

12
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales
"ZARAGOZA"

TIPOS DE INHIBIDORES
DE FORMACION DE
HIDRATOS EN UNA
PLANTA CRIOGENICA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
ROBERTO MARTINEZ ZARATE



MEXICO, D. F. 1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. GENERALIDADES SOBRE HIDRATOS	5
1.1 CONDICIONES DE FORMACION	9
1.1.1 Condiciones Primarias	10
1.1.2 Condiciones Secundarias	10
1.2 DETERMINACION DE LA FORMULA DE LOS HIDRATOS	11
1.3 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS HIDRATOS	19
1.3.1 Metano	20
1.3.2 Etano	21
1.3.3 Etileno	22
1.3.4 Propano	22
1.3.5 Ciclopropano	23
1.3.6 Propileno	24
1.3.7 Isobutano	24
1.3.8 Nitrogeno	25
1.3.9 Oxígeno	26
1.3.10 Dióxido de Carbono	26
1.3.11 Acido Sulfhídrico	27
1.3.12 Argón	27
1.3.13 Kriptón	28
1.3.14 Xenón	28
1.3.15 Hexafluoruro de Azufre	29
1.3.16 Gas Natural	29
 CAPITULO II. GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO CRIOGENICO	 32
2.1 FUNDAMENTOS DE PROCESOS CRIOGENICOS	33
2.2 DESCRIPCION DEL PROCESO CRIOGENICO	34

2.3	OPERACIONES BASICAS DEL PROCESO CRIOGENICO	36
2.3.1	Deshidratación	36
2.3.2	Enfriamiento	47
2.3.3	Turboexpansión	57
2.3.4	Fraccionamiento	58
2.3.5	Sistema de Refrigeración, Compresores y Accionadores	60
2.4	PROBLEMAS ENCONTRADOS EN EL DISEÑO DE PROCESOS CRIOGENICOS	62
2.5	REQUERIMIENTOS DE PROCESO Y VARIABLES DE DISEÑO	65

CAPITULO III.	METODOS DE PREDICCIÓN DE LAS CONDICIONES DE FORMACION DE LOS HIDRATOS	71
3.1	METODOS EMPIRICOS	72
3.1.1	Método de Cálculo de Katz	75
3.1.2	Método de Trell y Campbell	77
3.2	METODOS TEORICOS	78
3.3	SELECCION DEL METODO	94
3.4	PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL MODULAR	99
3.5	ESTRUCTURA Y CONTENIDO DEL PROGRAMA	99
3.5.1	EHMY	100
3.5.2	HYDRAT	101
3.5.3	Subrutina SIMP	102
3.5.4	Subrutina SOLY	102
3.5.5	Subrutina MEFUGA	103
3.5.6	MFPAR	103
3.5.7	MFCEC	103
3.5.8	MFREC	104
3.5.9	MFUG	104
3.5.10	Subrutina Z Bank	104

CAPITULO IV	CLASIFICACION DE INHIBIDORES DE FORMACION DE HIDRATOS	106
4.1	TECNICAS EMPLEADAS	107
4.2	APLICACION DE CALOR	107
4.3	VARIACION DE LA PRESION DE OPERACION	109
4.4	INYECCION DE INHIBIDORES	109
4.4.1	Inyección de Metanol	116
4.4.2	Inyección de Amoniaco	118
4.4.3	Inyección de Glicol	119
4.5	PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA OBTENER LA CANTIDAD DE ANTICONGELANTE QUE DEBE INYECTARSE	122
CAPITULO V.	APLICACION Y RESULTADOS	126
5.1	BASES DE DISEÑO	128
5.1.1	Generalidades	128
5.1.2	Capacidad, Rendimiento y Flexibilidad	129
5.1.3	Especificaciones de las alimentaciones	130
5.1.4	Especificaciones de los Productos	132
5.1.5	Condiciones de la Alimentación en Limites de Batería	133
5.1.6	Condiciones de los Productos en Limites de Batería	134
5.1.7	Almacenamiento	134
5.1.8	Servicios Auxiliares	134
5.1.9	Condiciones Climatológicas	138
5.1.10	Localización de la Planta	139
5.2	DESCRIPCION DEL PROCESO	140
5.2.1	Descripción General de la Planta	140

	PAGINA	
5.3	PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA LA INYECCION DE INHIBIDORES DE FORMACION DE HIDRATOS	151
5.4	RESULTADOS	152
CAPITULO VI.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	158
CAPITULO VII.	BIBLIOGRAFIA	162

I N T R O D U C C I O N

La existencia de agua libre en una corriente de gas natural que se somete a procesamiento criogénico, provoca entre otras cosas, la formación de un sólido cristalino parecido al hielo, comúnmente conocido como hidrato, esto se debe a que las condiciones primarias para la formación de hidratos son:

- a) Existencia de agua líquida
- b) Que se tengan presiones arriba de la atmosférica, y/o
- c) Temperaturas cercanas a los 0°C.

En un proceso criogénico se tienen temperaturas por debajo de los 0°C.

La formación de hidratos acarrea problemas muy serios que interfieren directamente con la continuidad de operación de una planta procesadora de gas, ya que pueden llegar a obstruir válvulas y/o equipo, ocasionando con esto la pérdida de ingresos, riesgos al personal, problemas operativos y grandes costos de mantenimiento.

Debido a que los inhibidores son sustancias que reducen la presión de vapor del agua, previniendo la formación de hidratos o provocando el desequilibrio y descomposición de estos, el principal objetivo de este trabajo es el de seleccionar y determinar la cantidad adecuada de inhibidor, para evitar la formación de hidratos, utilizando como herramientas, algunas áreas de la Ingeniería Química, como son: Flujo de Fluidos, Ingeniería de Servicios y Termodinámica.

En general, el contenido del trabajo es el siguiente:

En el Capítulo I, se establecen las características de los hidratos; aquí se describen los gases que forman hidratos, los tipos de estructura en que cristalizan, condiciones de formación, su determinación experimental y muestran las curvas P-T, para los gases formadores de hidratos.

En el Capítulo II, se explican y detallan las características - sobre el proceso criogénico, aquí se muestran; sus fundamentos, se describen brevemente las operaciones básicas de un proceso - criogénico, se describen los problemas encontrados en el diseño de procesos criogénicos y diagramas de flujo para procesos criogénicos.

En el Capítulo III, se realiza un estudio sobre los métodos de predicción de las condiciones de formación de los hidratos, se describen brevemente los fundamentos y métodos de cálculo, así como las bases para seleccionar entre los métodos empíricos y - teóricos.

En el Capítulo IV, se refiere propiamente a los inhibidores de formación de hidratos, se enumeran las técnicas comunmente empleadas, se realiza una evaluación para seleccionar la técnica que se debe emplear para inhibir la formación de hidratos, se enlistan los inhibidores más utilizados, en la Tabla 4.2, se -- resumen todas las ventajas y limitaciones de los agentes empleados como inhibidores, se muestran las ecuaciones que se emplean para obtener la cantidad de inhibidor a inyectar y se da un procedimiento de cálculo.

En el Capítulo V, se da propiamente la aplicación tanto de los métodos empíricos para predecir las condiciones de formación -- de los hidratos como el tipo y cantidad del inhibidor a inyectar para prevenirlos. Para esto se cuenta con información tal - como: Bases de Diseño, Diagramas de Flujo de Proceso y Descripción del Proceso.

El Capítulo VI, se refiere a las conclusiones y recomendaciones, aquí se mencionan los aspectos más importantes que deben ser tomados en cuenta para obtener las condiciones de presión, temperatura y composición, para determinar el tipo y cantidad de ---

inhibidor a inyectar para evitar la formación de hidratos en una planta criogénica.

Finalmente se dan las referencias bibliográficas que apoyan este trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE HIDRATOS

GENERALIDADES SOBRE HIDRATOS.

Cuando una mezcla de gases que contiene vapor de agua a una presión superior a la atmosférica, se enfría hasta una temperatura cercana a 0°C, precipita un sólido llamado hidrato, este es parecido al hielo, pero con diferentes características, como su inflamabilidad y el sonido que produce cuando se descomprime.

Un hidrato es un sólido formado por la combinación de moléculas de agua y ciertas moléculas de gas, contenidas en el gas natural.

Los hidratos son miembros de un grupo de sólidos llamados clatratos, los cuales están constituidos por dos componentes: "los anfitriones" y los "huéspedes". Las moléculas de agua son "los anfitriones" y forman una red que contiene una gran cantidad de cavidades, las cuales son ocupadas por las moléculas de gas.

Un hidrato es estable cuando una fracción suficiente de estas cavidades son ocupadas por las moléculas de gas. Esta estabilidad se debe a la interacción del tipo de Van der Waals entre las moléculas de gas y las moléculas de agua, las cuales constituyen la red del hidrato, si una fracción insuficiente de cavidades es ocupada para las condiciones dadas de presión, temperatura y composición, el hidrato es inestable y se disociará en gas y agua o hielo y gas.

El arreglo de las cavidades es tal, que es imposible separar las moléculas de gas sin vencer las fuertes uniones de los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua, las cuales están unidas formando una estructura envolvente alrede-

dor de las del gas.

Se sabe que los hidratos cristalizan en dos tipos de estructura que se conocen como I y II.

La red de la estructura I, es del tipo cristalina de 12 \AA^* , contiene 46 moléculas de agua, las cuales encierran pequeñas y grandes cavidades. Las pequeñas cavidades se localizan en el vértice y en el centro de la red unitaria; están formadas cada una por dodecaedros pentagonales (ver fig.1.1) de 20 moléculas de agua. Las seis moléculas restantes en la red forman puentes entre estos dodecaedros de tal manera que se forme un segundo tipo de cavidad, un tetrakaidecaedro (ver fig. 1.2), teniendo dos caras hexagonales opuestas y 12 caras pentagonales. La "composición" de un hidrato se caracteriza entonces por: 46 moléculas de agua, las cuales forman:

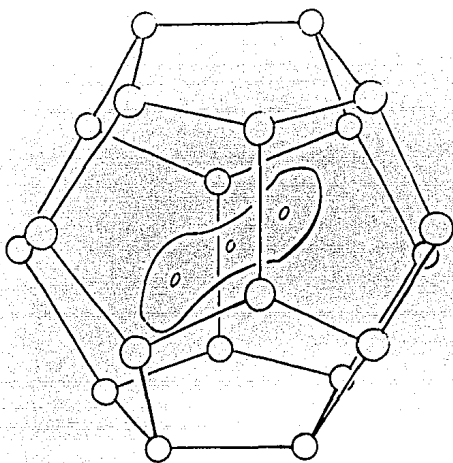
$$\begin{array}{l} 2 \text{ Cavidades pequeñas: } \checkmark_1 = 1/23, Z_1 = 20, a_1 = 3.95 \text{ \AA} \\ 6 \text{ Cavidades grandes: } \checkmark_2 = 3/23, Z_2 = 24, a_2 = 4.30 \text{ \AA} \end{array}$$

Donde:

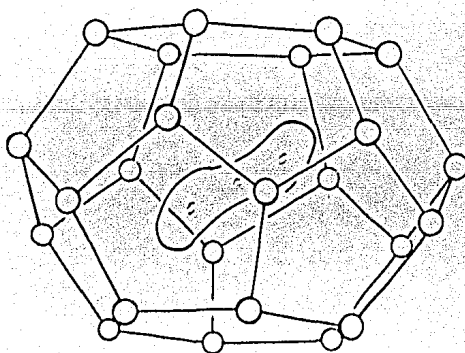
- \checkmark_1 y \checkmark_2 = Son el número de cavidades del tipo I y II por molécula de agua.
- Z_1 y Z_2 = Representan el número de átomos de oxígeno alrededor de los 2 tipos de cavidades, y se le da el nombre de números de coordinación.
- a_1 y a_2 = Son las distancias promedio de estos átomos al centro de las redes.

Las cavidades pequeñas tienen una forma que se asemeja a una esfera y tienen un diámetro libre de aproximadamente 5.1 \AA , cuando se supone un valor de 1.4 \AA para el radio de Van der Waals del oxígeno.

* \AA = angstrom = 10^{-10} metros



**FIG. (1.1) DODECAEDRO PENTAGONAL 12 LADOS
20 MOLECULAS DE AGUA**



**FIG. (1.2) TETRAKAIDECAEDRO 14 LADOS
24 MOLECULAS DE AGUA**

Las cavidades grandes están ligeramente achatadas de los polos (forma de esferoides), así las distancias del centro a los átomos de oxígeno de alrededor varía entre 4.04 \AA o 4.65 \AA . Su diámetro libre es aproximadamente 5.8 \AA .

Las moléculas de los gases que estabilizan a los hidratos son relativamente pequeñas y en general ocupan ambos tipos de cavidades.

La red de la estructura II, es una red cristalina de 17.4 \AA , esta estructura es más complicada, su composición se caracteriza por tener:

136 moléculas de agua, las cuales forman:

16 cavidades pequeñas: $\sqrt{1} = 2/17, Z_1 = 20, a_1 = 3.91 \text{ \AA}$.
 8 cavidades grandes: $\sqrt{2} = 1/17, Z_2 = 28, a_2 = 4.73 \text{ \AA}$.

Donde:

$\sqrt{1}, \sqrt{2}, Z_1, Z_2, a_1, a_2$ Tienen significado semejante a las de la Estructura I.

Las cavidades pequeñas, son dodecaedros pentagonales como para la estructura I, pero algunos están deformes, como resultado de esto el diámetro libre es de 5 \AA aproximadamente.

Las cavidades grandes, son hexadecaedros, cada uno de los cuales está construido de 4 hexágonos y 12 pentágonos. El diámetro libre es de 6.7 \AA .

Como es natural, los hidratos que tienen esta estructura se forman solo por moléculas que son demasiado grandes para ser acomodadas en cualquiera de las cavidades de estructura I.

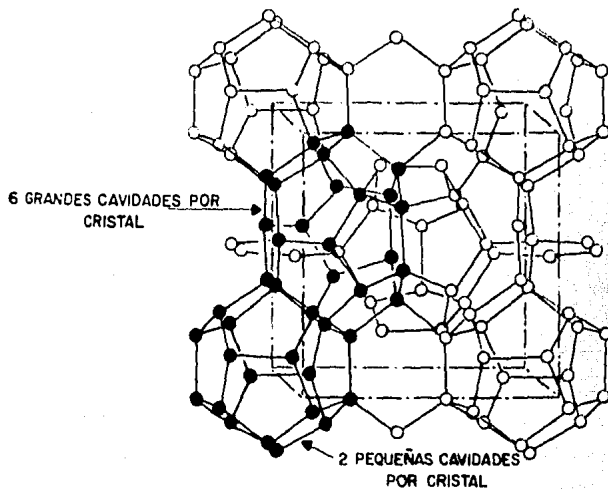


FIG. (1.3) HIDRATO DE ESTRUCTURA I

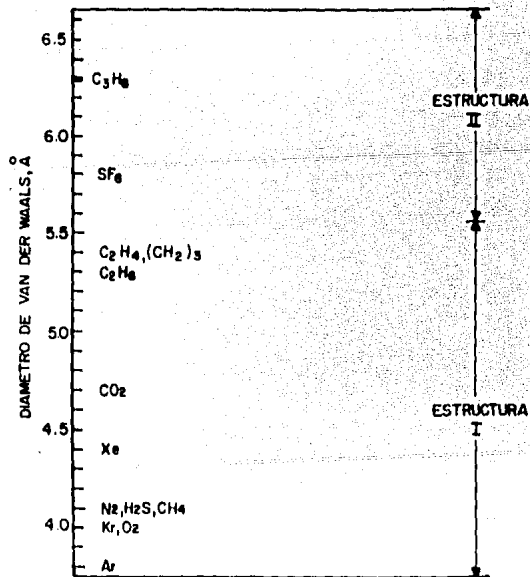


FIG. (1.4) MOLECULAS QUE FORMAN HIDRATOS SIMPLES, ARREGLADAS POR TAMAÑO

En la Tabla 1.1, se muestran los gases que son capaces de formar hidratos en presencia de agua y a condiciones de temperatura y presión convenientes, en general son gases de bajo peso molecular, no polares y algunos débilmente polares.

Tabla 1.1 TIPOS DE ESTRUCTURAS FORMADAS POR ALGUNOS GASES.

GAS	ESTRUCTURA FORMADA
METANO	I
ETANO	I
ETILENO	I
PROPANO	II
PROPILENO	II
CICLOPROPANO	I, II
ISOBUTANO	II
NITROGENO	I
OXIGENO	I
DIOXIDO DE CARBONO	I
ACIDO SULFHIDRICO	I
ARGON	I
KRIPTON	I
XENON	I
HEXAFLUORURO DE AZUFRE	II

1.1 CONDICIONES DE FORMACION.

Una representación sencilla de la formación de hidratos es la siguiente:



CONDICIONES:

- a) Presión superior a la atmosférica
- b) Temperatura cercana a 0 °C.

Donde:

- n = Número de moléculas de agua.
- M = Molécula formadora de hidrato.
- W = Molécula de agua.

En general, las condiciones de formación de hidrato pueden ser resumidas como sigue:

1.1.1 Condiciones Primarias:

- 1) Que exista agua libre.
- 2) Que el gas este en o abajo del punto de rocío de agua.
- 3) Presión superior a la atmosférica, en ocasiones muy alta.
- 4) Temperatura cercana a 0°C.

1.1.2 Condiciones Secundarias:

- 1) Altas velocidades.
- 2) Pulsaciones en la presión.
- 3) Cualquier tipo de agitación.
- 4) Introducción o formación de un pequeño cristal.

Como los hidratos no son compuestos estequiométricos, su fórmula varía, es decir el valor de n en la ecuación 1.1, es variable y depende del número de cavidades ocupadas, el valor mínimo que alcanza n, es cuando el gas formador de hidrato completa todas las cavidades.

En este sentido es posible hablar acerca de la fórmula "ideal" del hidrato. Para hidratos de estructura I la fórmula "ideal" es $8M \cdot 46 H_2O$ o $M \cdot 5.75 H_2O$; cuando solo las cavidades grandes sean ocupadas, la fórmula es $6M \cdot 46 H_2O$ o $M \cdot 7 \frac{2}{3} H_2O$. Para los hidratos de estructura II, la fórmula "ideal" es $24M \cdot 136 H_2O$; cuando solo las cavidades grandes son ocupadas, la fórmula es $8M \cdot 136 H_2O$ o $M \cdot 17 H_2O$.

1.2 DETERMINACION DE LA FORMULA DE LOS HIDRATOS.

Después de determinar las condiciones de presión y temperatura para la formación de hidratos, el punto de atención fue el de estudiar la composición de los hidratos. La cual se expresa comunmente como n.

La determinación directa de la composición de un hidrato se lleva a cabo de la siguiente manera: una cantidad de agua líquida y gas formador de hidrato se colocan en contacto a las condiciones tales que se forme el hidrato, el sistema se mantiene de esta manera durante unas horas, el exceso de gas se evacua, cuando esto se lleva a cabo, el hidrato se descompone por calentamiento.

El volumen de gas se mide y se calcula la relación entre la cantidad de agua y la diferencia del gas (gas alimentado menos gas en exceso evacuado del sistema).

Debe hacerse notar que para cualquiera de los hidratos, los autores de los experimentos obtienen diferentes fórmulas. Las explicaciones que se pueden dar, primeramente, es que las condiciones a las cuales llevan a cabo el experimento no son las mismas y la segunda, son las serias dificultades experimentales que se presentan para llevar a cabo este método.

De los muchos estudios dedicados a la determinación experimental de la composición de los hidratos, los más precisos son el de Ceccoti y el de Marshall y sus colaboradores.

Ceccoti, estudió la formación de hidratos de propano directamente en la fase gaseosa en la frecuencia de microcristales de yoduro de plata (AgI), este compuesto, como Ceccoti lo demostro, sirve como un efectivo catalizador para la formación de un núcleo de crecimiento de hidratos, tanto del hidrocarburo gaseoso y agua líquida, como de ambos constituyentes en la fase gaseosa, de esta manera el resultado del experimento no se distorcionó por la obstrucción de la fase líquida (acuosa o del hidrocarburo) de la red cristalina -- del hidrato. Para una temperatura ligeramente arriba del -- punto cuadruple inferior (esto se explicará a fondo cuando se vea el diagrama de fases) (33°F) encontró que el hidrato de propano tenía la siguiente fórmula: $C_3H_8 \cdot 19.7 H_2O$.

Marshall y sus colaboradores investigaron la determinación directa de la fórmula del hidrato; para un sistema cerrado -- (tal como el que se utiliza experimentalmente para obtener la curva P-T). El número de moles del gas formador de hidratos que esta presente en la fase gaseosa en el punto de disociación esta dado por:

$$n_1 = P_1 V_{s1} / Z_1 R T_1 \quad (1.2)$$

Donde:

V_{s1} = Es el volumen disponible del sistema para la fase gaseosa.

Después de que se completa la disociación de el hidrato, el número de moles de gas en el sistema esta dado por:

$$n_2 = P_2 V_{s2} / Z_2 R T_2 + S \quad n_w \quad (1.3)$$

Donde:

R = Constante universal de los gases.

Z_1, Z_2 = Factor de compresibilidad.

V_{s2} = Es el volumen disponible del sistema para la fase gaseosa.

S = Es la solubilidad de el gas en agua en moles/moles de H_2O .

n_W = Es el número de moles de agua presentes.

Se debe notar que V_{s1} no es igual a V_{s2} , ya que el volumen específico del hidrato y del agua líquida no son los mismos.

Sin embargo, si la cantidad de agua es pequeña, la diferencia de volúmenes $V_{s1}-V_{s2}$, llega a ser despreciable, así --- pues (n_2-n_1) debe ser igual al número de moles de gas asociadas con n_W moles de agua en el hidrato, con la suposición de la conversión completa de agua a hidrato, entonces ----- $n_W/(n_2-n_1)$ da el número del hidrato.

