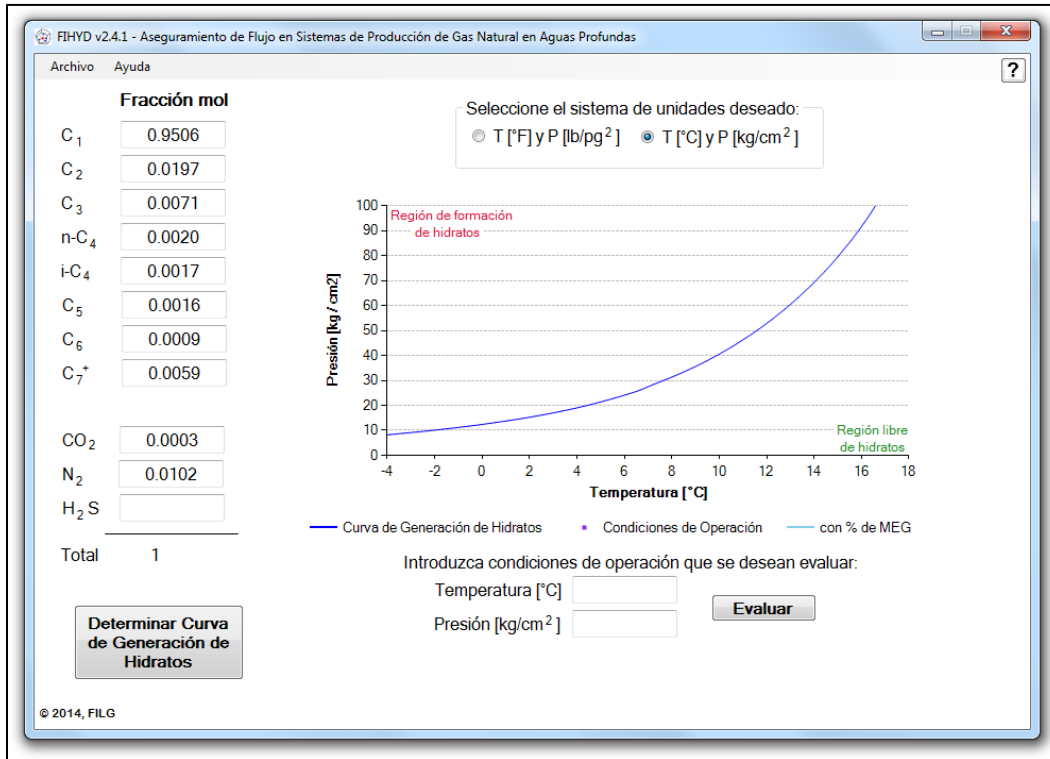


Figura 7.2— Resultados obtenidos en FIHYD para el Campo A

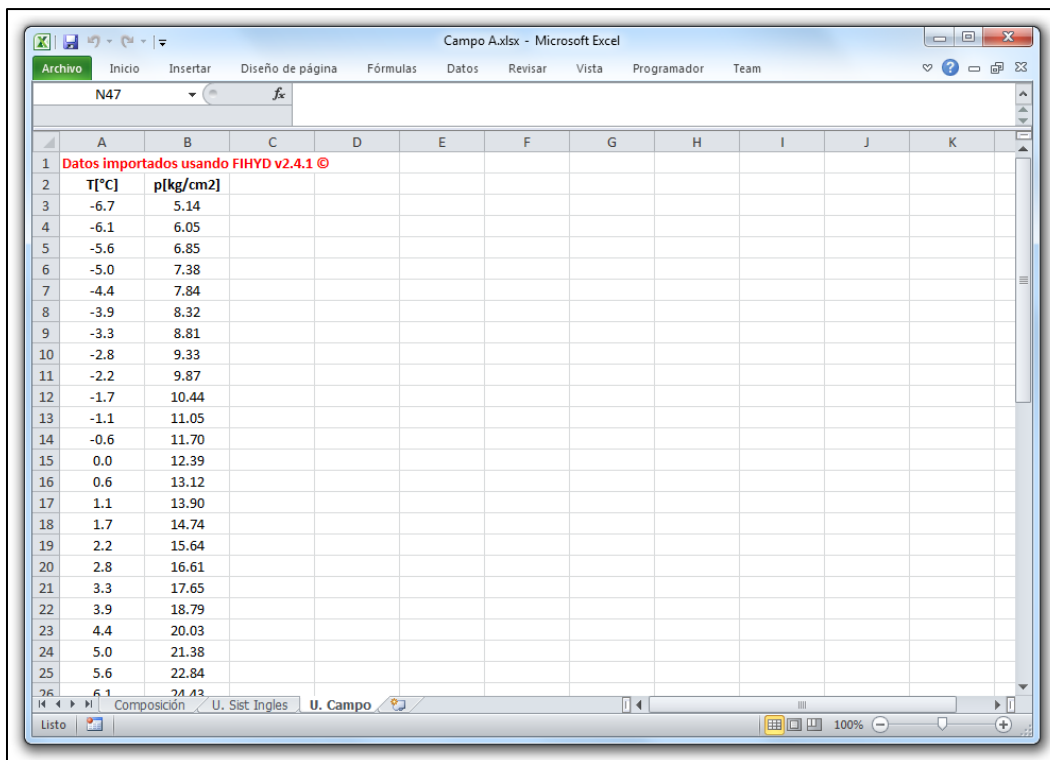


Figura 7.3— Resultados obtenidos en FIHYD para el Campo A exportados a Excel



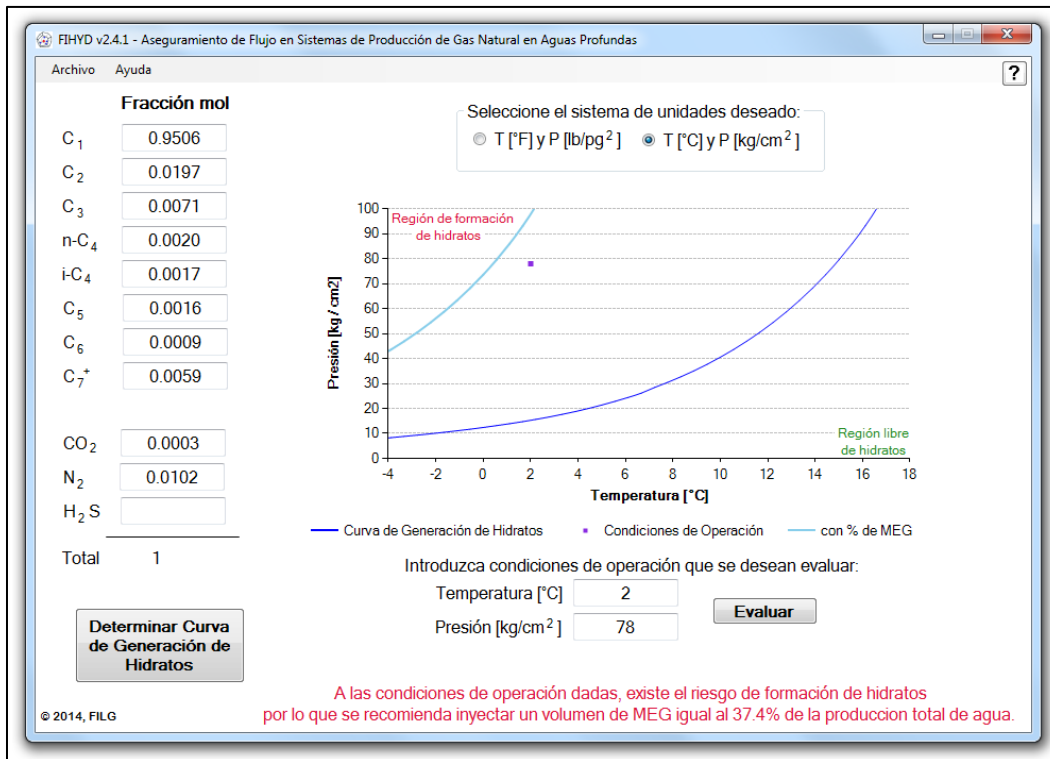


Figura 7.4— Diagnostico de las condiciones de operación evaluadas para el Campo A obtenidos en FIHYD

### 7.4 Comparación de los resultados obtenidos para el Campo A por la empresa operadora y los obtenidos en FIHYD

La Figura 7.5 muestra los datos de la curva de generación de hidratos obtenida por la empresa operadora del Campo A y los calculados por el simulador numérico desarrollado graficados en el mismo plano.

Cabe notar que la escala no es la misma que la proporcionada por el simulador numérico, esta fue modificada para ajustarse a la escala de la curva de generación de hidratos proporcionada por la empresa operadora.

Se puede observar que el ajuste de la predicción hecha con el simulador numérico desarrollado contra los datos de la curva obtenida por la empresa operadora es muy cercano.