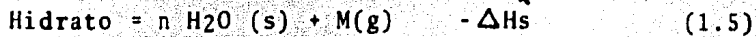
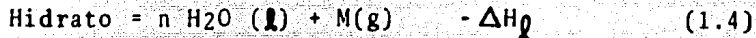
De otra manera $(n_2-n_1)/n_W$ es una medida de la ocupación de las cavidades en la red del hidrato por el formador de hidrato.

Este procedimiento fue ensayado con el hidrato del metano - entre 150 y 680 atm., los resultados muestran que no se tiene una conversión de agua a hidrato del 100%, la explicación que dan los autores, es que los mismos cristales del hidrato que se va formando evita que se lleve a cabo la conversión total de agua a hidrato.

El método indirecto, propuesto primeramente por De Forcrand y perfeccionado por Scheffer y Meyer, permite calcular el valor de n , este se describe a continuación:

Para una temperatura igual a 32°F, las siguientes ecuacio--

nes pueden ser escritas para la formación de hidratos:



Restando estas ecuaciones tenemos:

$$n \text{ H}_2\text{O} (\text{s}) = n \text{ H}_2\text{O} (\ell) - (\Delta H_{\ell} - \Delta H_{\text{s}}) \quad (1.6)$$

y dado que

$$n \text{ H}_2\text{O} (\text{s}) = n \text{ H}_2\text{O} (\ell) - n \Delta H_{\text{f}} \quad (1.7)$$

$$n = \frac{\Delta H_{\ell} - \Delta H_{\text{s}}}{\Delta H_{\text{f}}} \quad (1.8)$$

Donde:

ΔH_{ℓ} = Calor molar de formación del hidrato de agua líquida.

ΔH_{s} = Calor molar de formación del hidrato de hielo.

ΔH_{f} = Calor de fusión del hielo (a 0°C , $1430 \text{ cal mol}^{-1}$)

Los valores de ΔH_{ℓ} y ΔH_{s} para el hidrato específico se encuentran de los datos de la gráfica P-T usando una modificación de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\ell} \text{ ó } \text{s}}{Z R T^2} \quad (1.9)$$

Donde:

R = Constante universal de los gases.
 Z = Factor de compresibilidad.

Este método hace la suposición que el cambio en volumen para la formación del hidrato es igual al volumen del gas atrapado en las cavidades.

Quizas el mejor método para determinar la fórmula del hidrato es el descrito por Van Der Waals. En este método la fase acuosa tiene una concentración conocida de un indicador, como sal, disuelto en esta.

Debido a que el indicador no entra en el hidrato, la concentración del indicador en el agua líquida da una medición directa de la cantidad de agua hidratada. La cantidad de gas hidratado se mide por el cambio en el volumen de un depósito de gas que se encuentra a presión constante. Estas dos medidas dan la fórmula del hidrato directamente.

Este método sirvió de base para algunos investigadores. (W.G. Knox y sus colaboradores, Barduhn y sus colaboradores) para proponer un sistema de desalación de agua de mar, el cual consiste básicamente en lo siguiente; se combinan gas propano y agua de mar a las condiciones tales que se forme el hidrato, una vez formado el hidrato los cristales se lavan, y entonces se descomponen para formar agua libre de sal y gas propano, se reporta que este sistema convierte un 40% del agua de mar alimentada en agua potable. Ver fig. 1.5.

Una clara presentación de las condiciones de formación de hidratos de acuerdo a la ecuación $M + n H_2O \rightleftharpoons M \cdot n H_2O$ se puede obtener considerando el diagrama de equilibrio hetero----

AGUA
SALADA



RECIRCULACION
DE
GAS PROPANO

REACTOR

FILTRACION
Y LAVADO

DESCOMPOSICION
DEL HIDRATO

SALMUERA

AGUA POTABLE



**FIG.(1.5) DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL PROCESO
COMERCIAL DEL HIDRATO DEL PROPANO PARA
PRODUCIR AGUA POTABLE**

géneo en coordenadas P-T propuesto por Roozeboom.

Sobre este diagrama (fig.1.6): a) la curva I caracteriza la presión de vapor saturada de el gas formador de hidratos - PM el cual esta saturado con vapor de agua; b) la curva II, representa la presión de vapor de el gas formador de hidratos M sobre el hidrato en la presencia de agua líquida; c) la curva II' es la presión de vapor de M sobre el hidrato en la presencia de hielo; d) la curva III es la variación de el punto de fusión de el hidrato con la presión; e) la curva IV es la depresión de el punto de congelación del agua durante la disolución de M en éste bajo presión.

Como se muestra en la fig.1.6, la región de existencia de hidratos esta situada a la izquierda de las curvas II y III. La intersección de estas curvas también recibe el nombre del "punto crítico para la descomposición del hidrato" P_c , el cual es simultáneamente el punto crítico más alto del sistema; en este punto hidrato + M_{gas} + $M_{liq.}$ + agua, coexisten. Deberá hacerse notar que el punto P_c no existe en los hidratos formados por los siguientes gases; argón, metano, etano, kriptón, xenón, nitrógeno y oxígeno, debido a sus bajos valores en la temperatura crítica, la curva I para estos gases cae abajo de la curva II, antes del punto de intersección. La intersección de las curvas II' y III dan lo que se conoce con el nombre de "punto cuadruple inferior" en el cual, hidrato + hielo + agua + M_{gas} , coexisten. Cuando la presión en el sistema esta abajo del P_c , en tonces calentando el hidrato se descompone en agua y gas - (cruzando la curva II).

Cuando la presión en el sistema excede a P_c , elevando la temperatura (pasando a través de la curva III) el hidrato se descompone en dos fases líquidas, agua y $M_{liq.}$

La curva III caracteriza por si misma la dependencia P - t_f para sistemas condensados. Para los hidratos, esta curva es casi vertical. la pendiente de la curva a la izquierda o a la derecha ($dt/dp < 0$ ó $dt/dp > 0$) dependerá en cuanto volumen de hidrato sólido sea mayor o menor que la fase líquida que se forme en la fusión de los hidratos (para hidratos de estructura (I) $dt/dp > 0$; para estructura (II) $dt/dp < 0$). De la ecuación dada anteriormente para la formación de un hidrato, llega la idea de presión de disociación. Evidentemente cada uno de los hidratos se caracteriza para una dada temperatura por tener un valor definido de presión de disociación. En principio.

$$P_{dis} = P'M + P'H_2O \quad (1.10)$$

Donde:

$P'M$ Es la presión de vapor del gas formador de hidratos, M, Sobre el Hidrato.

$P'H_2O$ La presión de vapor del agua sobre la red cristalina del mismo hidrato, construida de moléculas de agua.

En la práctica $P_{dis} \approx P'M$ (ya que $P'M \gg P'H_2O$).

De lo que se explicó anteriormente, a temperatura constante hay dos condiciones a la frontera, las cuales determinan la posibilidad de existencia de un hidrato: (1) $P'M < P_M$, y (2) $P'H_2O < P_{H_2O}$, esto es, la presión de equilibrio del vapor de M sobre, el hidrato sólido ($P'M$) debe ser menor que la presión P_M en el sistema, y simultaneamente la presión de equilibrio del vapor de agua sobre del hidrato cristalino ($P'H_2O$) debe ser menor que la presión parcial del vapor de agua (P_{H_2O}) en el mismo sistema. Investigaciones hechas

por muchos autores han mostrado que esta condición es observada en la práctica solo por la presencia de gotas de agua líquida en el sistema (que es, para 100% de humedad para la temperatura dada).

La relación entre la presión de equilibrio del gas formador de hidrato sobre el hidrato (en la literatura se denota --- usualmente por el símbolo P) y la temperatura se describe -- por la ecuación, bien conocida por todos nosotros:

$$\log P = A - B/T \quad (1.11)$$

Donde:

T ; Esta dada en °K.

$$A = \frac{\Delta H_{\text{g}} \text{ ó } s}{RT_0} = \text{constante}$$

$$B = \frac{\Delta H_{\text{g}} \text{ ó } s}{T} = \text{constante}$$

Donde:

To = Temperatura normal de ebullición del líquido --- (temperatura normal de sublimación del sólido).

T = Temperatura de ebullición del líquido a una presión dada, P.
(temperatura de sublimación del sólido a una presión dada, P.).

1.3 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS HIDRATOS.

El equipo usado generalmente en los trabajos experimentales consta de una celda principal con ventanas de vidrio, que se colocan al frente y en la parte trasera de esta, la cual permite variación de presión por la adición o remoción de mercurio.

Esta celda no es otra cosa que un recipiente de ciertas dimensiones, que tiene una presión de trabajo para una temperatura dada. La presión de este recipiente se mide con un manómetro tipo Bourdon. Esta celda principal se encuentra colocada dentro de una chaqueta donde se le controla la temperatura, esto se hace por medio de la circulación de un fluido para variar la temperatura hasta el punto deseado, la temperatura se obtiene de un termopar calibrado, el cual se encuentra insertado en la celda principal.

Cabe mencionar que según las condiciones de presión y temperatura para las cuales se realice el experimento lo antes expuesto puede variar, para lo cual se recomienda hacer una revisión del método experimental en la bibliografía que se marca al final de este trabajo.

Los experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Inicialmente una cierta cantidad de agua destilada se coloca en la celda y se desgasifica, esto se lleva a cabo admitiendo y evacuando gas formador de hidrato, repitiendo varias veces esta operación. Después se deja entrar una cierta cantidad de gas formador de hidrato, la temperatura del sistema se mantiene constante cuando se lleva a cabo esto, una vez que la celda principal ha sido cargada con los reactantes, la temperatura del sistema se reduce y se mantiene este valor para permitir la formación del hidrato, al

go que es muy importante es mantener agitado el sistema.

Esto último se repite variando la temperatura hasta que se alcanza el punto cuádruple superior, que como se verá más adelante, se obtiene por la intersección de la curva de presión de vapor con la curva obtenida en estos experimentos.

Para los experimentos llevados a cabo a baja temperatura, - revisar el artículo de Falabella y Vanpee.

1.3.1 METANO:

Villard fue el primero en obtener un hidrato de metano para una temperatura mayor de 0°C y para una presión mayor de 1 atm. la máxima temperatura para la cual experimentó y obtuvo el hidrato fue de 21.5°C . El hidrato de metano fue entonces investigado por Deaton y Frost, y Roberts, quienes estudiaron la dependencia P-T, para temperaturas desde 0.5°C hasta 12.8°C . También investigaron la región de existencia del hielo (de -10 hasta 5°C).

Marshall y sus colaboradores publicaron un estudio para el hidrato de metano, en un intervalo de presión desde 157 atmósferas (a 17°C) hasta 3915 atmósferas (a 47°C).

Falabella y Vanpee determinaron experimentalmente la curva de equilibrio para el hidrato del metano a presiones abajo de 1 atmósfera (-79.8°C), hasta temperaturas tan bajas como -125°C .

A continuación se muestran las curvas resultantes de los trabajos de los investigadores arriba mencionados. Figuras (1.7, 1.8 y 1.9), respectivamente.

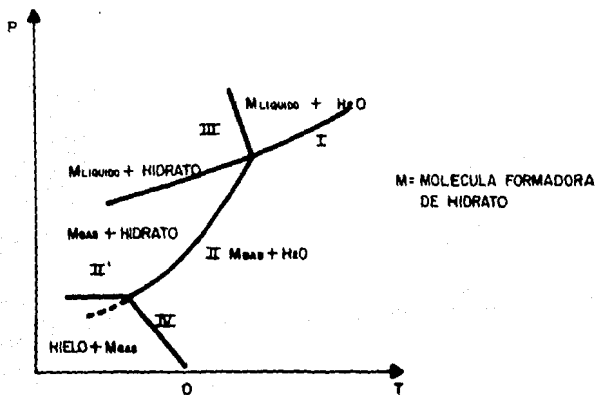


FIG.(1.6) DIAGRAMA DE FASES PRESION-TEMPERATURA (P-T)

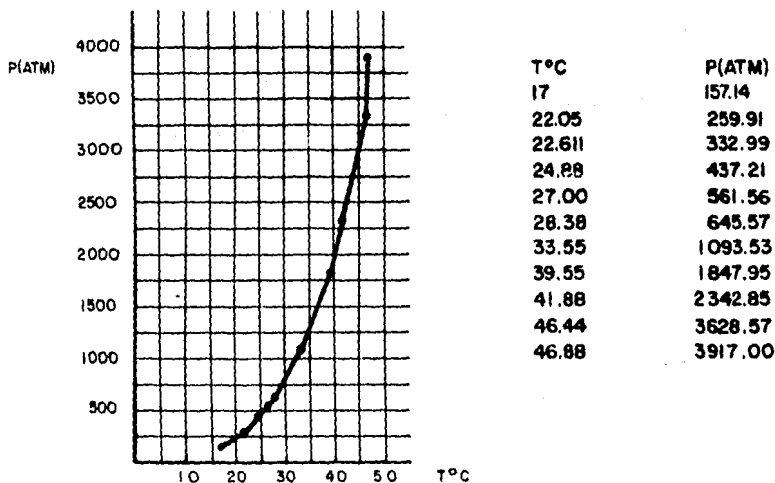


FIG.(1.7) CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE METANO OBTENIDA POR MARSHALL Y COLABORADORES

1.3.2 ETANO:

El hidrato de etano fue obtenido primeramente por Villard, Deaton y Frost, estos investigadores obtuvieron experimentalmente la dependencia P-T, para el hidrato de etano para presiones de 5.4 hasta 54 atm. y temperaturas desde 0° hasta -14.4°C.

Roberts estudió el hidrato de etano para presiones arriba de 64 atm. (este intervalo incluye la región de existencia del hidrocarburo líquido). Deaton y Frost obtuvieron los datos de equilibrio P-T en la región de temperaturas negativas; ellos investigaron temperaturas desde -9.6° hasta -1.1°C y presiones desde 3.09 hasta 4.51 atm. sus resultados se muestran en la figura 1.10 .

Basandose en los datos de equilibrio dados arriba y obteniendo anteriormente los datos para $T > 0^\circ\text{C}$ y presiones arriba de 68 atm. Deaton y Frost calcularon los calores de descomposición del hidrato de etano; para $T > 0$ ($17796 \text{ cal mol}^{-1}$) y $T < 0^\circ\text{C}$ ($6069 \text{ cal mol}^{-1}$) y usaron el método de De Forcrand para determinar la composición del hidrato en el punto cuadruple inferior:

$$n = \frac{\Delta H_g - \Delta H_s}{\Delta H_f} = \frac{(17796 - 6096) \text{ cal mol}^{-1}}{1430 \text{ cal mol}^{-1}}$$

$$n = 8.2$$

Por lo tanto: $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8.2 \text{ H}_2\text{O}$

Reamer y sus colaboradores, llevan a cabo un alto nivel experimental, los datos de equilibrio P-T, se muestran en la figura 1.11 .

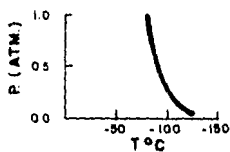


FIG. 1.8 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE METANO OBTENIDA POR FALABELLA Y VANPEE

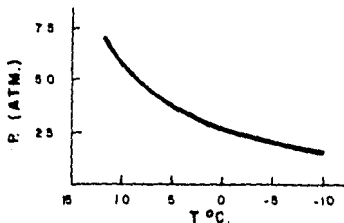


FIG. 1.9 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE METANO OBTENIDA POR DEATON Y FROST.

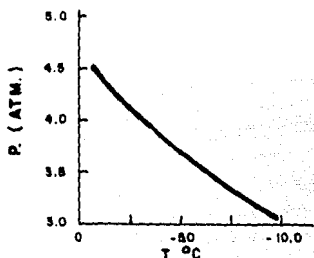


FIG. 1.10 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ETANO OBTENIDA POR DEATON Y FROST.

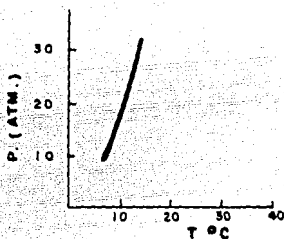


FIG. 1.11 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ETANO OBTENIDA POR REAMER Y COLABORADORES.

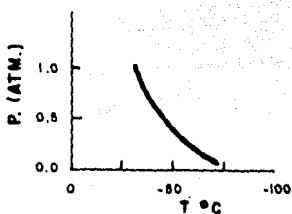


FIG. 1.12 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ETANO OBTENIDA POR FALABELLA Y VANPEE.

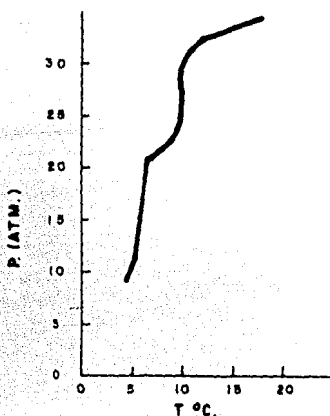


FIG. 1.13 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ETILENO OBTENIDA POR REAMER Y COLABORADORES.

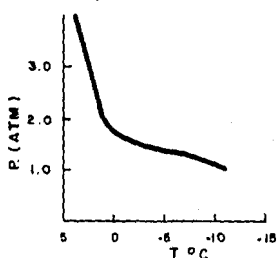


FIG. 1.14 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE PROPANO OBTENIDA POR DEATON Y FROST.

Falabella y Vanpee determinaron experimentalmente la curva de equilibrio para el hidrato de etano a presiones abajo de 1 atm. (-32.2°C) y a temperaturas tan bajas como -73°C , estos datos se muestran en la figura 1.12 .

1.3.3 ETILENO:

El hidrato de etileno fue obtenido primeramente por Villard, quien determinó la presión de disociación del hidrato a 0°C y 17°C (5.5 atm. y 44.8 atm.). Deaton y Frost, Kobayashi y Kats, Diepen y Scheffer, realizan investigaciones más extensas sobre el hidrato de etileno a presiones superiores a -- 50.5 atm.

Reamer y sus colaboradores realizan una cuidadosa determinación de la curva P-T y sus resultados se muestran en la figura 1.13 .

Claussen encontró por el método de difracción de rayos X la siguiente composición:



1.3.4 PROPANO:

El hidrato de propano fue obtenido primeramente por Villard. Deaton y Frost determinaron los valores de P-T para este hidrato y se reportan en la figura 1.14 .

Calculando la composición de este hidrato de acuerdo a los datos presentados y utilizando el método de De Forcrand se obtiene la siguiente fórmula: $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17.95 \text{ H}_2\text{O}$.

Recientemente Holder G.D. y S.P. Godbole determinaron experimentalmente la curva de P-T, para el hidrato de propano en un intervalo de baja temperatura, que va desde -10.9°C (0.981 atm.) hasta -25.1°C (0.475 atm.), en la figura 1.15, se muestran estos resultados.

1.3.5 CICLOPROPANO:

El hidrato de ciclopropano fue obtenido experimentalmente -- por Hafemann y Miller, estos investigadores determinaron los valores de P-T, para este hidrato, así como, la presión de vapor del ciclopropano. Estos investigadores demostraron que el ciclopropano forma hidratos estables de estructura I y estructura II, el hidrato de estructura I es estable en una temperatura abajo de -16.01°C y en el intervalo de temperatura entre 1.46° y 16.21°C y mediante la ecuación de De Forcrand se encontró que tiene la siguiente fórmula $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$ (reportan $\Delta H_f = 19,060 \pm 150$ y $\Delta H_s = 7,405$, ambos en cal mol^{-1}).

El hidrato de estructura II es estable en un intervalo de temperatura entre -16.01° y 1.46°C , y mediante el método de De Forcrand se encontró que tiene la siguiente fórmula: -----
 $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot 15.87\text{ H}_2\text{O}$ (reportan $\Delta H_f = 29,200 \pm 1000$, y $\Delta H_s = 6,424 \pm 70$, ambos en cal mol^{-1}). Esta fórmula fue confirmada mediante rayos X, y se tuvo una pequeña discordancia en la fórmula del hidrato, encontrandose la siguiente fórmula $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot 17\text{ H}_2\text{O}$, estos investigadores, reportan que el valor de 15.87 probablemente difiere del valor esperado de 17 por el corto intervalo de temperatura arriba de 0°C .

Según estos investigadores, el ciclopropano es capaz de formar hidratos de ambas estructuras, porque su tamaño (5.8 \AA) se encuentra entre el tamaño más grande que presentan los hidratos de estructura I (5.7 \AA) y el tamaño más pequeño que forman los hidratos de estructura II (5.9 \AA).

Los resultados experimentales se muestran en la fig. 1.16 .

1.3.6 PROPILENO:

El hidrato de propileno fue obtenido experimentalmente por Clarke, Ford y Glew, estos investigadores determinaron los valores de P-T, para este hidrato en un intervalo de temperatura muy corto desde -0.161° (4.569 atm.) hasta 0.958°C -- (5.913 atm.) los resultados se muestran en la figura 1.17 .

El punto cuadruple superior se calculó como el punto de intersección de la línea de equilibrio del hidrato y la línea de presión de vapor del propileno.

Estos investigadores también midieron la presión de vapor - del propileno y los datos reportados se muestran en la figura 1.18 .

1.3.7 ISOBUTANO:

Deaton y Frost obtuvieron el primer experimento confiable para obtener la curva P-T del hidrato de isobutano. Kayano y Utida llevaron a cabo una investigación cuidadosa para el hidrato de isobutano, incluyendo la determinación de su composición (iso-C₄H₁₀ · 17 H₂O), así como, la determinación - de los puntos cuádruples (0°C y 1.114 atm. para el inferior y 1.8°C y 1.668 atm. para el superior).

Estos investigadores obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$\text{Log } P_{\text{mm}} = 29.33 - 7210/T \quad (\text{para } T > 0^{\circ}\text{C}) \quad (1.12)$$

$$\text{Log } P_{\text{mm}} = 9.106 - 1688/T \quad (\text{para } T < 0^{\circ}\text{C}) \quad (1.13)$$

Recientemente Holder G.D. y S.P. Godbole determinaron experimentalmente la curva de P-T, para el hidrato de isobutano en un intervalo de baja temperatura , que va desde -3.5°C

(0.901 atm) hasta -31.6°C (0.173 atm) y sus resultados estan mostrados en la fig. 1.19 .