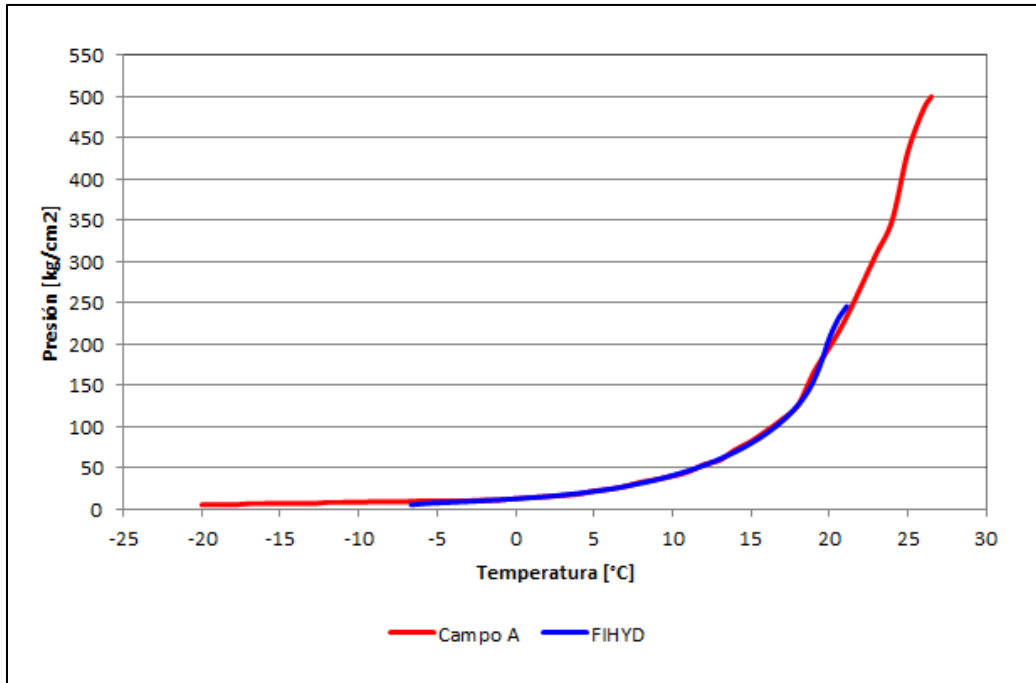


Figura 7.5— Comparación de las curvas de generación de hidratos obtenidas por la empresa operadora del Campo A y las determinadas en FIHYD

Sobre el resultado del diagnóstico de las condiciones de operación determinadas por el simulador numérico, el volumen de MEG que requiere ser inyectado para inhibir la formación de hidratos está en función a la producción total de agua, la cual se espera que tenga un valor máximo de 3,000 [bpd], de la cual el 37.4% equivale a 1,122 [bpd] de MEG.

En la Tabla 7.3, se muestran a manera de comparación los pronósticos de inyección calculados por la empresa operadora del Campo A y los cálculos utilizando el simulador numérico, así también se muestra el error absoluto y relativo.

| Calculo del volumen de MEG a inyectar |                          | Error             |                 |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------|
| Empresa Operadora<br>[bpd]            | Calculada FIHYD<br>[bpd] | Absoluto<br>[bpd] | Relativo<br>[%] |
| 1,200                                 | 1,122                    | -78               | 6.5             |

Tabla 7.3— Resumen de los resultados del volumen de MEG a inyectar como estrategia de aseguramiento de flujo del Campo A

---

## Conclusiones y recomendaciones

- El aseguramiento de flujo, consiste en asegurar un flujo exitoso y económico de los hidrocarburos, desde el yacimiento hasta el punto de entrega. Su importancia es fundamental para el éxito de los desarrollos de campos en aguas profundas, donde las pérdidas económicas por intervenciones, producción diferida o daños en los equipos submarinos son sumamente altas.
  - Se debe implementar exitosamente una estrategia de aseguramiento de flujo que sea la mejor opción técnica y económicamente, que no afecte la rentabilidad del proyecto, que sea efectiva bajo cualquier circunstancia y con un uso mínimo de recursos, todo para garantizar una producción constante, en cumplimiento con las normas ambientales y de seguridad industrial así como del personal.
  - El simulador numérico desarrollado es sencillo de utilizar, es amigable con el usuario y para su uso, únicamente se requieren de conocimientos mínimos del manejo de Windows, además que ofrece una gran cantidad de ayuda durante su ejecución.
  - Solo requiere como dato de entrada la composición del gas natural para determinar la curva de generación de hidratos; y solo son necesarias las condiciones de operación para determinar la cantidad de químico inhibidor necesario para solucionar el problema de formación de hidratos dentro de los sistemas de producción de gas natural.
  - El simulador numérico desarrollado fue probado y los resultados obtenidos fueron comparados con datos experimentales de condiciones de formación de hidratos, con lo que se validó su capacidad para predecir de manera acertada dichas condiciones. Finalmente fue probado contra datos reales de un campo de gas en aguas profundas, obteniendo resultados favorables, con lo que se comprueba su utilidad académica y práctica.
  - El éxito en los resultados obtenidos con este simulador numérico pueden servir de referencia de que en México puede desarrollarse tecnología, y que aunque es cierto que es necesario seguir estándares y mejores prácticas internacionales, con el apoyo económico adecuado muchos de los avances tecnológicos que actualmente tienen que ser importados, podrían ser desarrollados en el país, por mexicanos.
-