1.3.8 NITROGENO:

El hidrato de nitrógeno fue obtenido por Van Cleef y Diepen, estos investigadores desarrollaron estudios para obtener este hidrato a presiones altas, de aproximadamente 1000 atm. - Basados en su experimento, ellos obtuvieron datos para la -- curva P-T en el intervalo de 0° a 18°C , encontrando la siguiente ecuación para el sistema hidrato-gas-agua y calcularon el calor de formación del hidrato:

$$\text{Log Patm} = 14.1293 \pm 0.0006 - \frac{3257 \pm 23}{T} \quad (1.14)$$

$$\Delta H_1 = 12380 \pm 310 \text{ cal mol}^{-1}$$

Subsecuentemente los mismos autores determinaron los datos -- para la curva P-T, para valores de temperatura menores de -- 0°C en un intervalo de -1.17° hasta -4.45°C y obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\text{Log Patm} = 5.5598 \pm 0.0002 - (927 \pm 17)/T \quad (1.15)$$

y obtuvieron el valor del calor de formación:

$$\Delta H_s = 3810 \pm 110 \text{ cal mol}^{-1}$$

Determinaron el punto cuadruple inferior del hidrato, ----- T = -1.3°C y P = 141.5 atm., obtuvieron la siguiente fórmula para el hidrato: $\text{N}_2 \cdot 6.01 \pm 0.23 \text{ H}_2\text{O}$.

El hidrato de nitrógeno también fue estudiado por Marshall - y sus colaboradores en un amplio intervalo de temperatura y presiones, y sus resultados se muestran en la figura 1.20.

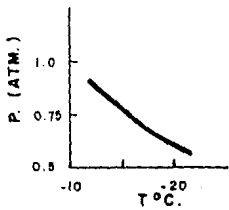


FIG. 1.15 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE PROPANO OBTENIDA POR HOLDER G. D. Y S. P. GODBOLE.

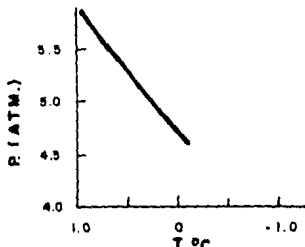


FIG. 1.17 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE PROPILENO OBTENIDA POR CLARKE, FORD Y GLEW.

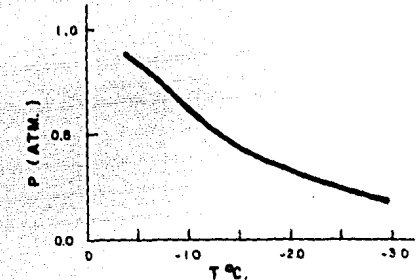
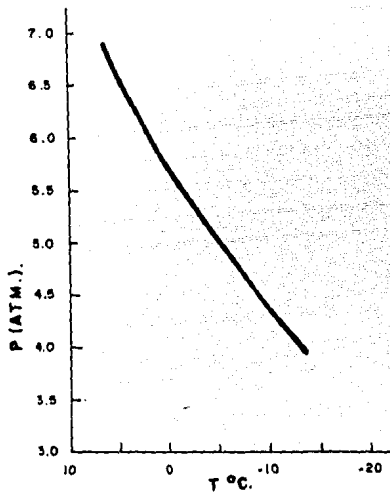


FIG. 1.19 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ISO-BUTANO OBTENIDA POR HOLDER G. D. Y S. P. GODBOLE.

FIG. 1.18 DATOS DE PRESION DE VAPOR DEL PROPILENO OBTENIDOS POR CLARKE, FORD Y GLEW.

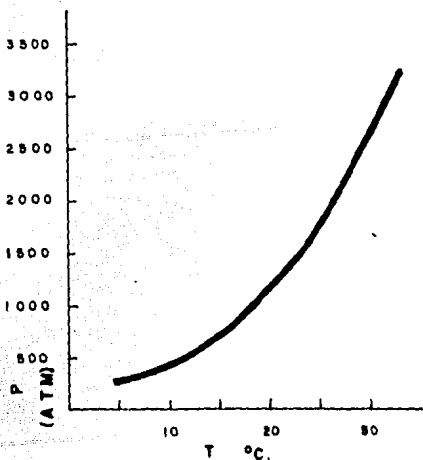


FIG. 1.20 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE NITROGENO OBTENIDA POR MARSHALL Y COLABORADORES.

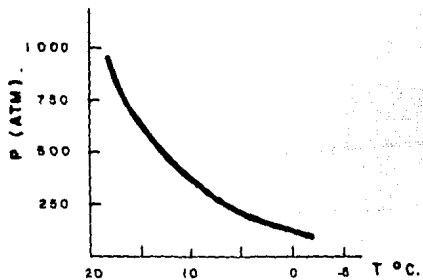


FIG. 1.21 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE OXIGENO OBTENIDA POR VAN CLEEF Y DIEPEN.

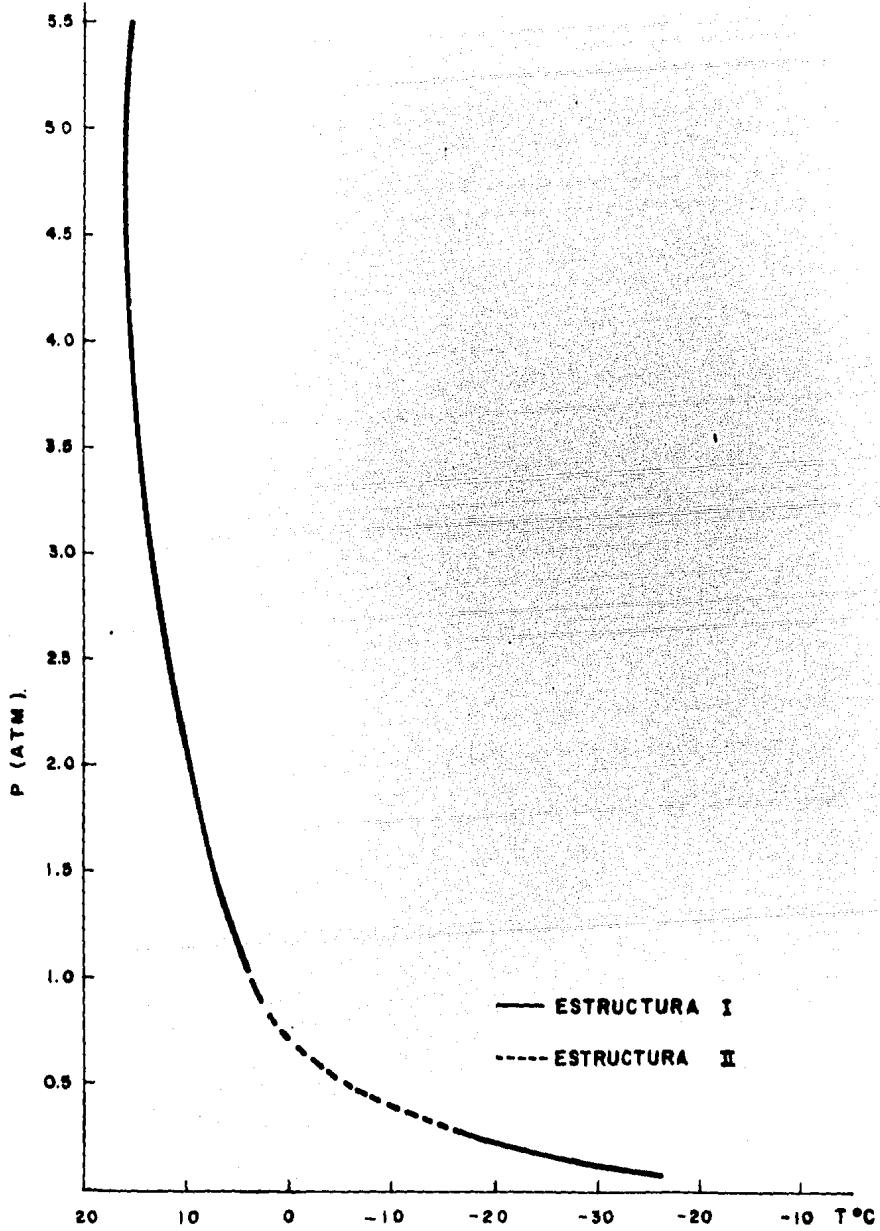


FIG. 1.16 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE CICLOPROPANO OBTENIDA POR HAFEMANN Y MILLER.

1.3.9 OXIGENO.

El hidrato de oxígeno fue obtenido primeramente por Van Cleef y Diepen quienes publicaron los valores para la curva P-T, sobre un amplio intervalo de temperatura de -1.8°C hasta 18°C y presión de 100 a 938 atm. Estos autores propusieron las siguientes ecuaciones:

$$\log P_{\text{atm}} = 14.3082 + 0.0005 = \frac{3340 + 21}{T} \quad (1.16)$$

para el sistema hidrato-agua-gas, y

$$\log P_{\text{atm}} = 5.1168 + 0.0006 = \frac{838 + 38}{T} \quad (1.17)$$

para el sistema hidrato-hielo-gas.

Calcularon los calores de formación del hidrato

$$\Delta H_1 = 11840 + 260 \text{ cal mol}^{-1} \text{ y } \Delta H_s = 3190 + \text{ cal mol}^{-1}$$

con esto obtuvieron la composición del hidrato, $\text{O}_2 \cdot 6.06 + 0.21 \text{ H}_2\text{O}$. Reportan las siguientes condiciones para el punto cuadruple inferior $T = -1.0^{\circ}\text{C}$ y $P = 109.2 \text{ atm}$.

Los resultados experimentales de estos investigadores se reportan en la figura 1.21.

1.3.10 DIOXIDO DE CARBONO.

El hidrato de dióxido de carbono fue obtenido primeramente en 1892 por Wroblewsky a 0°C y una presión de aproximadamente

30 atm. Tamman y Kriege midieron la presión de disociación del hidrato en el rango de -20 a -43°C (0.14 y 0.012 atm.).

Unruch y Katz estudiaron las condiciones de formación del hidrato en el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ abajo del punto cuadruple superior (9.8°C y 42.2 atm.) y sus resultados se encuentran graficados en la figura 1.22 .

1.3.11 ACIDO SULFHIDRICO.

El hidrato de ácido sulfhídrico fue obtenido por primera vez en 1840 por Beller. De Forcrand y Villard realizaron investigaciones de este hidrato, obtuvieron la presión de disociación del hidrato a 0.5° (1.1 atm) y a 28.5°C (16 atm).

Scheffer determinó los puntos cuádruples de los hidratos -- (-0.389°C y 0.917 atm. para el punto inferior y 29.6°C y 22 atm. para el superior), Kolveze y Scheffer determinaron su composición : $\text{H}_2\text{S} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

La investigación más extensa para este hidrato, fue realizada por Selleck y colaboradores, quienes obtuvieron los valores de la curva P-T en el intervalo de temperatura de -0.389° a 29.45°C y presión de 0.917 a 22.10 atm. Estos resultados se muestran en las figuras 1.23 y 1.24 .

1.3.12 ARGON.

Los valores de la curva P-T, para el hidrato del argón son obtenidos por Marshall y sus colaboradores para un amplio intervalo de temperatura que va, desde 1.16° a 31.11°C y presión desde 105 atm. hasta 3780 atm., los datos obtenidos por estos investigadores se reportan en la figura 1.25 .

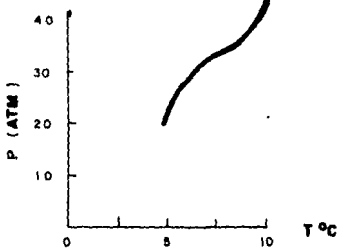


FIG. 1.22 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE DIOXIDO DE CARBONO OBTENIDA POR UNRUCH Y KATZ.

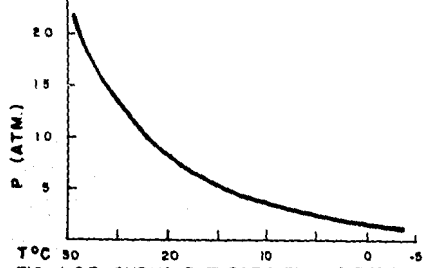


FIG. 1.23 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ACIDO SULFHDIRICO EN LA ZONA HIDRATO-AGUA-GAS OBTENIDA POR SELLECK Y COLABORADORES.

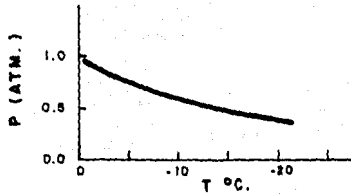


FIG. 1.24 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ACIDO SULFHDIRICO EN LA ZONA HIDRATO-HIELO-GAS OBTENIDA POR SELLECK Y COLABORADORES.

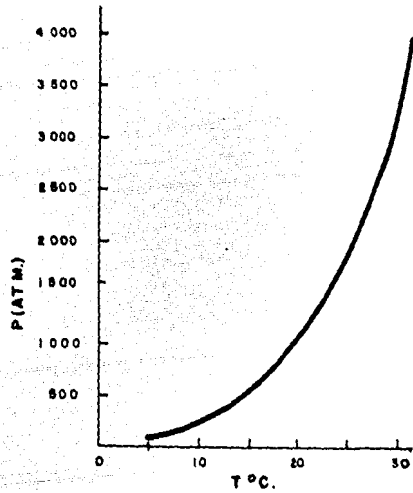


FIG. 1.25 CURVA P-T PARA EL HIDRATO DE ARGON OBTENIDA POR MARSHALL Y COLABORADORES.

1.3.13 KRIPTON.

De acuerdo a De Forcrand, la presión de disociación es 14.5 atm., para 0°C y para T = 12.5°C, la presión de disociación es 47.5 atm. Tamman y Kriege, obtienen para el hidrato de kriptón la ecuación:

$$T = 21.2 (\log P - 1.1698) \quad (1.18)$$

Donde:

$$\begin{aligned} T &= \text{°C} \\ P &= \text{atm.} \end{aligned}$$

Von Stackelberg reporta que la temperatura de descomposición es de -27.8°C a 1 atm., y reporta que: $Kr \cdot 5-6 H_2O$.

Barrer y Edge reportan los siguientes datos de P-T, para este hidrato:

T (°C)	P(ATM)
-70.1	1.08
0.2	14.51
10.2	36.52

1.3.14 XENON.

De acuerdo a los resultados de Waller, el hidrato de xenón es el más estable en la serie $Ar \angle Kr \angle Xe$. De Forcrand midió la presión de disociación para una temperatura de 1.4°C y encontró que era igual a 1.45 atm. y para 23.5°C encontró 17 atm., para el hidrato de xenón encontraron una relación aproximada: $Xe \cdot 6 H_2O$.

Von Stackelberg, reporta que la presión de disociación es -- 1.5 atm. a 0°C, la temperatura de descomposición del hidrato es -3.4°C a 1 atm.

1.3.15 HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

El hidrato de hexafluoruro de azufre fue estudiado por Sor tland y Robinson. Estos autores obtuvieron la curva P-T, - para el intervalo de temperatura de -9° a 15°C , ellos calcularon la composición del hidrato en el punto cuádruple inferior; $\text{SF}_6 \cdot 17.02 \text{H}_2\text{O}$, determinaron el punto cuádruple superior (14.0°C y 19.9 atm.), calcularon el calor de formación del hidrato para $T < 0^{\circ}\text{C}$ ($5140 \text{ cal mol}^{-1}$) y para $T > 0^{\circ}\text{C}$ ($29570 \text{ cal mol}^{-1}$).

Las moléculas de n-butano y más grandes no forman hidratos de ningún tipo de estructura porque son demasiado grandes - para entrar en las cavidades.

Sin embargo, Heng-Joo Ng y Donald B. Robinson, realizaron un estudio donde encontraron que el n-butano, en un sistema n-butano/metano, participa en la formación del hidrato. Estos autores demostraron que en un intervalo de temperatura de 0° a 13°C , la presión de disociación del hidrato formado de la mezcla metano y n-butano esta en un intervalo de 9.87 atm. a 98.71 atm. , que es menor a la presión del hidrato de metano puro; esto indica que el n-butano entra a las cavidades grandes de estructura II y las estabiliza, reduciendo de esta manera la presión necesaria para llevar a cabo el equilibrio del hidrato. Para altas presiones y temperaturas, el n-butano se comporta como un gas no formador de hidratos.

1.3.16 GAS NATURAL

El gas natural se encuentra generalmente en el estado gaseoso sometido a altas presiones. Su composición varía de localización a localización o inclusive, en un mismo campo y --

hasta en un mismo pozo con diversas terminaciones.

El gas natural es un fluido homogéneo de baja densidad y baja viscosidad. Es una mezcla de hidrocarburos, en la cual el metano (CH_4) ocupa del 90 al 99% en volumen con menores cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) y los siguientes homólogos, así como también componentes que no son hidrocarburos tales como: dióxido de carbono -- (CO_2) hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), ácido sulfhídrico -- (H_2S), vapor de agua y eventualmente trazas de gases raros.

En los estudios que se han llevado a cabo con el gas natural se ha encontrado que a mayor cantidad de metano en la mezcla, la formación o descomposición del hidrato ocurre a una temperatura más baja, ver figura 1.26, esto sucede para una misma presión de operación.

También se encontró que la presencia de impurezas en el gas natural, como el N_2 , CO_2 y H_2S elevan apreciablemente la temperatura de formación del hidrato.

Esto que se ha mencionado anteriormente se puede revisar con mayor claridad en el capítulo III, de este trabajo, que se refiere a métodos de predicción de las condiciones de formación de los hidratos.

A continuación se dan las composiciones de gas natural procesado por las plantas criogénicas de Pemex, en el año de 1983.

NOMBRE DEL COMPONENTE	CD. PEMEX	CACTUS	% MOL LA VENTA	POZA RICA	PAJARITOS
METANO	67.4	75.4	80.19	89.75	92.81
ETANO	19.28	14.35	10.64	4.19	6.07
PROPANO	9.51	5.95	4.55	3.10	0.79
ISOBUTANO	0.73	0.98	0.69	0.36	0.03
N-BUTANO	2.23	1.89	1.56	1.06	0.07
ISOPENTANO	0.32	0.59	0.56	0.38	--
N-PENTANO	0.33	0.47	0.53	0.43	--
HEXANO +	0.20	0.37	1.28	0.73	--
DIOXIDO DE CARBONO	--	--	--	--	0.23

Como se puede observar en estas mezclas no se tiene fracción de H_2S y solo en la planta de Pajaritos entra CO_2 , como se verá en el tema siguiente de este trabajo, una propia preparación de la carga requiere una separación adecuada de los líquidos y sólidos que acompañen al gas así como la eliminación casi completa de H_2S , CO_2 y agua.

Recientemente G.D. Holder y J.H. Hand, llevaron a cabo una serie de experimentos, donde encontraron que mezclas de gases compuestas de metano, etano y propano, que son los componentes básicos del gas natural, con agua, pueden formar hidratos de Estructura I, para ciertas condiciones de P, T y composición, e hidratos de Estructura II para otras condiciones de P, T y composición.

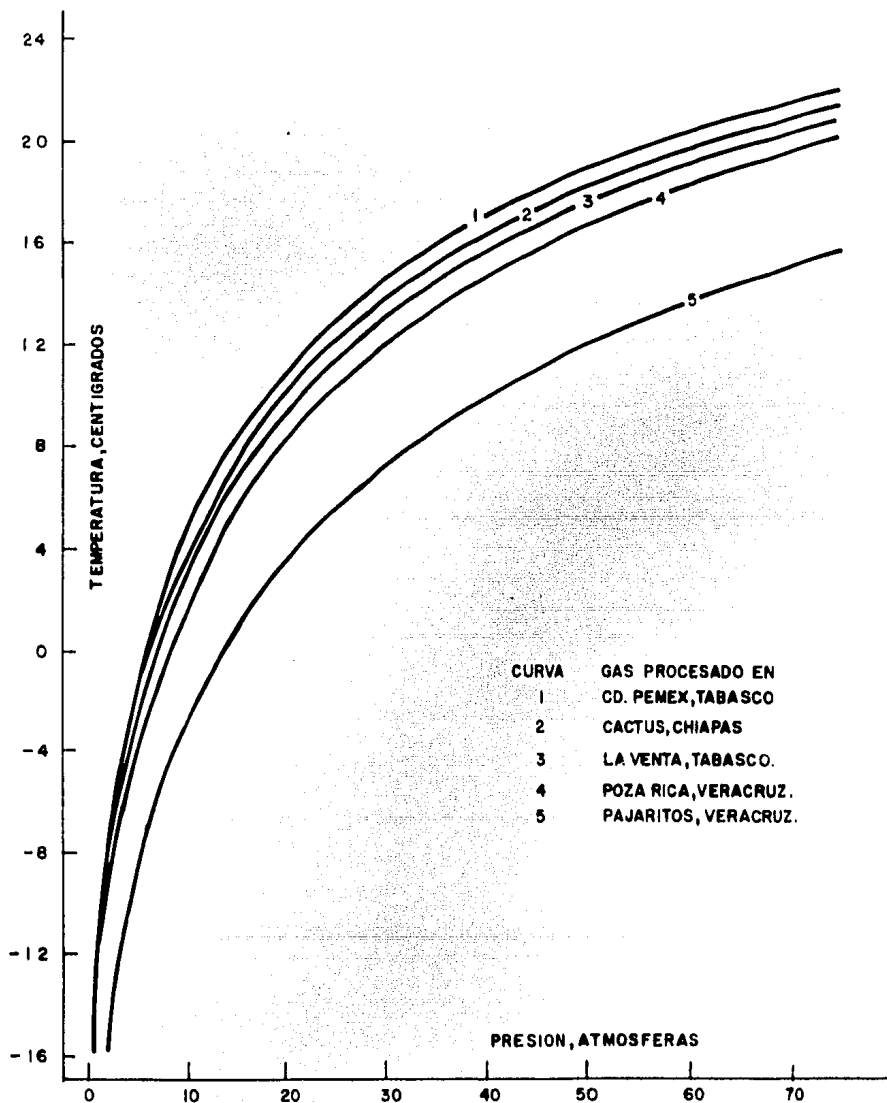


FIG. 1.26 CURVA P-T PARA DIFERENTES GASES NATURALES OBTENIDAS MEDIANTE EL PROGRAMA "EMHY"

LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO DE CUALQUIERA DE LAS CURVAS QUE SE MUESTRAN EN LA GRAFICA TIENEN UNA INCERTIDUMBRE DE $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO CRIOGENICO

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO CRIOGENICO.