---

## Anexo 1: Nomenclatura

|                    |   |
|--------------------|---|
| Å                  | Unidad de longitud Angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ metros)  |
| bl/MMpc            | Barril por millón de pie cubico   |
| Bpc                | Billones de pies cúbicos ( $10^{12}$ pies cúbicos).<br>Esta unidad equivale a lo mismo que un trillón de pies cúbicos [TCF] en escala numérica corta utilizada en Estados Unidos. |
| bpd                | Barriles por día  |
| BTU/pc             | Unidad Térmica Británica por pie cúbico   |
| CAPEX              | Costos de inversión   |
| g/cm <sup>3</sup>  | Gramo sobre centímetro cúbico   |
| g/mol              | Gramo sobre mol   |
| J/g·°C             | Joule sobre gramo por grado Celsius   |
| J/mol·°C           | Joule sobre mol por grado Celsius   |
| K                  | Unidad de temperatura en la escala de Kelvin  |
| kg/cm <sup>2</sup> | Kilogramo sobre centímetro cuadrado   |
| kJ/g               | Kilojoule sobre gramo   |
| kJ/mol             | Kilojoule sobre mol   |
| lb/pg <sup>2</sup> | Libra sobre pulgada cuadrada  |
| m                  | Metro   |
| m <sup>3</sup>     | Metro cúbico  |
| mD                 | Milidarcy   |
| MMMm <sup>3</sup>  | Miles de millones de metros cúbicos   |
| MMMpc              | Miles de millones de pies cúbicos   |
| MMpcd              | Millones de pies cúbicos diarios  |
| MPa                | Megapascal  |
| N/A                | No aplica   |
| OPEX               | Costos de operación   |
| pc/bl              | Pie cúbico por barril   |
| USD/MMBTU          | Dólar por millón de Unidad Térmica Británica  |
| W/m·K              | Watt sobre metro por Kelvin   |
| °C                 | Unidad de temperatura en la escala de Celsius   |
| °F                 | Unidad de temperatura en la escala de Fahrenheit  |
| Y <sub>g</sub>     | Densidad relativa del gas   |
| µs                 | Microsegundo ( $10^{-6}$ segundos)  |
| µs/pie             | Microsegundo sobre pie  |

---

---

## Anexo 2: Glosario

**Adiabático:** En termodinámica se designa como proceso adiabático a aquél en el cual el sistema (generalmente, un fluido que realiza un trabajo) no intercambia calor con su entorno. Un proceso adiabático que es además reversible y hace referencia a elementos que impiden la transferencia de calor con el entorno.

**Alcanos:** Los alcanos son hidrocarburos saturados, están formados exclusivamente por carbono e hidrógeno y únicamente hay enlaces sencillos en su estructura. Fórmula general:  $C_nH_{2n+2}$  donde "n" represente el número de carbonos del alcano.

**Alcohol:** Se denomina alcohol a aquellos compuestos químicos orgánicos que contienen un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente a un átomo de carbono.

**Aromáticos:** Es un compuesto orgánico cíclico conjugado que posee una mayor estabilidad debido a la deslocalización electrónica en enlaces  $\pi$ .

**Clatratos:** Es una sustancia química formada por una red de un determinado tipo de molécula, que atrapan y retiene a un segundo tipo diferente de molécula.

**Capacidad calorífica:** Es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un

cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta.

**Carbonatos:** Son las sales del ácido carbónico. Tienen en común el anión  $CO_3^{2-}$  y se derivan del ácido carbónico  $H_2CO_3$ . Según el pH, están en equilibrio químico con el bicarbonato y el dióxido de carbono.

**Compuesto no estequiométrico:** Son un tipo de compuestos químicos en los cuales los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables.

**Conductividad térmica:** Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor; es la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que no está en contacto.

**Constante dieléctrica:** Es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico relacionado con la permitividad eléctrica del medio. En comparación con la velocidad de la luz, la rapidez de las ondas electromagnéticas en un dieléctrico

**Efecto Joule-Thomson:** Es el proceso en el cual la temperatura de un sistema disminuye o aumenta al permitir que el sistema se expanda libremente manteniendo la entalpía constante.

---

**Energía Libre de Gibbs:** (Energía libre o entalpía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

**Enlace covalente:** Se produce cuando dos átomos o grupo de átomos se unen, para alcanzar el octeto estable, comparten electrones del último nivel, ya que la diferencia de electronegatividades entre los átomos no es suficiente.

**Entalpía:** Es una magnitud termodinámica, cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

**Entalpía de fusión:** Es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentre en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante.

**Entropía:** Es una magnitud física que, mediante cálculo, permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo.

**Fugacidad:** Es una medida relacionada con el potencial químico, formalmente, la fugacidad tiene unidades de una "presión corregida" y está directamente relacionada

con la tendencia de una sustancia de preferir una fase (líquida, sólida o gas) frente a otra.

**Glicol:** Se trata del diol más sencillo, Su nombre deriva del griego glicos (dulce). Es una sustancia ligeramente viscosa, incolora e inodora con un elevado punto de ebullición y un punto de fusión de aproximadamente  $-12^{\circ}\text{C}$  (261 K). Se mezcla con agua en cualquier proporción. Es utilizado como aditivo anticongelante.

**Iso-Parafinas:** Las iso-parafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en iso-parafinas a través de reacciones de isomerización.

**Mercaptanos:** Un tiol es un compuesto que contiene el grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno (-SH). Siendo el azufre análogo de un grupo hidroxilo (-OH), este grupo funcional es llamado grupo tiol o grupo sulfhidrilo. Tradicionalmente los tioles son denominados mercaptanos.

**Metanol:** Es el alcohol más sencillo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible. Su fórmula química es  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{CH}_4\text{O}$ ).

**Monoetilenglicol (MEG):** Se genera industrialmente a partir de eteno mediante oxidación con oxígeno en presencia de óxido de plata como catalizador e hidrólisis del óxido de eteno generado en la primera etapa.

**Óxidos:** Un óxido es un compuesto binario que contiene uno o varios átomos de oxígeno (el cual, normalmente, presenta un estado de oxidación -2) y otros elementos. Se presenta en los tres principales estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gaseoso, a temperatura ambiente.

**Parafinas:** Es el nombre común de un grupo de hidrocarburos alcanos de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , donde n es el número de átomos de carbono.

**Permafrost:** Es la capa de hielo permanente en los niveles superficiales del suelo de las regiones muy frías o periglaciares, como es la tundra.

**Polímeros:** Son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

**Potencial químico:** La tendencia de un componente a escapar de una determinada fase, así, si el potencial químico es alto, el componente tenderá a salir lo más rápido posible de la fase en que se encuentra y al contrario, si es bajo (incluyendo valores negativos), tenderá a permanecer en ella.

**Saturados:** Un compuesto saturado, formado por moléculas orgánicas que no contienen dobles enlaces ni triples enlaces carbono-carbono.

**Sulfatos:** Son las sales o los ésteres del ácido sulfúrico. Contienen como unidad común un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno. Las sales de sulfato contienen el anión  $SO_4^{2-}$ .

**Sulfuros:** Un sulfuro es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical.

**Surfactantes:** Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. Es un anglicismo, tomado de la palabra surfactant, que a su vez es un término que proviene de "Surface active agent" (agente activo de superficie).

**Tiempo de tránsito:** La cantidad de tiempo que tarda una onda para recorrer una cierta distancia, proporcional a la inversa de la velocidad, que se mide generalmente en microsegundos por pie en un registro acústico.

---

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1— Curva de precipitación de parafinas .....   | 15 |
| Figura 2.2— Curva de generación de hidratos .....   | 17 |
| Figura 2.3— Posibles puntos de bloqueo por hidratos de gas en un sistema de producción de gas natural en aguas profundas .....  | 18 |
| Figura 3.1— Representación esquemática de un hidrato de gas .....   | 21 |
| Figura 3.2— Curvas de generación para componentes puros formadores de hidratos presentes en el gas natural.....   | 25 |
| Figura 3.3— Estructura geométrica y modelo tridimensional de una molécula de agua.....  | 27 |
| Figura 3.4— Estructura geométrica y modelo tridimensional de una molécula de metano.....  | 27 |
| Figura 3.5— Estructura cristalina del hielo .....   | 28 |
| Figura 3.6— Representación esquemática de una cavidad de hidrato atrapando una molécula de metano .....   | 29 |
| Figura 3.7— Tipos de cavidades que conforman las estructuras cristalinas de los hidratos de gas..   | 30 |
| Figura 3.8— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato sI .....   | 32 |
| Figura 3.9— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato sII .....  | 33 |
| Figura 3.10— Sistema cristalino y estructura cristalina del hidrato sH .....  | 34 |
| Figura 3.11— Gráfico para determinar la estructura cristalina de hidratos formados de mezclas de etano y propano.....   | 36 |
| Figura 3.12— Relación del diámetro de las moléculas de elementos formadores de hidratos encontrados en el gas natural, tipo de estructura formada y tamaño de la cavidad ocupadas ..... | 37 |
| Figura 4.1— Gráfico del Método de la Densidad Relativa .....  | 47 |
| Figura 4.2— Gráfico del Método de Baillie & Wichert .....   | 50 |
| Figura 4.3— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.6 .....   | 52 |
| Figura 4.4— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.7 .....   | 53 |
| Figura 4.5— Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.8 .....   | 54 |
| Figura 4.6— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del metano.....  | 55 |
| Figura 4.7— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del etano .....  | 56 |
| Figura 4.8— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del propano .....  | 56 |
| Figura 4.9— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del n-butano .....   | 57 |