El incremento en costos para el etano y el propano por su potencialidad como materias primas susceptibles de posterior transformación y el avance alcanzado en separaciones a bajas temperaturas con altos rendimientos y costos moderados ha hecho que procesos criogénicos para la obtención de estos hidrocarburos se vean atractivos y por lo tanto se hayan hecho populares.

Entre los procesos competitivos se encuentran; el de refrigeración y el de absorción refrigerada, sin embargo, para altas recuperaciones de etano, el proceso criogénico resulta más económico. La figura 2.1 muestra la localización de una criogénica dentro de un centro de producción y procesamiento de gas y la figura 2.2 muestra la transformación del etano en productos petroquímicos.

La función de las plantas criogénicas es básicamente la de separar el metano del resto de hidrocarburos más pesados contenidos en una mezcla de gas natural mediante el enfriamiento sucesivo a base de corrientes frías generadas en el mismo proceso mediante el uso de uno o varios turboexpansores. La mezcla de vapores y condensados obtenida por el enfriamiento es enviada a una torre desmetanizadora para llevar a cabo la separación deseada.

2.1 FUNDAMENTOS DE PROCESOS CRIOGENICOS.

La esencia del proceso criogénico para lograr la separación de etano e hidrocarburos más pesados de la mezcla de gas natural se explica en la secuencia de la fig. 2.3.

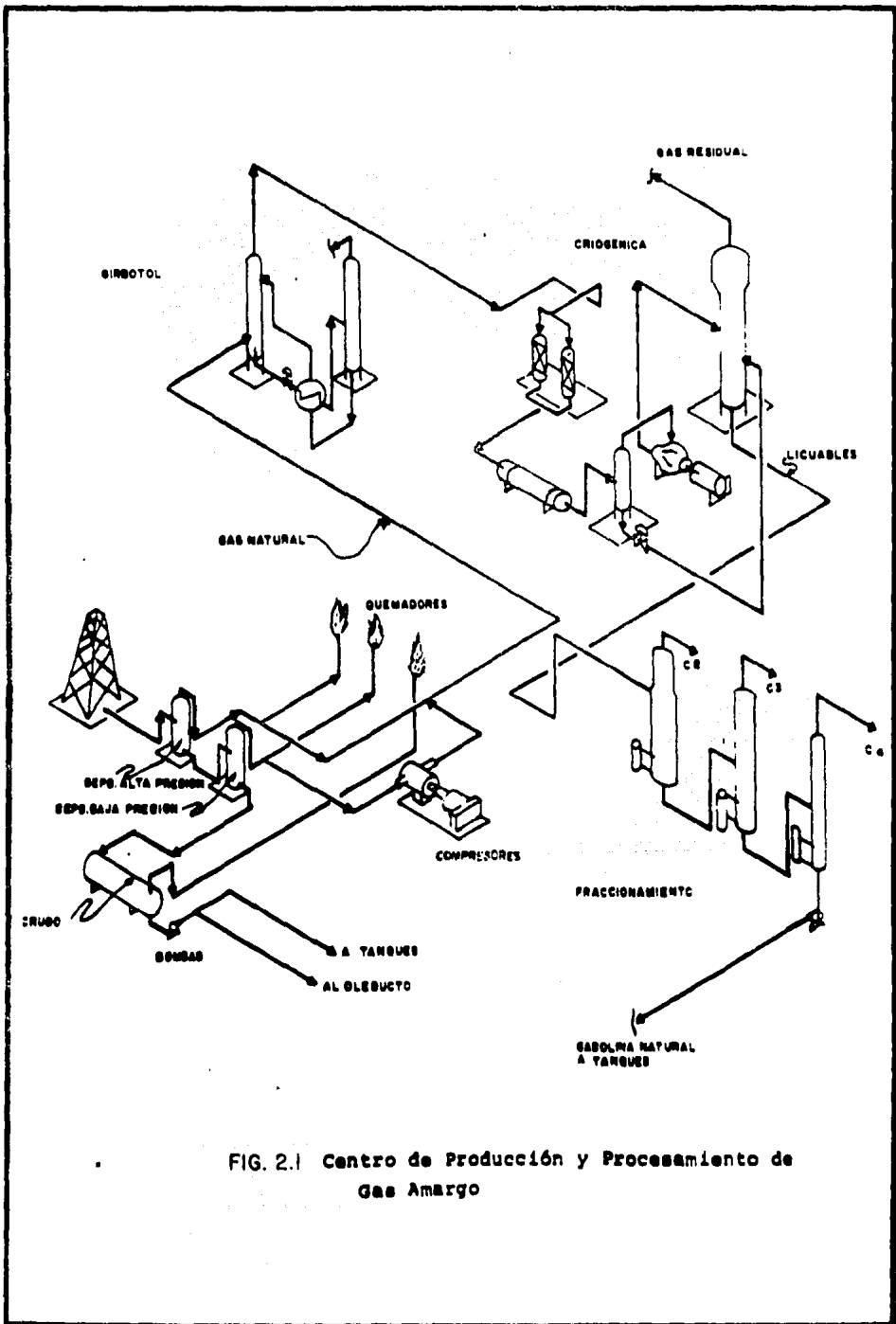


FIG. 2.1 Centro de Producción y Procesamiento de Gas Amargo

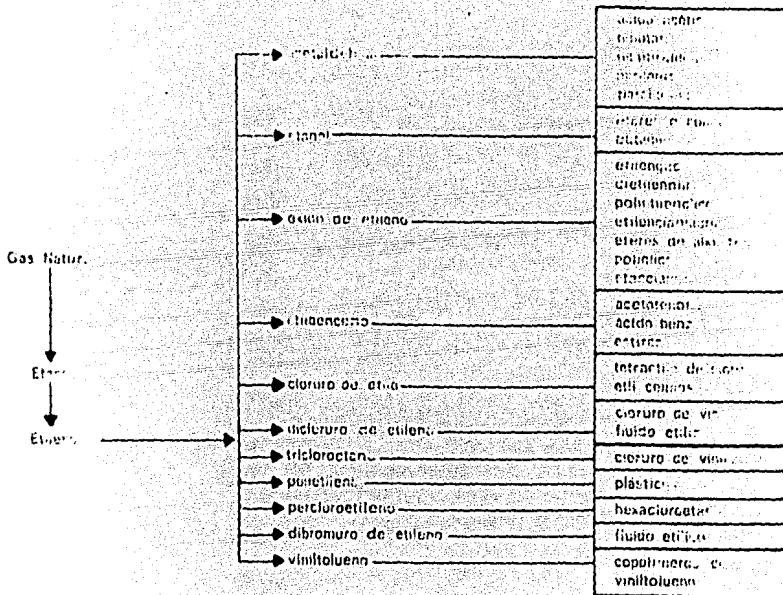
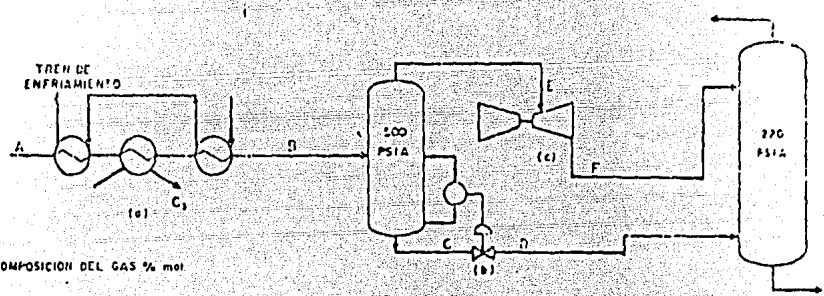


FIG. 2.2 TRANSFORMACION DE ETANO EN OTROS PRODUCTOS PETROQUIMICOS.



COMPOSICION DEL GAS % mol

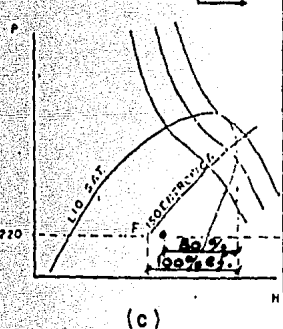
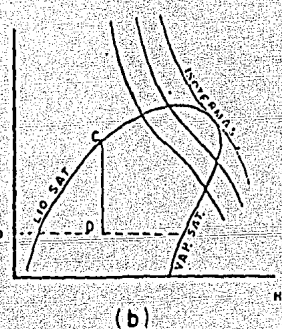
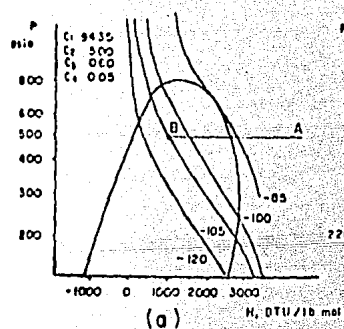


FIG.23 FUNDAMENTOS DEL PROCESO CRIOGENICO

Primeramente el gas es enfriado a presión aproximadamente constante con gas residual y con refrigeración externa para llevarlo a la región de dos fases (fig. 2.3a). La mezcla líquido-vapor en equilibrio que se ha formado es separada para proseguir con el enfriamiento del líquido y del vapor de diferente forma.

El líquido es enfriado mediante expansión en una válvula -- que le reduce la presión siguiendo una trayectoria isoentálpica (fig. 2.3b). El vapor es enfriado por expansión en un turboexpansor obteniéndose la licuefacción parcial del vapor y al mismo tiempo una energía disponible que se recupera en forma de trabajo. En contraste con el caso de expansión isoentálpica a través de una válvula de expansión, la cual no da trabajo útil, el expansor opera a entropía constante o cercanamente dependiendo de su eficiencia (fig. --- 2.3c). El proceso en realidad, es politrópico.

2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO CRIOGENICO.

Como referencia, se describe el proceso para una planta con una capacidad de 200 MMPCSD y una recuperación deseada de - 66% de etano (ver fig. 2.4).

El gas entra a la planta a 680 psig y 95°F y pasa a través de un tanque separador con lo cual se asegura que no pase - agua líquida o hidrocarburos condensados a los deshidratado- res. Tales líquidos bajarían la eficiencia de deshidrata- ción. El efuente de este separador es enviado a los deshi- dratadores en donde es secado hasta tener un punto de rocío de -100°F. El gas deshidratado se pasa por el tren de en- friamiento donde intercambia calor con gas residual y con - propileno refrigerante, hasta alcanzar una temperatura de - -63°F. A esta temperatura y a una presión de 620 psig, el - gas fluye a un separador de alta presión para remover los -

% mol	1	2	3	4	5	6	7	8
C ₁	78	45.1	33.10	41.67	95.88	27.65	95.23	0.004
C ₂	11	24.3	5.43	19.53	3.95	30.05	4.53	17.46
C ₃	6	17.1	1.05	16.53	0.18	24.31	0.23	31.58
C ₄	28	8.2	0.10	2.15	0.003	11.26	0.003	14.63
C ₅	1.8	0.1	0.02	0.75	0.001	6.93	0.001	0.10
Isobutano	21883	6.481	15.483	8.5	40.98	4710	18218	1743
PM	211	10.6	17.2	27.3	16.6	15.7	16.7	47.6
MMPCCO46PM	300	107	181	89	23.5	215	166	61.7

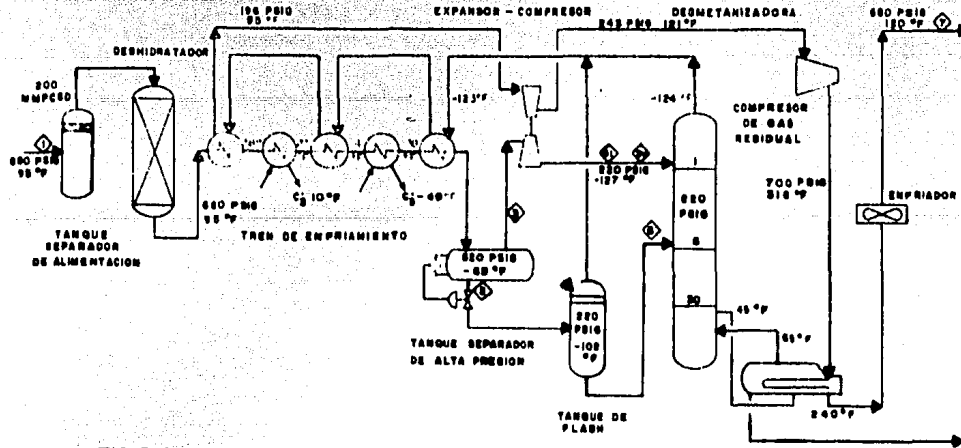


FIG.2.4 ESQUEMA DE UNA PLANTA DE RECUPERACION DE LICUABLES DEL TIPO CRIOGENICO CON REFRIGERACION EXTERNA.

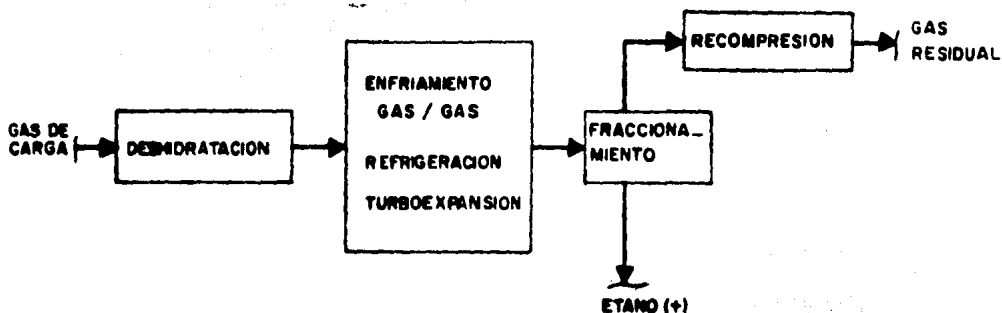
líquidos condensados.

El gas efluente del separador de alta presión es expandido por medio del turboexpansor a 220 psig.

La expansión baja la temperatura a -127°F y produce una liquefacción parcial, además recupera cerca de 2400 HP. La mezcla en dos fases se envía a la sección superior de la torre desmetanizadora donde se separa el líquido y el gas. Los líquidos condensados en el separador son enviados a un tanque flash donde su temperatura baja a -102°F . El líquido efluente de este tanque flash se une con los vapores del domo de la desmetanizadora y la corriente combinada de gas residual fluye hacia el tren de enfriamiento para enfriar el gas deshidratado.

Después del intercambio de calor, el gas residual es recomprimido de 196 a 243 psig. Por un compresor centrífugo accionado por el turboexpansor. La recompresión adicional requerida para reintegrar al gas su presión de entrada a la planta es suministrada por otro compresor centrífugo el cual puede estar accionado con turbina de vapor o de gas. El gas residual caliente es utilizado para suministrar el calor requerido por el rehedvidor de la desmetanizadora y posteriormente es enfriado con intercambiadores con aire hasta 120°F para reintegrarlo al gasoducto. El producto desmetanizado fluye a un tanque de balance de donde se bombea a otra planta para su fraccionamiento.

En el siguiente diagrama de bloques se muestran las operaciones básicas de un proceso criogénico.



2.3 OPERACIONES BASICAS DEL PROCESO CRIOGENICO.

2.3.1 DESHIDRATACION.-

Durante la operación de una planta criogénica se llegan a tener temperaturas tan bajas como -150°F , por lo que si no se desean tener problemas de hidratos y de congelamiento, es necesario contar con un buen sistema de deshidratación.

En su forma más simple, un sistema para eliminar el vapor de agua que esta contenido en el gas natural, por adsorción consiste de 2 tanques conteniendo desecante granular, junto con suficiente equipo auxiliar, de tal manera que un lecho desecante pueda regenerarse mientras el otro se utiliza para llevar a cabo la deshidratación.

La gran mayoría de adsorbentes de deshidratación se basan en alguna forma de sílica, alumina (incluyendo bauxita) o ciertos silicatos (los llamados tamices moleculares), los

adsorbentes comunmente usados son:

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| a) Silica gel | d) Esferas de gel aluminio |
| b) Granulos de silica | e) Bauxita activada |
| c) Aluminia activada | f) Tamices moleculares |

A continuación se dan algunos puntos de interés que se deben conocer de cada tipo de adsorbentes; para de esta manera tener un panorama de las limitaciones y beneficios que proporcionan.

a) Silica Gel.

La silica gel esta disponible comercialmente como material en polvo o granular en diferentes tamaños. Las partículas individuales tienen una apariencia vidriosa parecida al cuarzo triturado.

El material puede presentarse por la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se produce por la reacción que se lleva a cabo con silicato de sodio y ácido sulfúrico, coagulando la mezcla en hidrogel, lavando esta mezcla para eliminar el sulfato de sodio y secando el hidrogel para producir el adsorbente comercial. El producto final es altamente poroso, con poros de diámetro promedio de 4×10^{-7} cm. Un análisis químico en base seca de la silica gel comercial puede observarse en la siguiente tabla:

TABLA 2.1 ANALISIS QUIMICO DE
LA SILICA GEL COMERCIAL

Componente	Composición
Silica (SiO ₂)	99.71 %
Fierro como Fe ₂ O ₃	0.03 %
Aluminio como Al ₂ O ₃	0.10 %
Titanio como TiO ₂	0.09 %
Sodio como Na ₂ O	0.02 %
Calcio como CaO	0.01 %
Zirconio como ZrO ₂	0.01 %
Trazas de otros elementos	0.03 %

b) Esferas en Base Silica (Móvil Sorbead).

El móvil sorbead es un material silicoso, sólido y químicamente inerte en forma de esferas uniformes de diámetro promedio de 0.14 in. Las partículas son duras y translucidas, aunque tienen un alto porcentaje de porosidad interna. La superficie de adsorción del móvil sorbead es alrededor de 3 millones de ft²/lb. Su capacidad de adsorción en base a una libra de material es esencialmente idéntica a la silica gel convencional; sin embargo, debido a su mayor peso por pie cúbico tiene mayor capacidad por unidad de volumen.

Debido a su forma esferoidal y su resistencia mecánica, móvil sorbead es más resistente a la abrasión por agitación que la silica gel convencional. Sin embargo, es susceptible a quebrarse si se pone en contacto con agua líquida.

Para evitar su deterioro se recomienda un desecante buffer para la porción del lecho cercano a la entrada del gas; este puede ser cualquier desecante sólido que no sea susceptible al agua líquida.

c) Alumina Activada.

La alumina activada es esencialmente una forma de óxido de aluminio amorfa, porosa y parcialmente hidratada conteniendo pequeñas cantidades de otros materiales. Un análisis típico de la alumina activada se presenta en la Tabla 2.2.

Las partículas de alumina activada tienen una densidad global de 52 lb/ft³, y se sabe además que el volumen ocupado por los poros en una partícula de alumina es cerca del 51%, lo cual indica el grado de porosidad.

d) Esferas de Gel-Alumina (Alumina Activada Alcoa H-151).

Este material fue desarrollado por Aluminium Company of America para obtener un material con mayor capacidad de adsorción. La fabricación de alumina tipo gel involucra el mezclado de una solución de aluminato de sodio con una solución de bicarbonato de sodio acompañada de filtración, lavado, secado y activación de la masa gelatinosa.

La versión original del nuevo material fue tener una mayor capacidad de adsorción para el agua comparada con la alumina activada; sin embargo, no resultó en forma granular debido a la ruptura de sus partículas y para enfrentar, a la vez de perfeccionar, la apariencia y funcionamiento del producto, se desarrolló un método para formar esferas de alumina tipo gel, el cual se ofrece actualmente en esferas de diámetro 1/4 y 1/8 in. La capacidad de equilibrio de la alumina tipo gel es intermedia entre la alumina activada y la sílica gel.

e) Bauxita Activada.

La bauxita activada usada para la deshidratación se presenta generalmente como granulos duros de color café-rojizo. Este material se elabora por calentamiento bajo condiciones controladas de la bauxita natural para vaporizar el agua de la alumina hidratada, ya que el principal componente del mineral de bauxita es el trihidrato de aluminio. Después de la activación, la bauxita activada típica (florite) tiene la composición dada en la Tabla 2.3. La principal ventaja de la bauxita activada es su bajo costo comparado con los desecantes sintéticos; tiene además la ventaja de resistir la ruptura en presencia de agua líquida y a pesar de su bajo costo es capaz de producir puntos de rocío extremadamente bajos. Su principal desventaja es su menor capacidad de adsorción de agua que los otros desecantes.

f) Tamices Moleculares.

Aunque los adsorbentes de tamices moleculares se conocen desde hace varios años, este tipo de material no llegó a ser de importancia comercial hasta la introducción de tamices moleculares sintéticos por Unión Carbide Corporation en 1954. Los tamices moleculares difieren de los adsorbentes convencionales primeramente por su capacidad para adsorber pequeñas moléculas y excluir otras de mayor tamaño, de manera que pueda llevarse a cabo la separación basada en la diferencia de tamaño a nivel molecular. Poseen una propiedad adicional, que es la relativa alta capacidad de adsorción a bajas concentraciones de material a ser adsorbido y tienen además una gran afinidad por compuestos de tipo polar. Los tamices moleculares comerciales son aluminosilicatos cristalinos de calcio, sodio y potasio, los cuales se activan por calentamiento. Los cristales tienen una estructura cúbica que no sufre deformación alguna por la acción del calor, de manera que la ac

tivación proporciona una red geométrica de cavidades conec-
tadas mediante poros. Los poros son de dimensiones molecu-
lares, con tamaños de 12 a 50 billonesimas de una pulgada
de diámetro y es lo que causa la acción de tamizado de es-
tos materiales. Las propiedades de cinco tamices molecu-
lares ofrecidos por la Unión Carbide Corporation se enlis-
tan en la Tabla 2.4. Todos estos tamices son excelentes de
secantes para gas; sin embargo, como se indica en la Tabla
2.4, bajo ciertas condiciones específicas se prefieren ---
ciertos tipos de tamices por sus propiedades especiales.

Una de las principales aplicaciones de los tamices molecu-
lares es el secado del gas natural antes del procesamiento
criogénico, donde se requieren bajos puntos de rocío; tam-
bién se utiliza para la extracción criogénica de helio y -
la recuperación de etano a partir del gas natural.

Aunque los tamices moleculares son más caros que otros ad-
sorbentes, ofrecen las siguientes ventajas:

- Proporcionan una buena capacidad con gases de baja hu-
medad relativa.
- Son aplicables a gases de temperatura elevada.
- Pueden utilizarse para adsorber agua selectivamente.
- Pueden utilizarse para eliminar impurezas selecciona-
das.
- Pueden utilizarse para secado adiabático.
- Proporcionan puntos de rocío extremadamente bajos.
- No son dañados por el agua líquida.

La extremada eficiencia de secado del tamiz molecular los
hace útiles en lechos adaptados en conjunto con desecantes
de silicagel o alumina. En este tipo de instalación, un le-
cho se coloca por debajo del adsorbente convencional para

eliminar las últimas trazas de humedad del flujo del gas; - dejando que el primer lecho adsorba la mayor cantidad de -- humedad, produciendo de esta manera menos puntos de rocío.

Una vez que se tiene lista la torre de adsorción se hace pa sar el gas humedo por la parte superior y fluye hacia abajo a través del desecante sólido, para llevar a cabo el ciclo de adsorción; inmediatamente al entrar a la torre el vapor de agua se adsorbe primero en una capa del lecho cerca de - la entrada y el gas deshidratado pasa a través del lecho en donde se lleva a cabo un secado adicional.

Tan pronto se pone en contacto con el desecante, el vapor - de agua contenido en el gas pasa al sólido tendiendo a al-- canzar un equilibrio, se establece entonces una zona de --- transferencia de masa en el desecante sólido en la cual las concentraciones de agua varían entre una concentración máxi ma y una concentración mínima que corresponde a la humedad con que sale el gas de las deshidratadoras.

Como se puede observar en la figura 2.5, tan pronto como se ha formado la zona de transferencia de masa (Mass Transfer Zone, MTZ) se empieza a mover en dirección de la salida del lecho según transcurra el tiempo. En un momento dado se pue den reconocer tres secciones, la zona de equilibrio, la MTZ y la zona que no ha sido usada.

La carga de agua en la zona de equilibrio es una función -- del tiempo la cual alcanza su valor máximo en el momento de "ruptura". Se dice que se ha alcanzado el punto de ruptura cuando el contenido de agua del gas efluente se incrementa rápidamente. Este valor no es más que una fracción del valor reportado para el equilibrio estático en las curvas de adsor bentes comerciales.

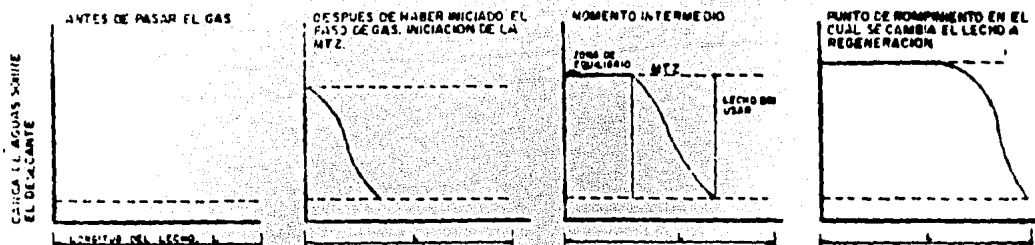


FIG.2.5 ILUSTRACION DE LA ZONA DE TRANSFERENCIA DE MASA

La capacidad de adsorción dinámica representa las libras de agua que se han adsorbido por cada 100 libras de adsorbente en el lecho en el momento de "ruptura". La capacidad dinámica cambia con el uso del adsorbente y las sucesivas regeneraciones según se muestra en la figura 2.6 .

Al valor que adquiere la capacidad dinámica cuando la curva mostrada en la figura 2.6 se hace asintótica se le llama capacidad de adsorción para diseño.

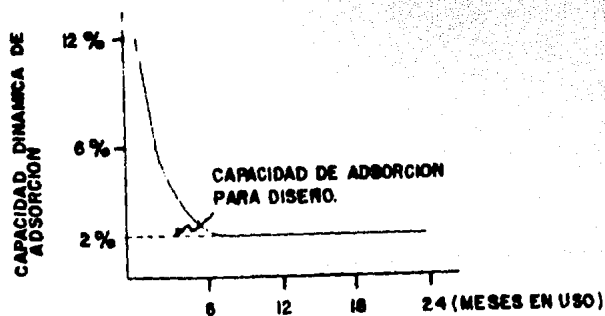


FIG.2.6 DECLINAMIENTO DE LA CAPACIDAD DINAMICA DE ADSORCION

El diseño de los lechos de deshidratación esta basado en los conceptos mencionados. Los fabricantes de mallas moleculares utilizan el concepto de la zona de transferencia de masa mientras que los fabricantes de los otros adsorbentes se basan en la capacidad de adsorción para diseño.

La adsorción del agua trae como consecuencia la generación de calor en la zona de adsorción activa. Este calor se libera dentro de las partículas adsorbentes, como resultado de la condensación del agua y del mojado del adsorbente.

Si no existe un serpentín de enfriamiento en el lecho, el calor se transfiere al flujo de gas en la zona de adsorción activa. Al abandonar esta zona, el gas caliente se encuentra con el adsorbente frío y por lo tanto se lleva a cabo la transferencia de calor en sentido inverso, lo que ocasiona el calentamiento del lecho por debajo de la zona de adsorción y el flujo es re-enfriado, emergiendo a la vez del lecho ligeramente más caliente que a la entrada.

La onda de alta temperatura registrada en el lecho avanza conforme se incrementa la onda de adsorción, de manera que la temperatura del gas de salida comienza a elevarse antes de que ocurra el "punto de ruptura" de deshidratación.

Por otro lado, el calor generado en adsorbedores adiabáticos no solamente incrementa la temperatura del lecho y del gas sino que también disminuye la capacidad de operación como resultado del efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Cuando se colocan serpentines de enfriamiento dentro del lecho adsorbente para eliminar el calor generado, se obtiene una operación isotérmica, con un incremento en la capacidad; sin embargo, el costo de este tipo de construcción rara vez se justifica, siendo más práctico diseñar un lecho de grandes dimensiones y operación adia-

bática.

El incremento en la velocidad del gas disminuye la capacidad del lecho desecante; pero si este se hace más profundo para compensar la velocidad del gas, puede incrementarse la capacidad.

Una vez que se alcanza el "punto de ruptura" se finaliza con la etapa de deshidratación y la torre queda lista para llevar a cabo su etapa de regeneración.

La regeneración (o activación) de los desecantes se basa en el hecho de que las capacidades de todos ellos disminuyen con el incremento de la temperatura. Usualmente se emplea un gas de desorción para arrastrar el vapor del agua liberada del lecho y para reducir la presión parcial del vapor de agua en el gas al mínimo posible durante la regeneración.

En el arreglo mostrado en figura 2.7, el gas de regeneración se toma del flujo de gas húmedo antes de la válvula reductora de presión para permitir su flujo a través del calentador, la torre, el enfriador y el separador para regresarlo dentro del flujo de gas húmedo del cual fue extraído. En el calentador se eleva la temperatura del gas de desorción (la temperatura del gas de regeneración es de aproximadamente 149°C hasta 204°C; para todos los adsorbentes, excepto para las mallas moleculares, estos materiales requieren temperaturas de regeneración que van desde 260 hasta 371°C) por medio del vapor; a esta temperatura, el agua está completamente en estado gaseoso y posee energía suficiente para suministrar el calor latente de vaporización del agua adsorbida y elevar la temperatura del lecho mismo. La dirección de flujo del gas de regeneración es en sentido inverso al del gas húmedo, de manera que el gas de regeneración entra por la parte inferior del lecho. La regeneración térmi-

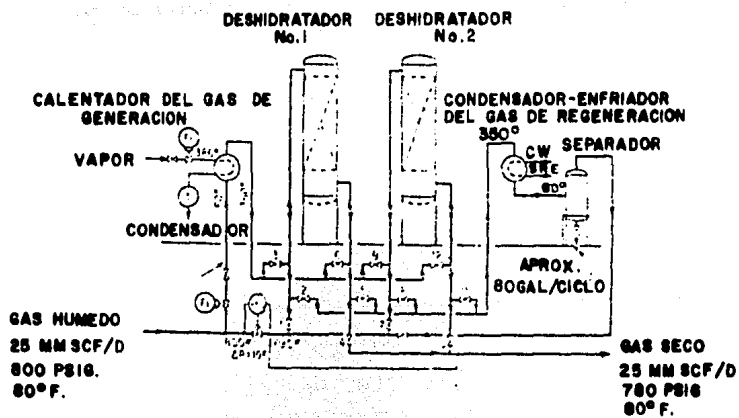


FIG. 2.7 SISTEMA DE DESHIDRATACION TIPICO DE UNA PLANTA RECUPERADORA DE ETANO.

na cuando la temperatura del gas de salida aumenta hasta cerca de la temperatura del gas de entrada lo cual hace que el vapor alimentado al calentador se corte y el flujo de gas frío de regeneración extraído de la corriente principal se utilice ahora para enfriar el lecho regenerado; en este sentido, la dirección del flujo del gas es descendente para que cualquier cantidad de agua depositada por el gas de enfriamiento quede retenida en la parte superior del lecho para evitar que el gas producto pueda arrastrarla. El gas de regeneración conteniendo el agua adsorbida en el lecho se pasa por un enfriador condensador en donde se disminuye la temperatura para provocar que la mayor cantidad de agua recogida se elimine en el separador siguiente, para después incorporar esta corriente extraída a la corriente principal de gas húmedo.

En la Tabla 2.5 se observa la posición de las válvulas cuando se lleva a cabo la parte del proceso de regeneración del lecho y enfriamiento del mismo, para aclarar lo explicado anteriormente.

Cabe señalar que debe permitirse el tiempo suficiente para que se complete la regeneración y el enfriamiento de una torre mientras la otra se encuentra en servicio, los lechos de deshidratación están diseñados para trabajar 8 horas en adsorción y luego ser regenerados, para esta última operación se requieren 4 horas de calentamiento y $3\frac{1}{2}$ horas de enfriamiento.

Por último, a continuación se describen los factores más importantes en el diseño de las unidades deshidratadoras:

Contenido de Agua.-

Uno de los puntos principales en el diseño de los deshidratadores es darle suficiente capacidad para la más severa

condición del gas que se va a secar. Así, al especificar el contenido de agua en la saturación se debe usar la máxima temperatura posible del gas y no una temperatura promedio, la diferencia entre estas dos temperaturas hará que se tenga que comprar mayor cantidad de desecante, pero a la vez esto prevendrá el que la planta tenga que parar por congelamiento en las zonas de baja temperatura del proceso.

Una vez que las condiciones de diseño para el gas de entrada hayan sido fijadas, se procederá a determinar el volumen del desecante. Esta determinación, así como, la de los requerimientos de calor para la regeneración no son simples, el diseñador deberá considerar los siguientes puntos: tipo de desecante, caída de presión, relación L/D recipiente, aislamiento del recipiente, distribución de flujo y calor de regeneración.

2.3.2 Enfriamiento.-

La clave de la refrigeración en casi todos estos procesos es el turboexpansor. La recuperación de etano es difícil sin turboexpansor.

En los procesos de tipo criogénico generalmente el gas de carga deshidratado fluye a través de un tren de enfriamiento en donde parte del enfriamiento requerido por el proceso es suministrado en intercambiadores gas de carga/gas residual y gas de carga/refrigerante. El gas residual frío es básicamente suministrado por el turboexpansor. El uso de refrigeración auxiliar depende de varios factores como son niveles de refrigeración y costos de servicios auxiliares. Propileno y propano han sido ampliamente usados como refrigerantes.

Tren de Enfriamiento.-

El intercambio de calor es llevado a cabo en cambiadores de calor convencionales de tubos y coraza, aunque también han sido usados exitosamente los cambiadores de placas aletadas de aluminio con soldadura de latón para procesos en -- que no rebasen las 750 psig.

Hasta los años cincuentas, no existía un intercambiador en el mercado, adecuado para criogénicas de gran capacidad con presiones de operación por arriba de las 600 lb/in² man. Por esos tiempos se desarrollo el intercambiador de placas de aluminio.

Cada intercambiador esta formado por una serie de placas paralelas provistas de aletas corrugadas, que se encuentran -- soldadas entre si para formar un intercambiador de sección cuadrada.

Las placas generalmente cuentan con 4 entradas, abiertas o cerradas de acuerdo a las necesidades. Las boquillas de las alimentaciones se extienden a través de los marcos hasta el paquete de placas.

Entre las placas existe un espacio libre por donde pasa el fluido y las placas se mantienen separadas mediante corrugaciones (aletas). Los flujos se alternan en el recorrido de las placas y asi el calor es transferido a través de la superficie de la placa, figura 2.8.

Cuando dos fluidos son manejados en un paso como en las figuras 2.8 y 2.9, todas las placas tienen 4 perforaciones, una en cada orilla, excepto en aquella placa que se encuentra -- justo en seguida del marco. Cada fluido tiene sus canales en paralelo y el paquete de placas se arregla en un solo grupo. Cada fluido corre en un solo sentido a través de las

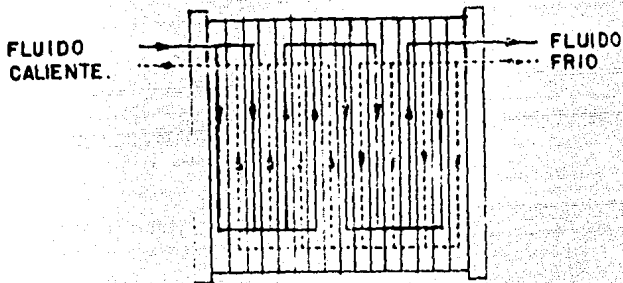


FIG. 2.8 SE MUESTRA UN DIAGRAMA DE PLACAS DE $4 \times 2/2 \times 4$, EN EL CUAL EL MEDIO PARA EL FLUIDO FRIO SON DOS CANALES EN PARALELO CADA UNO EN CUATRO PASOS Y PARA EL FLUIDO CALIENTE, CUATRO CANALES EN PARALELO CADA UNO EN DOS PASOS.

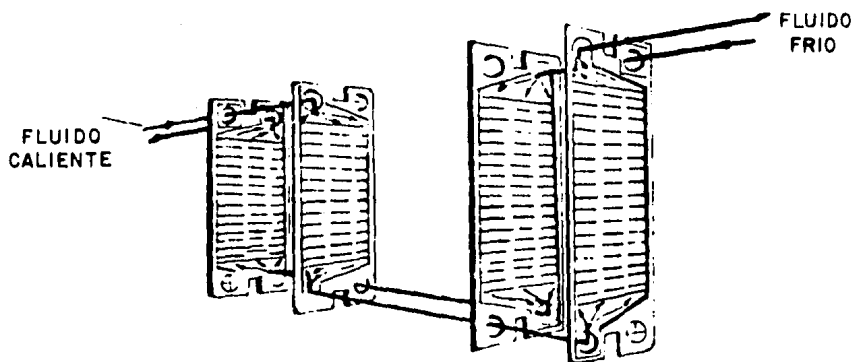
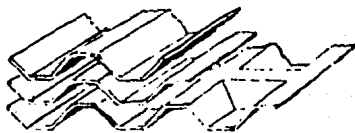


FIG. 2.9 VISTA LATERAL DEL DIAGRAMA DE PLACAS DE 4x2 / 2x4 MOSTRADO EN LA FIG. 2.8

a) PLACAS PARALELAS CORRUGADAS.



b) PLACAS CRUZADAS CORRUGADAS.

c) PLACAS PARALELAS PERFORADAS CORRUGADAS



FIG. 2.10 AQUI SE MUESTRAN LOS TRES TIPOS DE CANALES.

perforaciones, cada dos placas se tiene una perforación con una junta de sello que impide que los líquidos se mezclen. Por lo tanto, las placas por donde pasa cada fluido son independientes entre sí, pudiéndose arreglar en serie o en paralelo de acuerdo a las necesidades de proceso.

Este tipo de cambiadores pesa de 15 a 20% menos y ocupa el 10% del volumen en base a la superficie que tendría un cambiador convencional de tubos y coraza.

Desde el punto de vista estructural son diseñadas para resistir la diferencial de presión a lo largo del cambiador sin presentar alguna deformación permanente. Las corrugaciones (aletas o canales) pueden ser paralelas, con puentes para mantener el espacio requerido entre placas (fig. 2.10a); también pueden ser cruzadas (fig. 2.10b), o paralelas con placas perforadas para mejorar aún más la turbulencia (fig. 2.10c).

El espesor de las placas es generalmente 0.5-1.2 mm y el espaciamiento entre canales rara vez es mayor a 5 mm. Las placas son manufacturadas en muy diferentes formas y tamaños, la superficie de calentamiento por placa puede variar desde unos pocos centímetros cuadrados hasta dos metros cuadrados.

La razón primordial para su amplio uso ha sido su ventaja económica sobre los cambiadores de calor convencionales, además de que la experiencia muestra que los gastos de instalación son menores debido a las siguientes razones:

Los intercambiadores de placas de aluminio requieren de solo una décima parte del volumen que ocuparía un cambiador de tubos y coraza. Así, se requiere de menor espacio, menor cantidad de material aislante.

Capacidad para manejar un gran número de corrientes en un solo paquete, por ejemplo, una unidad con seis diferentes servicios, por lo que la tubería externa se reduce al mínimo.

Problemas de Operación.-

Los cambiadores de placas son susceptibles al taponamiento con los finos del material desecante, cascarilla de la tubería o cualquier otro material extraño. En algunas plantas el material de soporte ha fallado y consecuentemente se ha obturado completamente el cambiador de placas localizado corriente abajo, en otros casos la cascarilla de la tubería se acumula en la malla de la boquilla de alimentación (malla 40) y la ha atravesado causando un incremento en la caída de presión.

Soluciones a los problemas de operación; por regla general todas las entradas a los cambiadores de placas cuentan con una malla separadora de sólidos, para el caso de aletas del tipo dentado, se colocó una malla 80 , mientras que para aletas con placa perforada se utiliza malla 40 , en el caso de que un cambiador de este tipo se tenga instalado inmediatamente después de un sistema de deshidratación, deberán instalarse filtros tipo canasta a la salida de cada deshidratador, estos filtros se especificarán para remover partículas de 5 micrones.

Para el caso de tuberías, estas deberán especificarse de un material que no descame. La tubería se pule y se cubre con un inhibidor de corrosión en la superficie interna para ser sellada una vez que se instale en campo.

Los cambiadores de placas no solamente son susceptibles al taponamiento, sino que muestran una gran tendencia a promover la formación de hidratos ya que el agua se acumu

la en los orificios de los marcos que sujetan las placas del cambiador. En los siguientes capítulos se estudiarán los métodos para resolver este problema.

Influencia de la presión; otra de las desventajas de cambiadores de placas es que no son de constitución tan rígida como aquellos de tubos y coraza. En las líneas que se conectan a los paquetes de placas, las fuerzas permisibles que aplican sobre el cambiador, son mucho menores que para uno de tubos y coraza. Por este motivo se recomienda el empleo de cambiadores de placas de aluminio en plantas donde la presión máxima es de 1,000 psig, preferentemente abajo de 750 psig.

Efecto de la temperatura; los cambiadores de placas son muy susceptibles a los cambios de temperatura, una elevación súbita de esta variable puede causar la ruptura del paquete. Por lo general estos equipos se diseñan para soportar temperaturas tan altas como 100 a 150 °F.

Con el objeto de evitar fallas por alta temperatura, se recomienda instalar una alarma por alta temperatura a la salida del sistema de deshidratación. Esta alarma se ajustará a 10°F arriba de la temperatura normal de operación. Por otra parte, se deberá tener un interruptor de alta temperatura conectado al circuito de paro de la planta, para que en caso de alcanzarse una temperatura de 100°F en las placas del cambiador, la planta pare.

A continuación se muestran los parámetros de diseño utilizados por 2 compañías fabricantes de este tipo de equipo:

1) TRANE

Presión	Vacío a 750 psig.
Temperatura	-450 a 150°F
Superficie por Coraza	75,000 ft ²
Acercamiento nominal	3 a 12" °F

2) STEWART WARNER:

Presión	Vacío a 1070 psig.
Temperatura	200°F máx. preferible 150°F

Las temperaturas en el tren de enfriamiento y los acercamientos en los intercambiadores pueden ser determinadas graficando la curva de enfriamiento del gas de carga y la de calentamiento del gas residual, evitando que se crucen estas dos líneas mediante un acercamiento apropiado y usando líneas complementarias a la curva de calentamiento proporcionadas por la evaporación de un refrigerante.

Los acercamientos de temperatura en los intercambiadores gas gas generalmente están entre 5 y 15°F. Se puede observar que los niveles de refrigeración son seleccionados en esta forma tratando que el gas residual se aproveche lo mejor posible, sin embargo, este criterio de selección de los niveles de refrigeración puede causar que las presiones de dichos niveles no caigan entre las etapas del compresor apropiado para el refrigerante, lo que causará modificaciones al diseño del compresor y los costos de inversión de este se verán incrementados.