---



---

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.10— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del iso-butano.....   | 57 |
| Figura 4.11— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del dióxido de carbono .....  | 58 |
| Figura 4.12— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del nitrógeno.....  | 58 |
| Figura 4.13— Gráfico para obtener el valor de $K_i$ del ácido sulfhídrico.....  | 59 |
| Figura 5.1— Efecto de distintas concentraciones de metanol en una curva de generación de hidratos .....   | 67 |
| Figura 6.1— Pantalla de bienvenida del simulador numérico FIHYD .....   | 74 |
| Figura 6.2— Pantalla de inicio del simulador numérico FIHYD.....  | 75 |
| Figura 6.3— Pantalla para ingresar el nombre del campo .....  | 76 |
| Figura 6.4— Sección para ingresar los datos de la composición del gas natural .....   | 76 |
| Figura 6.5— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que el valor de la fracción mol de alguno de los componentes sea un número inválido .....                 | 77 |
| Figura 6.6— Mensaje mostrado en caso que la suma de la fracción mol de los componentes sea distinto a uno .....   | 77 |
| Figura 6.7— Sección para seleccionar el sistema de unidades a utilizar .....  | 78 |
| Figura 6.8— Curva de generación de hidratos predicha por el simulador .....   | 78 |
| Figura 6.9— Sección para ingresar los condiciones de operación que se desean evaluar .....  | 79 |
| Figura 6.10— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que la temperatura se encuentre fuera del rango definido del simulador numérico .....                    | 80 |
| Figura 6.11— Ejemplo de mensaje mostrado en caso que la presión se encuentre fuera del rango calculado por el simulador numérico .....                    | 81 |
| Figura 6.12— Diagnóstico dado por el simulador numérico cuando las condiciones de operación se encuentran en la región libre de hidratos .....            | 81 |
| Figura 6.13— Diagnóstico dado por el simulador numérico cuando las condiciones de operación se encuentran dentro de la región de formación hidratos ..... | 82 |
| Figura 6.14— Pantalla que muestra las instrucciones de uso durante la ejecución del simulador numérico.....   | 83 |
| Figura 6.15— Mensaje mostrado en caso de que la suma de la fracción mol del CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S sea mayor o igual a 0.1 .....              | 84 |
| Figura 6.16— Pantalla que muestra las consideraciones teóricas durante la ejecución del simulador numérico .....  | 85 |
| Figura 6.17— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 1 .....   | 86 |
| Figura 6.18— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 1 exportados a Excel.....   | 87 |
| Figura 6.19— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 2 .....   | 88 |
| Figura 6.20— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 2 exportados a Excel.....   | 89 |

---

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 6.21— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 2 .....                   | 90  |
| Figura 6.22— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 3 .....  | 91  |
| Figura 6.23— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 3 exportados a Excel.....  | 92  |
| Figura 6.24— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 3 .....                   | 93  |
| Figura 6.25— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 4 .....  | 94  |
| Figura 6.26— Resultados obtenidos en FIHYD para el Caso 4 exportados a Excel.....  | 95  |
| Figura 6.27— Comparación de las condiciones de formación de hidratos experimentales y las calculadas en FIHYD del Caso 4 .....                   | 96  |
| Figura 7.1— Curva de generación de hidratos para el Campo A obtenida por la empresa operadora .....  | 101 |
| Figura 7.2— Resultados obtenidos en FIHYD para el Campo A .....  | 102 |
| Figura 7.3— Resultados obtenidos en FIHYD para el Campo A exportados a Excel .....   | 102 |
| Figura 7.4— Diagnostico de las condiciones de operación evaluadas para el Campo A obtenidos en FIHYD.....  | 103 |
| Figura 7.5— Comparación de las curvas de generación de hidratos obtenidas por la empresa operadora del Campo A y las determinadas en FIHYD ..... | 104 |