Las figuras 2.11 y 2.12 muestran la construcción de este tipo de gráficas para dos procesos diferentes. Es importante hacer notar que las líneas de las corrientes que proporcionan el enfriamiento se pueden mover según lo que requiera el diseñador con la única condición de que se respete la pendiente.

Como ejemplo, consideremos el caso de mover la línea de refrigeración de la fig. 2.11 hasta un nivel de -10°F, ambas situaciones cumplen con el proceso, sin embargo, esta situación haría un diseño más caro.

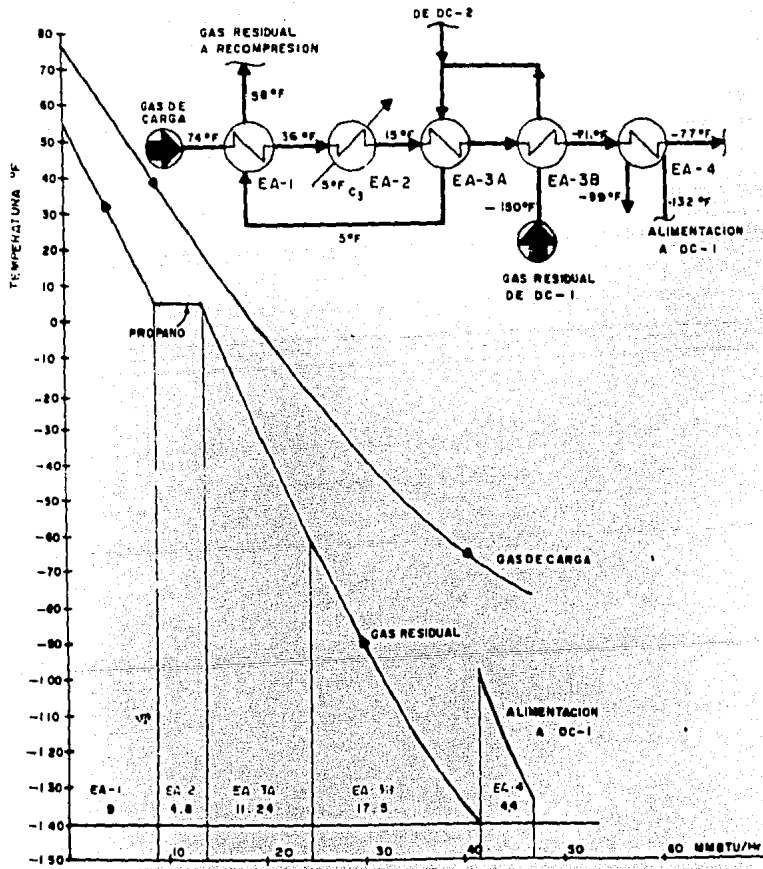


FIG.2.11 Tren de Enfriamiento con un Nivel de Refrigeración .

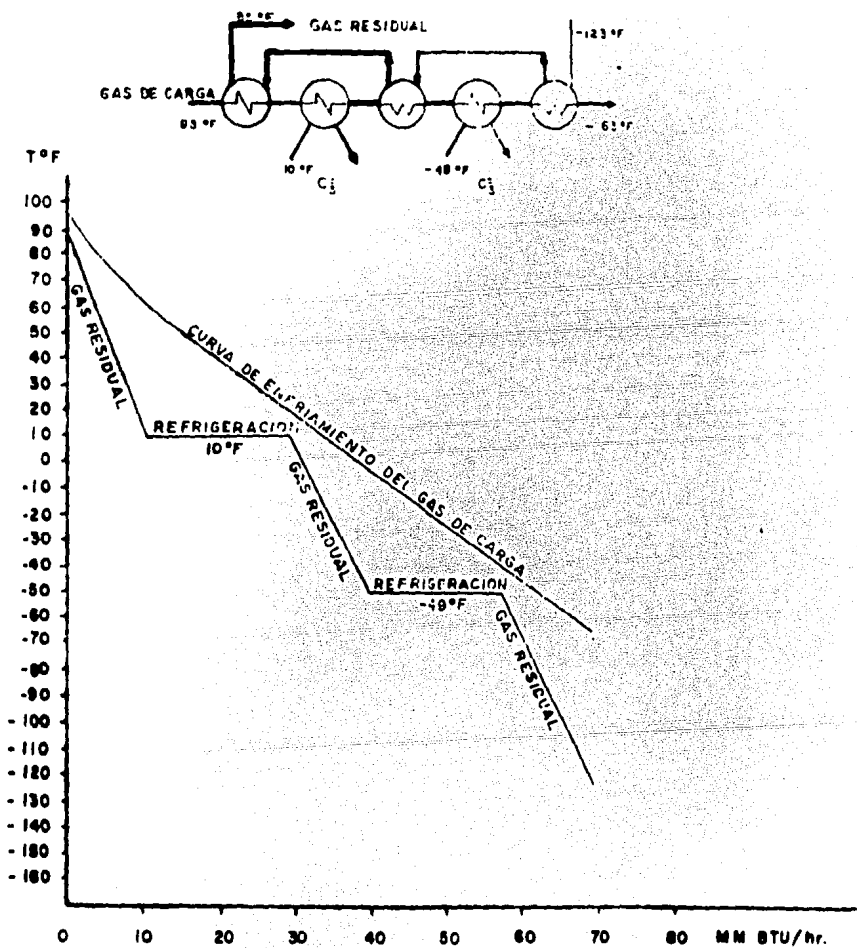


FIG. 2.12 CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA EL GAS DE CARGA DEL PROCESO MOSTRADO EN LA FIG. 2.4

2.3.3 Turboexpansión.

El turboexpansor es la parte principal de las plantas criogénicas en lo que se refiere a refrigeración.

El turboexpansor criogénico es una turbina generalmente del tipo de flujo radial de reacción diseñada para lograr un máximo de eficiencia posible, de acuerdo a los requerimientos causados por las bajas temperaturas. Su función, desde el punto de vista termodinámico, se ha definido como una expansión politrópica irreversible para producir un trabajo útil. La expansión toma lugar aproximadamente a entropía constante. La energía removida en este trabajo y en la expansión genera refrigeración para el proceso y condensación de líquido que se utiliza como reflujo en la desmetanizadora. El trabajo útil producido generalmente es usado para recomprimir el gas residual. Como se ha mencionado, la corriente de hidrocarburos que se expande da lugar a la condensación del líquido, este ha dado lugar a dudas en la forma en que se vería afectada la eficiencia y la vida del turboexpansor, sin embargo, ya existen expansores que pueden tolerar cualquier porcentaje de condensación. En procesos criogénicos típicos, el porcentaje de condensación en peso varía entre 5 y 20%. Debido a esta condensación y a la presencia de varios componentes, el cálculo termodinámico del expansor se ve dificultado, como se observa en seguida.

Cálculo del Turboexpansor.

Los cálculos termodinámicos asociados con un expansor perfecto requieren que la entropía de los fluidos que entran y salen sea igual. Para un expansor real, el cambio de entalpía a través del expansor depende de su eficiencia y de aquí que la entropía y la entalpía deberán ser conocidas para determinar el estado final del fluido.

La relación de calor, trabajo y energía para un expansor puede ser expresada por la primera ley de la termodinámica.

$$\Delta H = Q - W \quad (2.1)$$

Para un turboexpansor perfectamente aislado, Q puede ser -- igualado a cero dando la expresión fundamental del trabajo - hecho por el gas.

$$W = -\Delta H \quad (2.2)$$

Esta ecuación muestra que el trabajo hecho por cualquier gas expandiéndose adiabáticamente es igual al cambio real en entalpías. Si la expansión es además isoentrópica, el trabajo - hecho es definido como el trabajo isoentrópico $W_s = H_a - H_b$, -- (ver fig. 2.13). Si se tiene un Mollier para el gas que se es ta expandiendo, las entalpías pueden ser obtenidas de este - diagrama y el trabajo puede ser calculado directamente conociendo, únicamente la eficiencia isoentrópica del expansor y las condiciones de entrada del gas y la presión de salida.

Así el trabajo hecho por el gas esta definido por:

$$W = \eta_s \cdot W_s = \eta_s \cdot (H_a - H_b) = H_a - H_e \quad (2.3)$$

La temperatura final de salida T_e , puede ser leída en el diagrama de Mollier en la intersección de H_e y P_2 .

El trabajo ideal puede ser calculado también con las ecuaciones: (W_p = trabajo politrópico)

$$W_p = \frac{1}{778} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.4)$$

$$W_s = \frac{1}{778} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.5)$$

En donde la integración se hace siguiendo una trayectoria - politrópica o isoentrópica mediante el uso de las siguientes expresiones:

$$pV^n = \text{cte.} \quad (2.6)$$

$$pV^{n_s} = \text{cte.} \quad (2.7)$$

y el trabajo real se calcula con:

$$W = \eta_p \cdot W_p = \eta_s \cdot W_s \quad (2.8)$$

En estas ecuaciones n es el exponente politrópico de volumen, n_s es el exponente isoentrópico de volumen, η_p es la eficiencia politrópica, η_s es la eficiencia isoentrópica.

Con gas natural, la evaluación de las propiedades termodinámicas se hace difícil, la causa de la presencia de muchos componentes y la posibilidad de existencia simultánea de 2 fases - en la descarga del expansor. Como resultado, la situación se complica por la necesidad de llevar a cabo cálculos del equilibrio líquido-vapor para establecer las composiciones y cantidades de las fases líquido-vapor coexistentes. El procedimiento para el cálculo del trabajo producido por la expansión de gas natural es delineado a continuación.

- 1.- Se encuentra la entalpía y la entropía reales para la mezcla gaseosa con su composición, presión y temperatura de entrada.
- 2.- La entropía de la mezcla es mantenida constante en el curso de una expansión ideal a la presión seleccionada, mientras que la temperatura decrece.

Además, durante la expansión, la mezcla puede entrar en la región de dos fases por lo que será necesario conocer las cantidades de ambas fases utilizando datos de equilibrio líquido-vapor. El cálculo involucra un doble procedimiento de prueba y error para poder establecer las condiciones de descarga después de la expansión ideal. Primero se asume una temperatura de descarga. Esta temperatura y el valor especificado de presión de descarga fijan los valores de las constantes de equilibrio de los componentes. Se hace un cálculo de puntos de rocío para establecer si la mezcla ha entrado en la región de 2 fases. Si la mezcla consiste de líquido y vapor, se determina la cantidad de cada una de las fases.

Se procede a calcular la entropía de la mezcla y se compara con la entropía de la mezcla gaseosa original. Si estos dos valores no concuerdan, se supone una nueva temperatura de descarga y se repite el procedimiento hasta que se alcance la concordancia. Con este punto se evalúa la entalpía de la expansión ideal. Este doble procedimiento involucra el cálculo de las composiciones de ambas fases, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$(2.9) \quad X_i = \frac{N_i}{L + V K_i} ; \quad Y_i = K_i X_i \quad (2.10)$$

Para usar estas ecuaciones se asume un valor para V hasta que se cumpla con: $\sum X_i = 1$. (2.11)

Donde: X_i = Fracción mol, fase líquida para el componente i .

Y_i = Fracción mol, fase vapor para el componente i .

V = Fase vapor; L = Fase líquida

N_i = Número de moles para el componente i .

K_i = Constante de equilibrio para el componente i .

3.- Después de que se han encontrado las condiciones ideales de la expansión, se procede a evaluar el trabajo ideal y a aplicar la eficiencia del expansor para determinar el trabajo real. Por medio del trabajo real se determina la entalpía y la temperatura de la mezcla a las condiciones finales (reales).

Para establecer la temperatura final, se parte de que la mezcla deberá tener la entalpía final que se obtiene después de calcular el trabajo real a la presión especificada para la descarga. Otra vez los cálculos involucran un procedimiento doble de prueba y error.

Primero se supone una temperatura final y se lleva a cabo una serie de cálculos tipo flash para determinar las cantidades de vapor y líquido.

Después la entalpía de la mezcla resultante es calculada y es comparada con el valor predeterminado. Si las entalpías no son iguales se vuelve a asumir otra temperatura y se repite el procedimiento.

La operación del turboexpansor y del compresor es relativamente simple, requiriendo principalmente la observación de las condiciones del sistema de lubricación, del flujo de gas de sello y su presión, así como del sistema de igualación de presión a través del orificio de la rueda.

Hidratos o depositación de CO₂ pueden causar que se tape este orificio y que aumente la caída de presión hasta el punto que fallen las chumaceras de empuje.

En los siguientes capítulos se estudiarán los métodos para resolver el problema de los hidratos.

Las características que deben tener los turboexpansores son en orden decreciente de su valor económico:

- 1.- Chumaceras fuertes y confiables.
- 2.- Toberas variables para absorber cambios en capacidad con mínimo detrimento de la eficiencia.
- 3.- Alta eficiencia.
- 4.- Facilidad de mantenimiento y facilidad de obtener servicio y partes de repuesto.
- 5.- Instrumentación para protección y equipo auxiliar confiable.
- 6.- Un buen sistema de sello para conservar el gas y prevención de la entrada de lubricante en la corriente fría de proceso.

2.3.4 Fraccionamiento.

Es la fase final para obtener etano e hidrocarburos más pesados. En general, las plantas criogénicas cuentan con una torre desmetanizadora y en algunas ocasiones se cuenta con una desetanizadora. Algunos de los aspectos más importantes a considerar son:

Presión de Operación.-

Para minimizar requerimientos de potencia, la separación de mezclas metano-etano (+), se lleva a cabo de mejor manera para presiones del orden de 400 a 500 psia. Llevar el fraccionamiento a presiones mayores de 565 psia no es muy conveniente

debido al acercamiento a las condiciones críticas de los fluidos. A la presión crítica, la composición del líquido y del vapor son idénticas lo que hace que las constantes de equilibrio sean iguales a uno para cada componente, así que cuando la presión se acerque al valor crítico, la volatilidad relativa se acerca más a la unidad consecuentemente el número de platos y los requerimientos de reflujo se incrementan, de hecho la selección de la presión de la torre desmetanizadora, no debe hacerse arbitrariamente, deberá hacerse un estudio cuidadoso en el que se consideren las necesidades de recompresión, la recuperación y la posibilidad de tener reflujo externo.

Así por ejemplo, si el gas residual va a ser enviado a una red de distribución de combustible en la que no se requiere alta presión y no se va a tener reflujo externo, entonces es mejor operar la desmetanizadora a menores presiones.

Reflujo Externo.-

La recuperación de etano y propano puede ser incrementada adicionando equipo para crear un reflujo externo. El equipo adicional que se requiere es un condensador, un acumulador, una bomba y el reemplazamiento del expansor de una etapa por uno de dos etapas. El cambio en el expansor no siempre es necesario ya que se puede utilizar una válvula de expansión como lo muestra la fig. 2.14. En esta figura, se muestran diferentes arreglos utilizados para llevar la mezcla efluente del turboexpansor a la torre y tratar de evitar el arrastre de líquidos y llevar a cabo en una mejor forma la separación. La separación de las mezclas alimentadas a la desmetanizadora se ha llevado con éxito con platos del tipo válvula.

Las eficiencias totales son del orden de 50 a 70%.

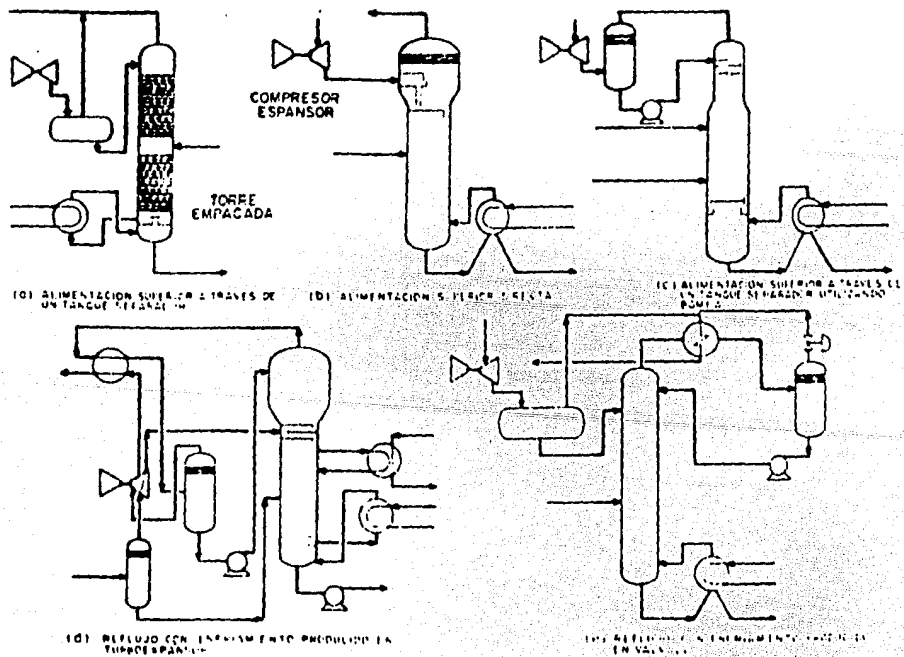


FIG. 2.14 ARREGLOS EN TORRES DESMETANIZADORAS.

El dimensionamiento de la torre es llevado a cabo considerando un factor de espuma de 0.9 y un factor de inundación de 0.82.

Se ha encontrado que el empleo de empaque es conveniente y ha constituido una práctica en el diseño de plantas industriales, porque evita el acarreo, da lugar a mejores separaciones y a torres de menores dimensiones que las de platos.

Rehervidor.-

Los tipos de rehervidores más usados son el de Caldereta y el de flujo en un paso. Los medios de calentamiento más comunes para los rehervidores son: gas de carga, gas residual caliente de los recompresores, etano de los domos de la desmetanizadora (si existe esta torre); y aunque no es muy recomendado, se ha utilizado vapor de agua saturado de baja presión, también se han utilizado rehervidores laterales.

El cálculo de la desmetanizadora y/o de la desmetanizadora se efectúa por el método iterativo de J.C. Wang y G.E. Henke. Este método emplea el algoritmo de la matriz tridiagonal para la solución de las ecuaciones linealizadas de balance de materia.

2.3.5 Sistema de refrigeración, compresores y accionadores.

La fig.2.15 muestra un sistema de refrigeración, el sistema consiste de un compresor y su accionador, condensador, acumulador de refrigerante, evaporador del primer nivel, economizador, evaporador del segundo nivel, tanque de succión y válvulas de expansión.

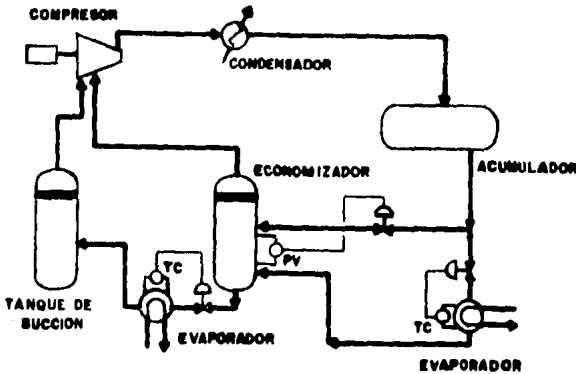


FIG. 2.15 SISTEMA DE REFRIGERACION.

La gran mayoría de las plantas criogénicas de recuperación de licuables entregan el gas residual a una presión igual o mayor que la presión que tiene el gas de carga a la planta. Esto es con el objeto de enviar gas residual al gasoducto, ya que de hecho la planta recuperadora no es más que un accidente en el camino del gas natural hacia su destino para ser usado como combustible. Es decir, la recuperación de licuables requiere un consumo de energía que se traduce en caída de presión del gas a través de la planta, por lo que es necesario reintegrar la presión a este gas. A esta operación se le llama recompresión del gas residual y generalmente es llevada a cabo mediante el uso de compresores centrífugos. La recompresión del gas residual se puede iniciar en el compresor acoplado al turboexpansor y terminaren el comunmente llamado compresor de gas residual. La presión final del gas dependerá de las condiciones de presión del gasoducto o del sistema de gas combustible a que se envíe el gas. Cuando el gas residual es enviado a una red de gas combustible de baja presión, no se requiere su recompresión y da lugar a un diseño más económico.

La selección de los accionadores de los compresores es entre turbinas de vapor, turbinas de gas, motores de combustión o motores eléctricos. Al escoger el tipo de accionador se tendrá que considerar con mucho cuidado la integración del balance de calor y energía de la planta completa. Por ejemplo, el seleccionar entre turbinas de gas y de vapor para un caso dado involucra entre otros: para la turbina de gas, influencia de las condiciones ambientales, necesidad de reductores de velocidad, aprovechamiento de los gases de combustión, etc., para la turbina de vapor, tipo de turbina (contrapresión, extracción, condensación), necesidad de vapor para proceso, consideraciones sobre calderas para producir el vapor, de sistemas de tratamiento de condensados, etc. Se deberán considerar todos los equipos auxiliares para llevar a cabo el monto de la inversión y los requerimientos de servicios auxiliares para determinar los costos operacionales.

2.4 PROBLEMAS ENCONTRADOS EN EL DISEÑO DE PROCESOS CRIOGENICOS.

El diseño de plantas criogénicas de recuperación de etano -- del tipo de turboexpansor se inició a principio de la década 1960-1970. Los principales problemas que han tenido que ser resueltos para poder hacer un buen diseño de estas plantas son los siguientes:

- 1.- Justificación de la planta desde un punto de vista económico.
- 2.- Formación de hielo o hidratos en las zonas de baja temperatura.
- 3.- La selección de un buen turboexpansor.
- 4.- Formación de depósitos de CO₂.

- 5.- Elección de materiales adecuados para soportar bajas -- temperaturas.
- 6.- Eliminación de incertidumbre en datos de equilibrio.

La justificación económica para construir una planta de recuperación de licuables primeramente se deriva, ya sea de un cuidadoso estudio para definir la conveniencia de vender el gas con un poder calorífico mayor o recuperar licuables para así vender estos y también vender el gas residual, aunque de menor poder calorífico, o por la decisión tomada a partir de una planeación de políticas de explotación y aprovechamiento de recursos. En cualquiera de los casos mencionados se hace necesaria la comparación económica con otros procesos de recuperación de licuables como son el de refrigeración y el de absorción refrigerada. El proceso a base de turboexpansor ha demostrado en muchas ocasiones ser el más conveniente.

La formación de hielo o hidratos es inhibida mediante la eliminación del agua y del CO₂ de la corriente del gas natural. El agua se elimina como ya se mencionó mediante un buen diseño del sistema de deshidratación.

El uso de algunos inhibidores de formación de hidratos como es el caso del metanol, en los puntos fríos elimina este problema, pero esto se tratará con mayor lujo de detalle en los capítulos posteriores de este trabajo.

Los problemas con los turboexpansores se han eliminado debido a que hoy en día se fabrican máquinas de alta confiabilidad, eficientes, simples y de un costo relativamente bajo.

Si el gas es altamente ácido, se deberá procesar primeramente en una planta de endulzamiento, en tal forma que el gas quede con menos de 0.1% en mol de CO₂.

Muchos de los materiales estructurales utilizados para temperaturas arriba de 0°F pueden convertirse en materiales frágiles cuando están sometidos a bajas temperaturas.

La siguiente lista da el tipo de material que deberá ser usado en el diseño de plantas criogénicas:

Temperatura $^{\circ}\text{F}$	Material
750 a -20	Acero al carbón
-21 a -30	Acero al carbón Charpy
-31 a -75	Aleación conteniendo 2.25% de níquel
-76 a -150	Aleación conteniendo 3.5% de níquel

Nuevos estudios experimentales para determinar el comportamiento de los hidrocarburos ligeros a bajas temperaturas y el desarrollo de ecuaciones de estado y métodos para predecir propiedades termodinámicas y físicas en la región criogénica han hecho que el diseño de estas plantas, sea bastante confiable. Entre estas podemos mencionar la ecuación generalizada de Starling y Han, recientemente desarrollada, es adecuada para predecir densidades, entropías, entalpías y constantes de equilibrio de mezclas de hidrocarburos ligeros en la región criogénica.

Predice las propiedades con bastante exactitud, por ejemplo para una mezcla 94.8% mol CH_4 y 5.2% mol C_3H_8 en el intervalo de temperatura de -250 a 300°F y de presión de 250 a 2500 psia, entropías son predichas con solo una incertidumbre de $4.2 \cdot 10^{-3}$ BTU/lb $^{\circ}\text{R}$; entalpías para metano-etano difieren entre 2 y 4 BTU/lb de los datos experimentales.

2.5 REQUERIMIENTOS DE PROCESO Y VARIABLES DE DISEÑO

Desde un punto de vista general se puede decir que el diseño de una planta de recuperación de etano es función de: la capacidad de la planta, presión, temperatura y composición del gas de carga, recuperación de licuables y presión de entrega del gas residual. Los requerimientos de proceso del cliente asentados en las bases de diseño fijan las variables mencionadas.

Una vez establecidas las variables de diseño, el ingeniero en turno trabajará en una serie de alternativas para seleccionar el diagrama de flujo óptimo.

Los intervalos de variación más comunes de estas variables de diseño son los siguientes:

Capacidad de la planta:	5 a 1500 MMPCSD.
Presión del Gas de Carga:	150 a 1500 psig.
Temperatura del Gas de Carga:	60 a 130 °F

Composición del Gas de Carga:

Componentes	% en Volumen
Helio	0 - 2
Nitrógeno	0 - 16
Oxígeno	0 - 0.4
Metano	60 - 99
Etano	1 - 20
Propano	0.5 - 6.5
Butano (+)	0 - 4.5
CO ₂	0 - 5
H ₂ S	0 - 5
H ₂ O	0 - Saturada

En la Tabla 2.6, se muestran las composiciones típicas del gas de carga para plantas de recuperación de etano, así como para los productos correspondientes.

Diagramas de Flujo de Proceso.-

Los diagramas de flujo de proceso para cualquier planta crio-

génica son similares en esencia. Sin embargo, puede haber variaciones en equipo o en secciones de la planta debido a los requerimientos específicos del cliente asentados en las bases de diseño. Estos requerimientos son los que hacen que difieran los diagramas de flujo de una planta con los de otras plantas.

Las principales diferencias entre diagramas de flujo para diseños de diferentes plantas pueden estar en cualquiera de las secciones de la planta; deshidratación, enfriamiento, expansión, fraccionamiento y recompresión de gas residual.

En algunas ocasiones inclusive es necesaria la adición de alguna otra sección, como podría ser el agotamiento de líquidos contenidos en el gas de carga, o la interrelación con otras plantas. Entre algunas de las situaciones que influyen la selección de un esquema de procesamiento determinado tenemos las siguientes: necesidad de comprimir el gas de carga, preenfriamiento de la carga, requerimientos de recompresión del gas residual, carga a la planta en forma de mezcla a dos fases requiriendo una sección de estabilización de la parte líquida, baja recuperación de etano que significaría no tener refrigeración auxiliar, alta recuperación de etano en la torre desmetanizadora mediante la utilización de reflujo, maximización del uso de aire como medio de enfriamiento utilización de dos turboexpansores en el tren de enfriamiento, etc.

TABLA 2.2 ANALISIS DE ALUMINA ACTIVADA

Componente	Composición
Alumina (Al_2O_3)	92.00 %
Pérdida de agua (H_2O)	6.50 %
Oxido de sodio (Na_2O)	0.90 %
Oxido férrico (Fe_2O_3)	0.08 %

TABLA 2.3 COMPOSICION DE LA BAUXITA ACTIVADA

Componente	Composición
Al_2O_3	70-75 %
Fe_2O_3	3- 4 %
SiO_2	11-12 %
TiO_2	3- 4 %
Volátiles (agua)	4- 6 %

TABLA 2.4 TIPOS BASICOS DE TAMICES MOLECULARES DE LA UNION
CARBIDE CORP.

TIPO BASICO	DIAMETRO DE PORO NOMI-- NAL °A	DENSIDAD GLOBAL DEL GRANULO lb/cu ft	CAPACIDAD H2O (%/peso) *	MOLECULAS ADSOR- BIDAS T	MOLECULAS EXCLUIDAS	APLICACIONES COMUNES
3A	3	47	20	H2O NH3	Etano y mayores	Deshidratación de hidrocarburos insaturados.
4A	4	45	22	H2S, CO2 SO2, C2H4 C3H6	Propano y mayores	Disecante en sistemas de refrigeración. Disecante de hidrocarburos saturados
5A	5	43	21.5	n-C4H9OH	Anillos compuestos de 4 carbonos y mayores	Separa las n-parafinas de hidrocarburos ramificados y ciclicos.
10X	8	36	28	Isoparafinas y olefinas	Di-n-butilamina	Separa los hidrocarburos aromáticos.
13X	10	38	28.5	Di-n-propilamina	(C4F9)3 N y mayores	Coadsorción de H2O, H2S y CO2.

* Lbs H2O/100lbs de adsorbente activado a una presión parcial de 0.34 psia y 77°F.

T Cada tipo adsorbe los compuestos listados más los que le preceden.

TABLA 2.5 POSICION DE LAS VALVULAS PARA EL SISTEMA DE DESHIDRACION TÍPICO, MOSTRADO EN LA FIGURA (2.7), DURANTE LOS CICLOS DE OPERACION.

VALVULA No.	LECHO No. 1 EN SERVICIO DE DESHIDRACION		LECHO No. 2 EN SERVICIO DE DESHIDRACION	
	LECHO No. 2		LECHO No. 1	
	REGENERACION	ENFRIAMIENTO	REGENERACION	ENFRIAMIENTO
1	0	0	C	C
2	C	C	0	C
3	C	C	C	0
4	0	0	C	C
5	C	C	C	0
6	C	C	0	C
7	C	C	0	0
8	0	C	C	C
9	C	0	C	C
10	C	C	0	0
11	C	0	C	C
12	0	C	C	C

*C = Cerrado, 0 = Abierto

TABLA 2.6 CARACTERISTICAS DEL GAS DE CARGA Y PRODUCTOS PARA 2 PLANTAS DE RECUPERACION DE ETANO.

PLANTA	CACTUS, CHIS.				PAJARITOS, VER.			
COMPONENTES	CARGA	ETANO +	GAS RESIDUAL ALTA PRESION	GAS RESIDUAL BAJA PRESION	CARGA	ETANO +	GAS RESIDUAL ALTA PRESION	GAS RESIDUAL ALTA PRESION
	% MOL				% MOL			
N2	--	--	--	--	0.07	--	0.07	0.07
C1	76.56	0.11	97.11	97.65	92.80	--	98.84	98.84
CO2	0.15	0.33	00.08	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10
C2	13.96	56.81	2.76	2.22	5.50	75.18	0.97	0.97
C3	5.78	26.48	0.04	0.03	1.50	24.28	0.02	0.02
iC4	0.81	3.73	0.01	--	0.02	0.33	--	--
nC4	1.59	7.22	--	--	0.01	0.16	--	--
iC5	0.33	1.53	--	--	--	--	--	--
nC5	0.35	1.61	--	--	--	--	--	--
C6 (+)	0.47	2.15	--	--	--	--	--	--
Presión (lb/in ²)	960	350	1100	120	880	465	320	220
Temperatura °F	110	81	104	96	100	38	136	90
MMPCSD *	500	107	341	52	191	11	156	24
GPM		1910				192		
% Recuperación								
Etano		87				78.72		
Propano		98				93.22		

* a 68°F y 14.22 lb/in²

CAPITULO III

METODOS DE PREDICCION DE LAS CONDICIONES DE FORMACION DE LOS HIDRATOS

METODOS DE PREDICCIÓN DE LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS.

Teniendo en mente que el evitar la formación del hidrato a través de la manipulación adecuada de las variables, temperatura y presión, tendrá como consecuencia una mayor eficiencia de la planta criogénica, se fijó en este capítulo, el conocer las condiciones de presión y temperatura a las cuales el hidrato comienza a formarse.

Existen hoy en día, dos diferentes clases de métodos predictivos, los cuales a continuación se describen:

3.1 METODOS EMPIRICOS

Katz y sus colaboradores fueron los pioneros en la predicción cuantitativa de las condiciones de formación de los hidratos, ellos desarrollaron las principales correlaciones empíricas que se emplean en la industria del gas natural.

En 1941, Katz y sus colaboradores utilizaron la densidad relativa del gas como un parámetro de correlación entre la presión de disociación del hidrato y la temperatura. Estas correlaciones se representan en forma gráfica (fig. 3.1-3.6) y se utilizan para estimar las condiciones a las cuales se formarán los hidratos.

En el caso de la fig. 3.1, se muestra la presión a la cual se formará el hidrato, conociendo la temperatura y la densidad relativa del gas. En el caso de las figs. 3.2 a 3.6 se observa la expansión a la cual puede someterse el gas natural sin formación de hidratos, dependiendo de su densidad

FIG. 3.1 CURVAS DE PRESION TEMPERATURA PARA PREDECIR LA FORMACION DE HIDRATOS

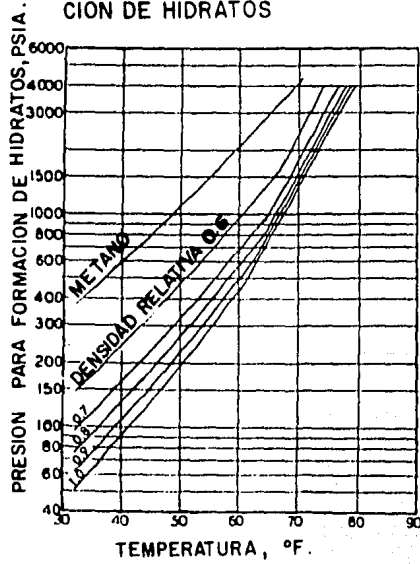


FIG. 3.2 EXPANSION PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON DENSIDAD RELATIVA DE 0.6, SIN FORMACION DE HIDRATOS.

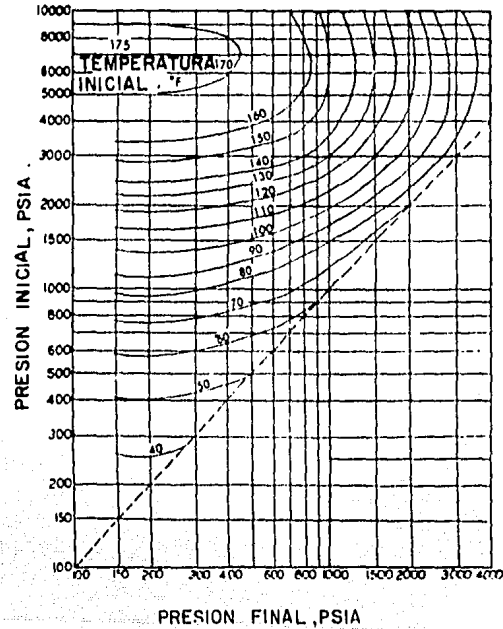


FIG. 3.3 EXPANSION PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON DENSIDAD RELATIVA DE 0.7, SIN FORMACION DE HIDRATOS.

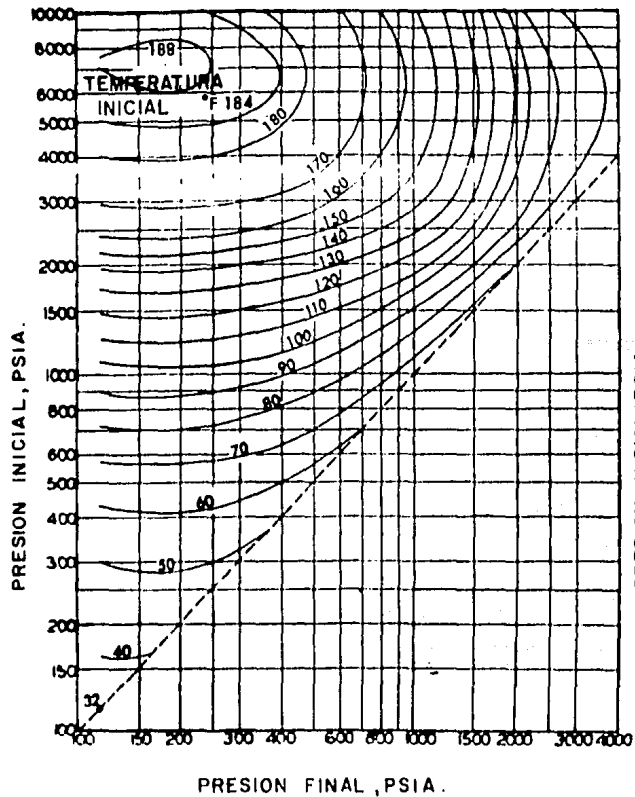


FIG. 3.4 EXPANSION PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON DENSIDAD RELATIVA DE 0.8, SIN FORMACION DE HIDRATOS.

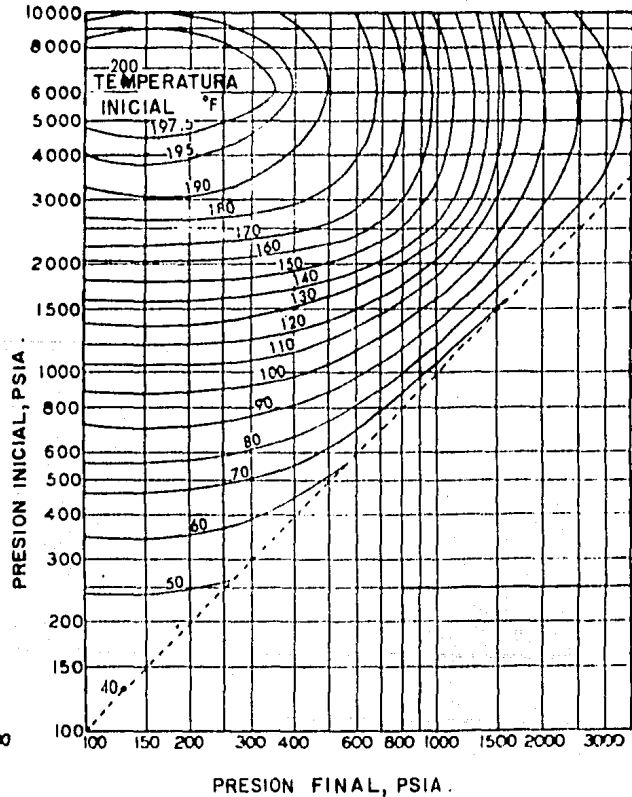


FIG. 3.5 EXPANSION PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON DENSIDAD RELATIVA DE 0.9, SIN FORMACION DE HIDRATOS.

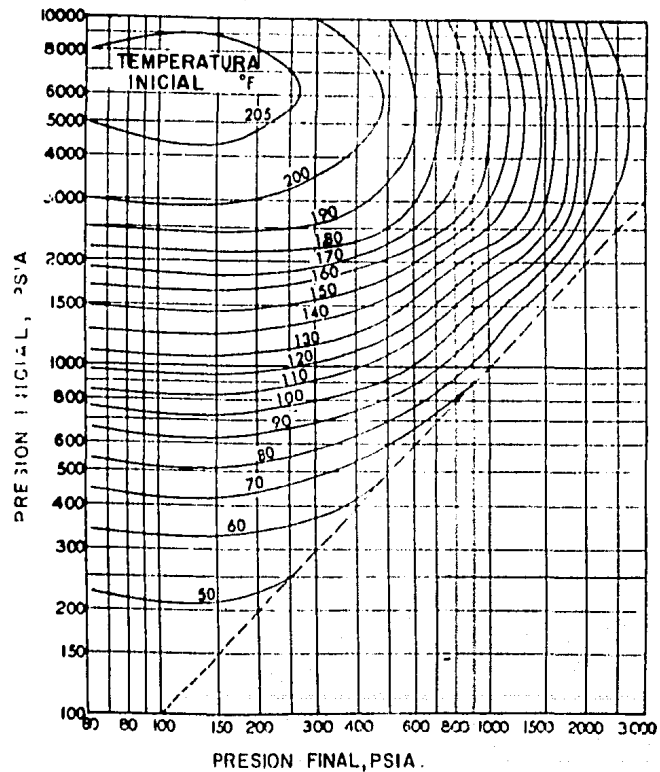
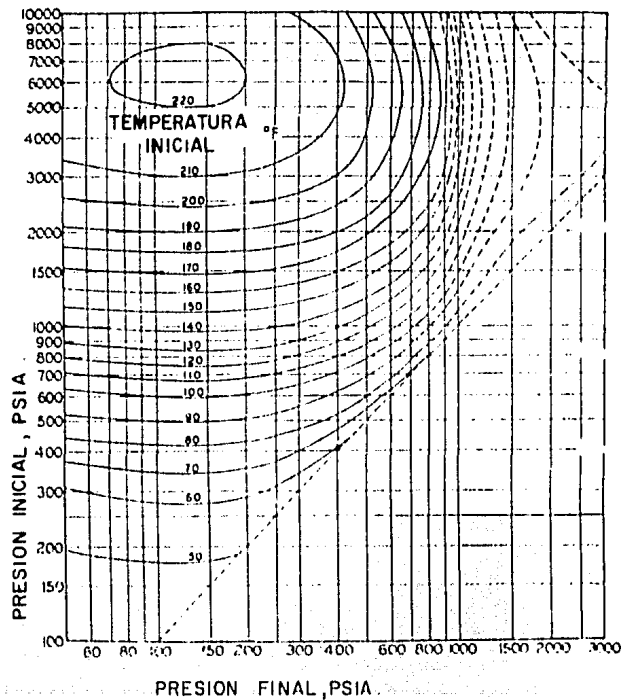


FIG. 3.6 EXPANSION PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON DENSIDAD RELATIVA DE 1.0, SIN FORMACION DE HIDRATOS.



relativa y de su temperatura.

Para explicar el uso de la fig. 3.1 y de la fig. 3.2 se dan los siguientes ejemplos:

COMPUESTO	% MOL EN EL GAS	PESO MOLECULAR	PESO MOLECULAR PROMEDIO DEL GAS
C1	0.784	16.043	12.58
C2	0.060	30.070	1.80
C3	0.036	44.097	1.59
iC4	0.005	58.124	0.29
nC4	0.019	58.124	1.10
N2	0.094	28.013	2.63
CO2	0.002	44.010	0.09
	<u>1.000</u>		<u>20.08</u>

Peso molecular promedio del gas = 20.08

$$\text{SpGr} = \frac{\text{Peso molecular promedio del gas}}{\text{Peso molecular promedio del aire}} = \frac{20.08}{28.996}$$

$$\text{Sp.Gr} = 0.693$$

Si el gas tiene una temperatura de 50°F, cual sería la presión arriba de la cual se formarán los hidratos?.

De la fig. 3.1 a 50°F.

P = 480 psia. Para un gas de 0.6 de gravedad específica.

P = 320 psia. Para un gas de 0.7 de gravedad específica.

Usando interpolación lineal.

$$P = 480 - (480-320) \left[\frac{(0.693 - 0.6)}{0.7 - 0.6} \right]$$

$P = 480 - 148 = 332$ psia, Para un gas de 0.693 SpGr.

Hasta que presión puede expandirse un gas que tiene una gravedad específica de 0.6, desde unas condiciones iniciales de 2000 psia y 100°F sin que se formen hidratos?.

De la fig. 3.2, encontramos la intersección de la línea de 2000 psia con la curva de 100°F y obtenemos en el eje de las abscisas la presión final, que es de 1050 psia.

Hasta que presión puede expandirse un gas que tiene una gravedad específica de 0.6, desde unas condiciones iniciales de 2000 psia y 140°F, sin que se formen hidratos?.

De la fig. 3.2, encontramos que la línea de 2000 psia no interseca con la curva de 140°F. Por lo tanto el gas puede -- ser expandido hasta la presión atmosférica sin formación de hidratos.