---

---

## Índice de Tablas

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 1.1— Composición típica del gas natural.....  | 2   |
| Tabla 1.2— Uso del gas natural por sector.....  | 5   |
| Tabla 1.3— Reservas probadas mundiales de gas natural, 2011.....  | 7   |
| Tabla 1.4— Producción mundial de gas natural, 2011 .....  | 8   |
| Tabla 1.5— Consumo mundial de gas natural, 2011 .....   | 9   |
| Tabla 1.6— Precios internacionales del gas natural, 2010-2011 .....   | 10  |
| Tabla 3.1— Comparativa entre algunas propiedades físicas del hielo y los hidratos de gas.....                                     | 29  |
| Tabla 3.2— Radio promedio de los tipos de cavidades que conforman las estructuras cristalinas<br>de los hidratos de gas .....     | 31  |
| Tabla 3.3— Radio de las moléculas de elementos formadores de hidratos presentes en el gas<br>natural .....                        | 32  |
| Tabla 3.4— Comparación de los tipos de estructuras cristalinas de los hidratos de gas.....  | 35  |
| Tabla 3.5— Peso molecular de algunos hidratos formados por componentes puros .....  | 39  |
| Tabla 3.6— Densidad de algunos hidratos formados por componentes puros.....   | 40  |
| Tabla 3.7— Entalpía de fusión de algunos hidratos formados por componentes puros .....  | 42  |
| Tabla 3.8— Capacidad calorífica de algunos hidratos formados por componentes puros.....   | 42  |
| Tabla 4.1— Valores de las constantes de la Ecuación 4.2 .....   | 49  |
| Tabla 4.2— Valores de las constantes de la Ecuación 4.3 .....   | 61  |
| Tabla 5.1— Comparación entre metanol y MEG .....  | 66  |
| Tabla 5.2— Comparación de los tipos de inhibidores.....   | 71  |
| Tabla 6.1— Composición del gas natural del Caso 1 .....   | 86  |
| Tabla 6.2— Resumen de los resultados del Caso 1 .....   | 87  |
| Tabla 6.3— Composición del gas natural del Caso 2 .....   | 88  |
| Tabla 6.4— Resumen de los resultados del Caso 2 .....   | 90  |
| Tabla 6.5— Composición del gas natural del Caso 3 .....   | 91  |
| Tabla 6.6— Resumen de los resultados del Caso 3.....  | 93  |
| Tabla 6.7— Composición del gas natural del Caso 4 .....   | 94  |
| Tabla 6.8— Resumen de los resultados del Caso 4 .....   | 96  |
| Tabla 7.1— Composición del gas natural del Campo A.....   | 98  |
| Tabla 7.2— Condiciones de operación del Campo A .....   | 100 |
| Tabla 7.3— Resumen de los resultados del volumen de MEG a inyectar como estrategia de<br>aseguramiento de flujo del Campo A ..... | 104 |

---

---

## Referencias bibliográficas

### Capítulo I: Gas Natural

1. Guo, B. y Ghalambor, A. 2005. *Natural Gas Engineering Handbook*, segunda edición. Houston, Texas, Estados Unidos: Gulf Publishing Company.
2. Secretaria de Energía. 2012. *Prospectiva del mercado de gas natural 2012-2026*. Distrito Federal, México: SENER.
3. Pemex-Exploración y Producción. 2013. *Las reservas de hidrocarburos de México 1 de enero de 2013*. Distrito Federal, México: PEMEX-PEP.
4. Comisión Reguladora de Energía. 2013. *Suplemento CRE: 20 Años de Regulación Económica en el Sector Energético*. Distrito Federal, México: CRE.
5. Demirbas, A. 2010. *Methane Gas Hydrate*, primera edición. Londres, Reino Unido: Springer.
6. Schlumberger. *Oilfield Glossary*, <http://www.glossary.oilfield.slb.com/en.aspx> (consultado 2 de febrero de 2014).
7. Akpabio, M.G. 2012. *Hydrate Prevention in Subsea Natural Gas Production*. Petroleum Production Specialization Project, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega (Julio 2012).
8. Arévalo, J.A., 2012. *Clasificación de los Yacimientos Petroleros por el Tipo de Fluidos*. Apuntes de la materia Propiedades de los Fluidos Petroleros. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal, México.
9. American Public Gas Association. *A Brief History of Natural Gas*, <http://www.apga.org/i4a/pages/index.cfm?pageid=3329> (consultado 4 de febrero de 2014).

### Capítulo II: Aseguramiento de flujo en sistemas de producción de gas natural

1. Atilhan, M., Aparicio, S., Benyahia, F. et al. 2012. *Advances in Natural Gas Technology*. ed. H. Al-Megren. Rijeka, Croacia: InTech.
  2. Irmann-Jacobsen, T.B., 2011. *Flow Assurance- A System Perspective*. Apuntes de la materia Offshore Technology. Department of Mathematics, University of Oslo. Oslo, Noruega.
  3. Bokin, E., Febrianti, F., Khabibullin, E. et al. 2010. *Flow Assurance and Sour Gas in Natural Gas Production*. TPG 4140-Natural Gas, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega (Noviembre 2010).
  4. Velasco, Y.C. 2011. *Aplicación del Aseguramiento de Flujo en Aguas Profundas*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal, México (Noviembre 2011).
-

5. Devegowda, D. 2003. *An Assessment of Subsea Production Systems*. M.S. Thesis, Texas A&M University. College Station, Texas, Estados Unidos (Diciembre 2003).
6. Mayorga, G.F.H. y Mantilla, J.R. 2010. *Diseño Conceptual de la Estrategia de Aseguramiento de Flujo para un Sistema de Producción Costa Afuera*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia (Noviembre 2010).
7. Sloan, D., Koh, C., Sum, A.K. et al. 2011. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, primera edición. Burlington, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
8. Canadian Association of Petroleum Producers. 2007. *Prevention and Safe Handling of Hydrates*. Calgary, Alberta, Canadá: CAPP.

### Capítulo III: Hidratos de gas

1. Carroll, J.J. 2002. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*, primera edición. Burlington, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
2. Demirbas, A. 2010. *Methane Gas Hydrate*, primera edición. Londres, Reino Unido: Springer.
3. Akpabio, M.G. 2012. *Hydrate Prevention in Subsea Natural Gas Production*. Petroleum Production Specialization Project, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega (Julio 2012).
4. McCain, W.D.Jr. 1990. *The Properties of Petroleum Fluids*, segunda edición. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: PennWell Books.
5. Sloan, E.D. y Koh, C.A. 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, tercera edición. Boca Ratón, Florida, Estados Unidos: CRC Press.
6. Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R. et al. 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*, primera edición. Ciudad de Nueva York, Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill Book Company.
7. Gas Processors Suppliers Association. 2004. *Engineering Data Book*, doceava edición; versión FPS. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: GPSA.
8. Atilhan, M., Aparicio, S., Benyahia, F. et al. 2012. *Advances in Natural Gas Technology*. ed. H. Al-Megren. Rijeka, Croacia: InTech.

### Capítulo IV: Métodos de predicción de condiciones de formación de hidratos

1. Carroll, J.J. 2002. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*, primera edición. Burlington, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
  2. Sloan, E.D. y Koh, C.A. 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, tercera edición. Boca Ratón, Florida, Estados Unidos: CRC Press.
-

3. McCain, W.D.Jr. 1990. *The Properties of Petroleum Fluids*, segunda edición. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: PennWell Books.
4. Gas Processors Suppliers Association. 2004. *Engineering Data Book*, doceava edición; versión FPS. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: GPSA.
5. Chapoy, A. 2004. *Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems*. PhD Thesis, College Doctoral, Ecole Des Mines De Paris. París, Francia (Noviembre 2004).
6. Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R. et al. 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*, primera edición. Ciudad de Nueva York, Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill Book Company.

### **Capítulo V: Mecanismos de inhibición de la formación de hidratos**

1. Bai, Y. y Bai, Q. 2012. *Subsea Engineering Handbook*, primera edición. Waltham, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
2. Atilhan, M., Aparicio, S., Benyahia, F. et al. 2012. *Advances in Natural Gas Technology*. ed. H. Al-Megren. Rijeka, Croacia: InTech.
3. Carroll, J.J. 2002. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*, primera edición. Burlington, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
4. Sloan, D., Koh, C., Sum, A.K. et al. 2011. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, primera edición. Burlington, Massachusetts, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing / Elsevier.
5. Gas Processors Suppliers Association. 2004. *Engineering Data Book*, doceava edición; versión FPS. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: GPSA.
6. Akpabio, M.G. 2012. *Hydrate Prevention in Subsea Natural Gas Production*. Petroleum Production Specialization Project, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega (Julio 2012).
7. Bokin, E., Febrianti, F., Khabibullin, E. et al. 2010. *Flow Assurance and Sour Gas in Natural Gas Production*. TPG 4140-Natural Gas, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega (Noviembre 2010).
8. Chapoy, A. 2004. *Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems*. PhD Thesis, College Doctoral, Ecole Des Mines De Paris. París, Francia (Noviembre 2004).

### **Capítulo VI: Simulador numérico FIHYF**

1. Microsoft Visual Studio Express 2012 for Windows Desktop ®, versión 11.0.5. 2012. Albuquerque, Nuevo México, Estados Unidos: Microsoft Corporation.
-

2. Microsoft Developer Network. *Visual Basic Reference*, <http://msdn.microsoft.com/en-us/library/vstudio/25kad608> (consultado durante todo el proceso de programación).
3. Microsoft Developer Network. *Visual Basic Programming Guide*, <http://msdn.microsoft.com/en-us/library/vstudio/y4wf33f0> (consultado durante todo el proceso de programación).
4. Gas Processors Suppliers Association. 2004. *Engineering Data Book*, doceava edición; versión FPS. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos: GPSA.
5. Sloan, E.D. y Koh, C.A. 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, tercera edición. Boca Ratón, Florida, Estados Unidos: CRC Press.
6. Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R. et al. 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*, primera edición. Ciudad de Nueva York, Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill Book Company.

### **Capítulo VII: Aplicación a datos de un campo de gas en aguas profundas del Golfo de México**

1. Ing. Rafael Abel Santiago Ramírez, comunicación personal, 22 de Agosto del 2013.
  2. Ing. Nicolás Ruíz Fuentes, comunicación personal, 22 de Agosto del 2013.
  3. Ing. Rafael Abel Santiago Ramírez, comunicación personal, 29 de Enero del 2014.
-