Una segunda y mejor correlación fue propuesta en el mismo -- año por Wilcox, Carson y Katz, para predecir las condiciones de formación de los hidratos utilizando las constantes de -- equilibrio sólido-vapor. Este método se basa en las condicio nes a las cuales los gases desprendidos durante la descompo sición de los hidratos de gas natural aumentan su densidad y por lo tanto se asemejan a soluciones sólidas.

Estas constantes de equilibrio vapor-liquido, determinadas - empíricamente se definen de la siguiente manera:

$$KV-S = \frac{Y}{X_s} \quad (3.1) \quad \text{Donde:}$$

Y = Fracción mol del hidrocarburo en el gas en base seca.

X_s = Fracción mol del hidrocarburo en el sólido en base seca.

Estas constantes de equilibrio vapor-sólido se muestran en - figs. 3.7 a 3.12 y solo existen para: metano, etano, propa- no, isobutano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico.

En su trabajo original Katz y sus colaboradores supusieron - que el valor de la constante K para el n-butano fuera igual que para el etano, pero en su trabajo posterior, mostraron -- que esto era incorrecto. La correlación de Trekell-Campbell muestra que el n-butano, casi no tiene efecto en las condi- ciones de formación de hidratos, el método de Trekell-Camp- bell se presentará a continuación.

Se considera en las gráficas que las constantes de equili- brio son función únicamente de la presión y de la temperatu- ra.

Las condiciones para la formación inicial del hidrato se ob- tienen cuando se satisface la siguiente ecuación:

$$\sum \frac{Y}{K_{V-S}} = X_s = 1.0 \quad (3.2)$$

Este es un cálculo análogo al cálculo del punto de rocío pa- ra mezclas de gases multi-componentes.

3.1.1 Método de Cálculo de Katz.

- 1.- Con la presión dada, se supone una temperatura.
- 2.- Con las condiciones del punto anterior, se obtienen - las constantes de equilibrio para cada uno de los com

FIG.3.7 CONSTANTE DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR PARA METANO.

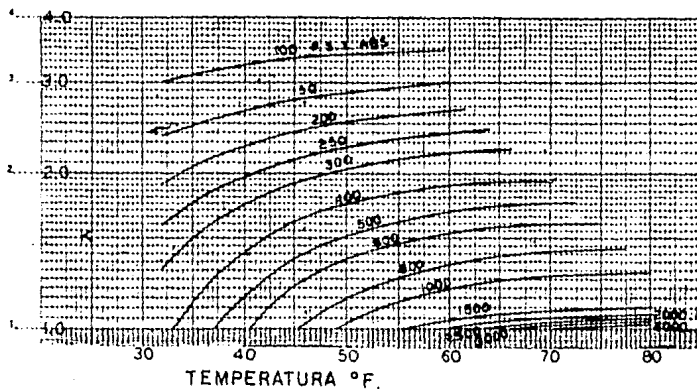
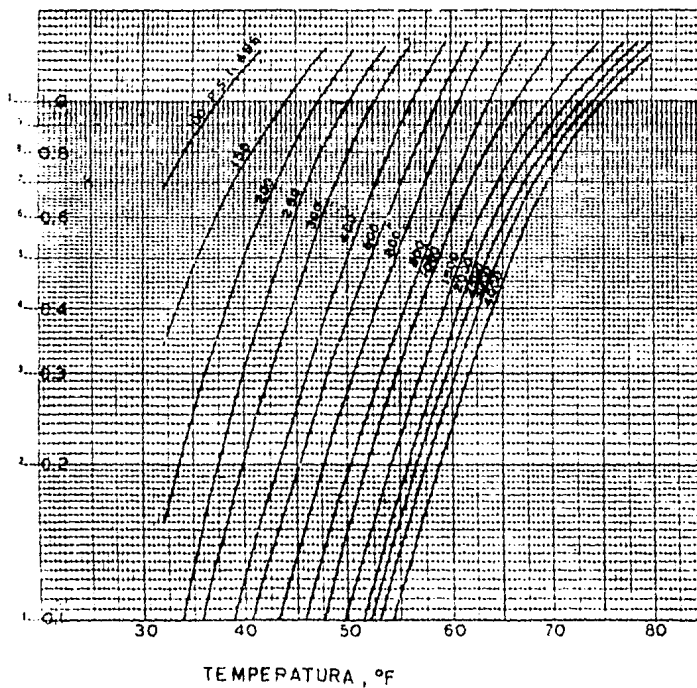


FIG.3.8 CONSTANTE DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR PARA ETANO.



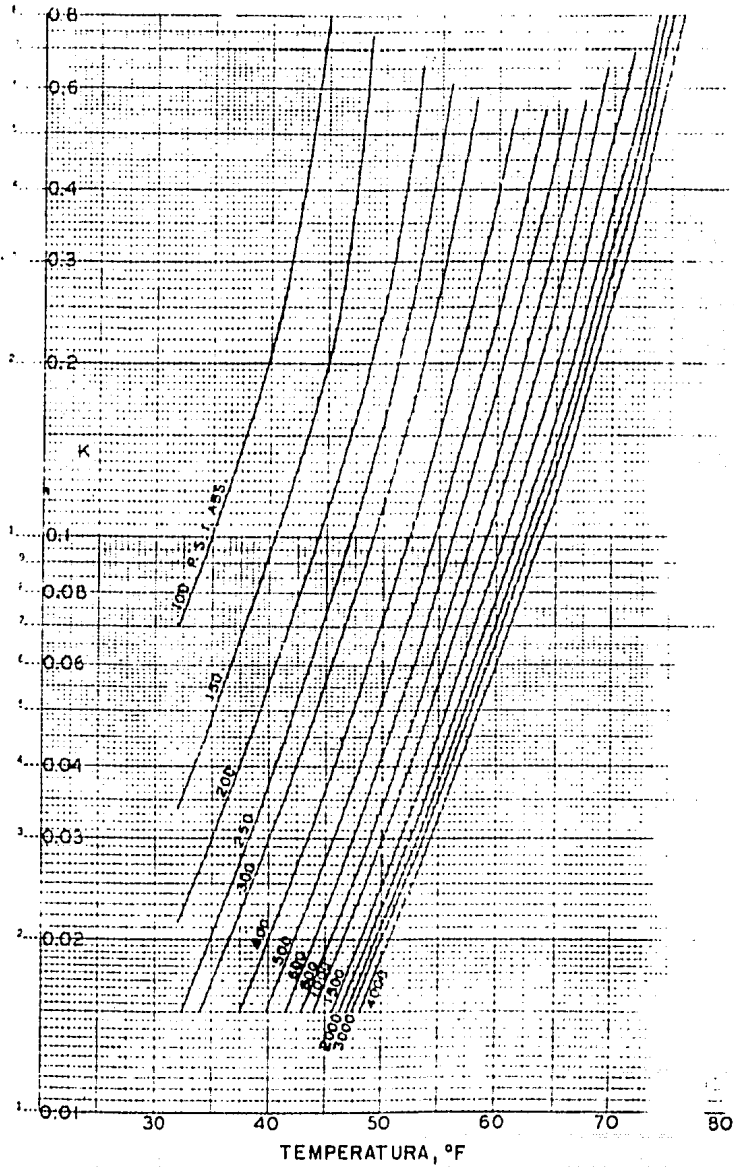


FIG. 3.9 CONSTANTE DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR PARA PROPANO.

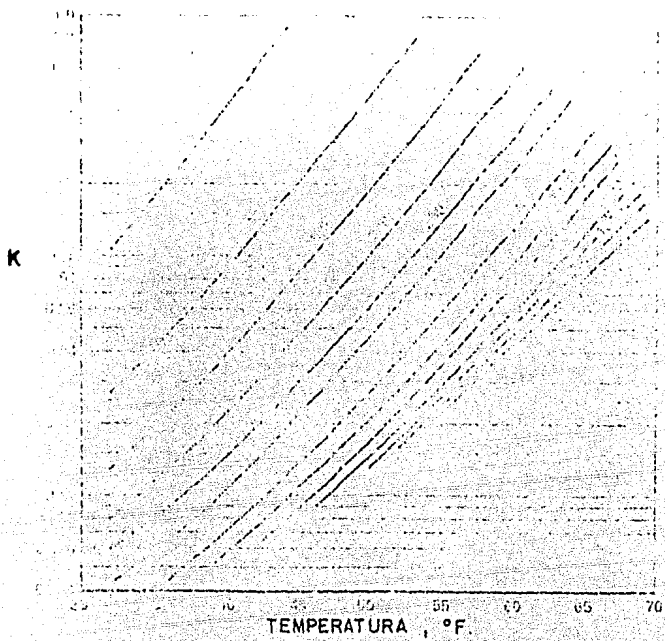


FIG. 3.10 CONSTANTE DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR PARA ISO-BUTANO.

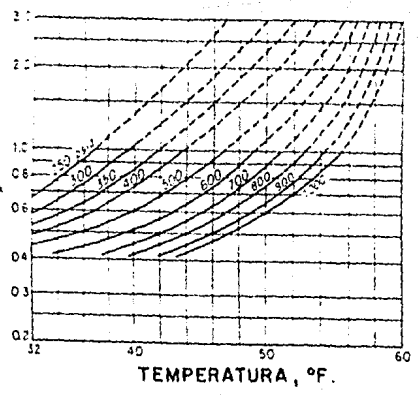


FIG. 3.11 CONSTANTE DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR PARA DIOXIDO CARBONO.

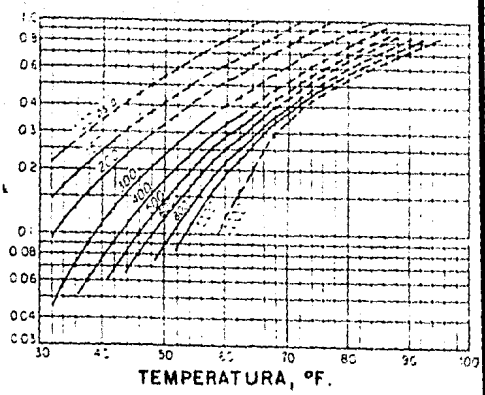


FIG. 3.12 CONSTANTE DE EQUILIBRIO VAPOR PARA ACIDO SULFIDRICO.

ponentes del gas natural, esto mediante las fig. 3.7 a 3.12.

Para nitrógeno e hidrocarburos más pesados que el butano, las constantes de equilibrio se toman como infinito debido a que sus moléculas son muy grandes para formar hidratos.

3.- De acuerdo a la definición de la constante de equilibrio calcular X_s para cada uno de los componentes del gas natural, esto mediante la ecuación (3.2).

4.- Si $\sum X_s = 1$ T (supuesta) = T (formación del hidrato)

5.- Si $\sum X_s \neq 1$ Regresar al punto 1.

Un caso importante para mencionarse aparte, es la presencia de H_2S en el gas, la cual no debe ignorarse en la determinación de las condiciones de formación del hidrato.

La constante de equilibrio para el H_2S fig. 3.12, es válida hasta concentraciones de 15-20% mol en el gas como máximo.

Para concentraciones que van del 20 al 30 % mol de H_2S no se ha comprobado su validez, y cuando las concentraciones del gas son mayores o igual a 30% mol, los hidratos se formarán a la misma temperatura que para el H_2S puro.

3.1.2 Método de Trekell y Campbell.

El método anterior es útil para encontrar la temperatura pero su exactitud disminuye a presiones arriba de 1000 psia.

En consecuencia, Trekell y Campbell desarrollaron curvas de adición simple para presiones de 1000 a 10000 psia, las cuales se muestran en las fig. 3.13 a 3.21, estas curvas usan metano puro como una condición de referencia.

El objetivo de este método es desarrollar una gráfica de la temperatura de formación del hidrato contra la presión del sistema a partir de la composición del gas.

Trekell y Campbell mostraron, por ejemplo, que el n-butano a presiones de 2000 psia incrementa el punto de formación del hidrato ligeramente y que a 3000 psia o más, no forma hidratos, esto se lo atribuyen a la deformación de la estructura de la red. Con esto último, se demuestra que el n-butano no es igual al etano a bajas concentraciones, como se había manejado en el trabajo original de Katz y sus colaboradores.

Método de Cálculo de Trekell y Campbell

- 1.- Usando la carta de predicción de 1000 psia (figura 3.13), determinar la temperatura de formación del hidrato sumando algebraicamente los desplazamientos de temperatura (ΔT). Utilizando el análisis de gas seco, sumar los valores de ΔT encontrados en las abscisas a la temperatura del hidrato de metano dada en la figura.

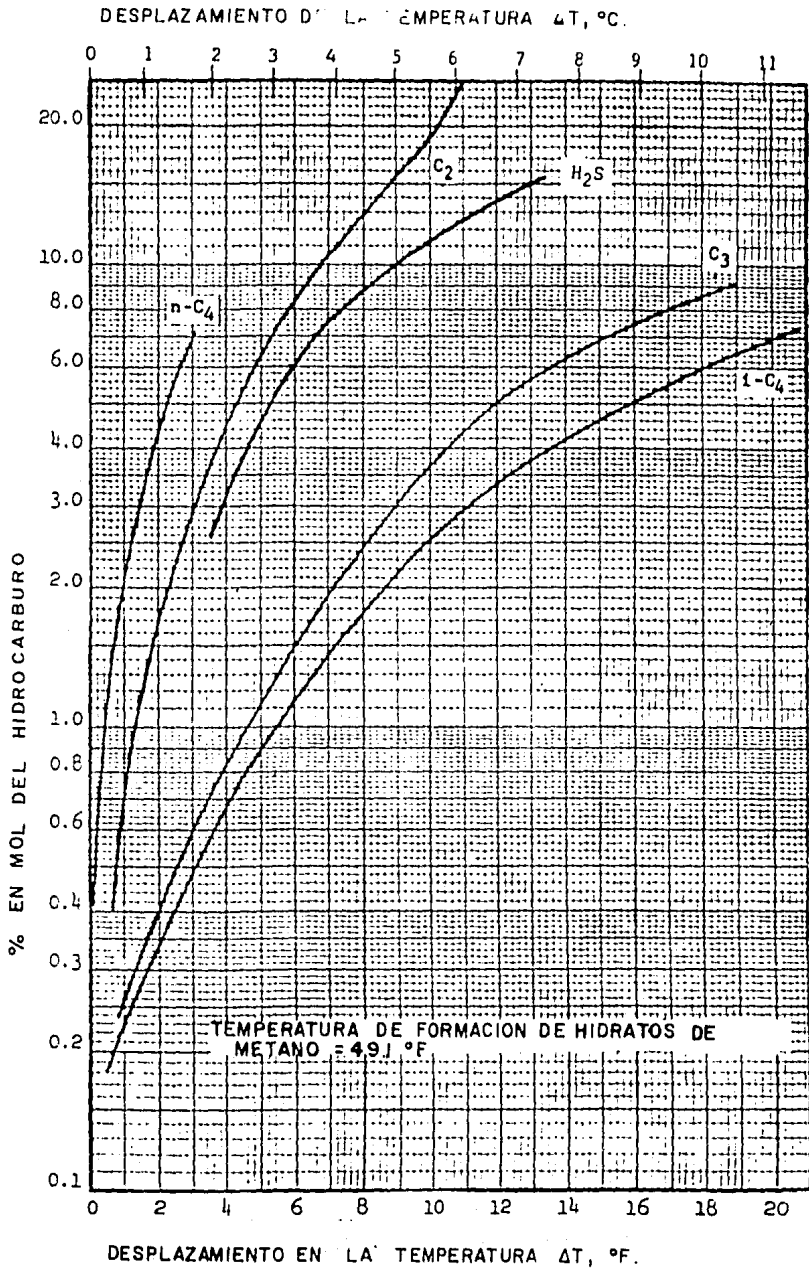


FIG. 3.13 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION HIDRATO DE METANO A 69 BARS [1000 PSIA]

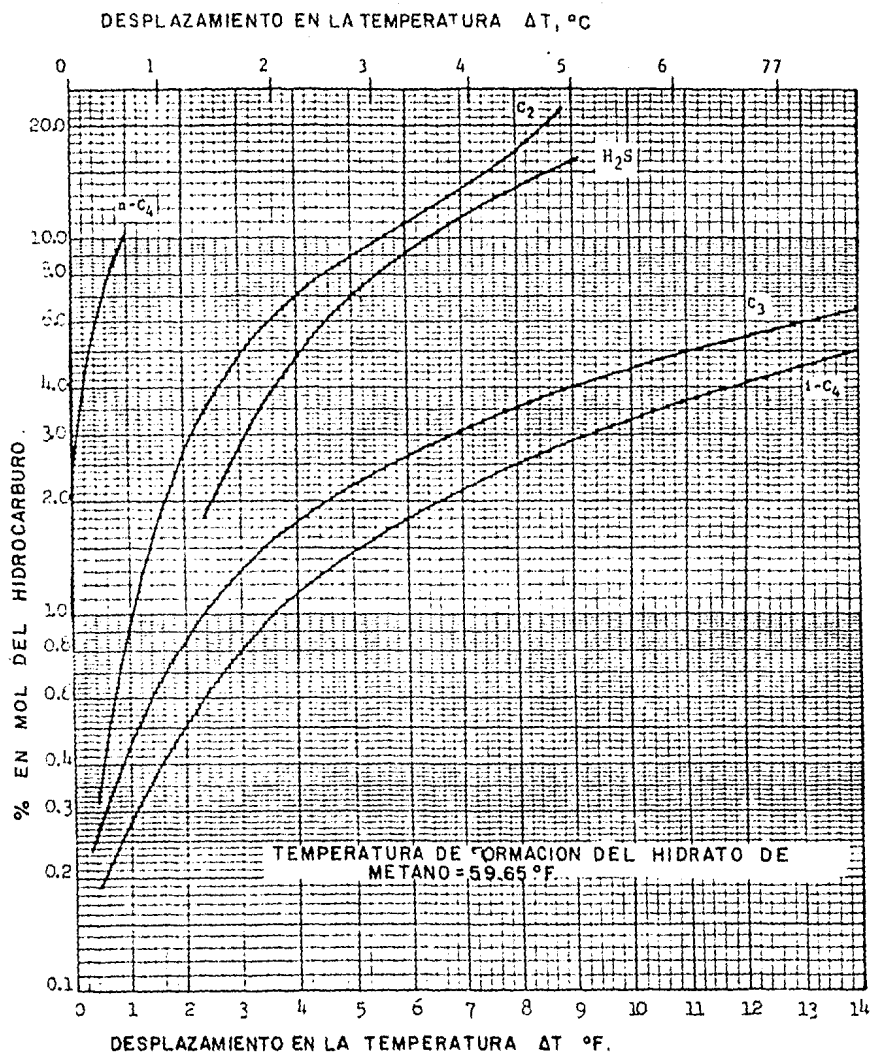


FIG.3.14
 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL
 HIDRATO A 138 BARS [2000 PSIA].

DESPLAZAMIENTO EN LA TEMPERATURA ΔT , °C.

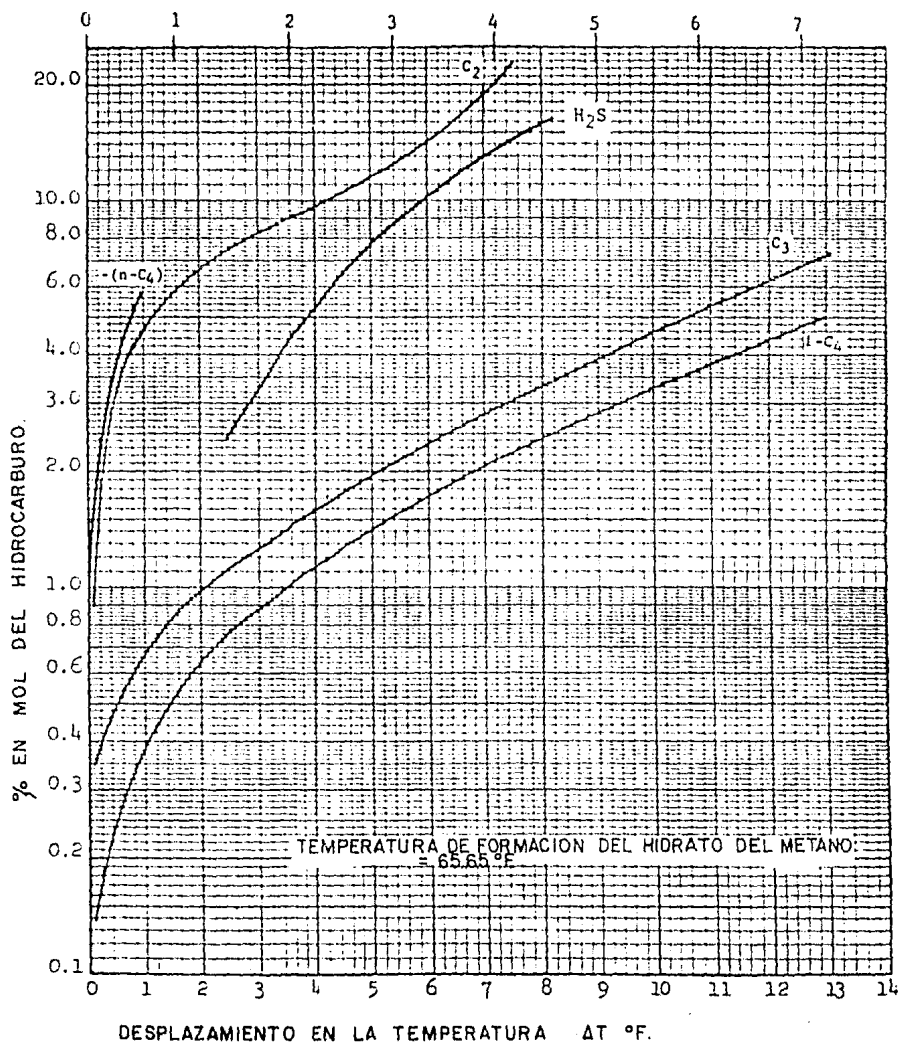


FIG. 3.15 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO A 207 BARS [3000 PSIA]

FIG 3.16 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO A 276 BARS [4000 PSIA].

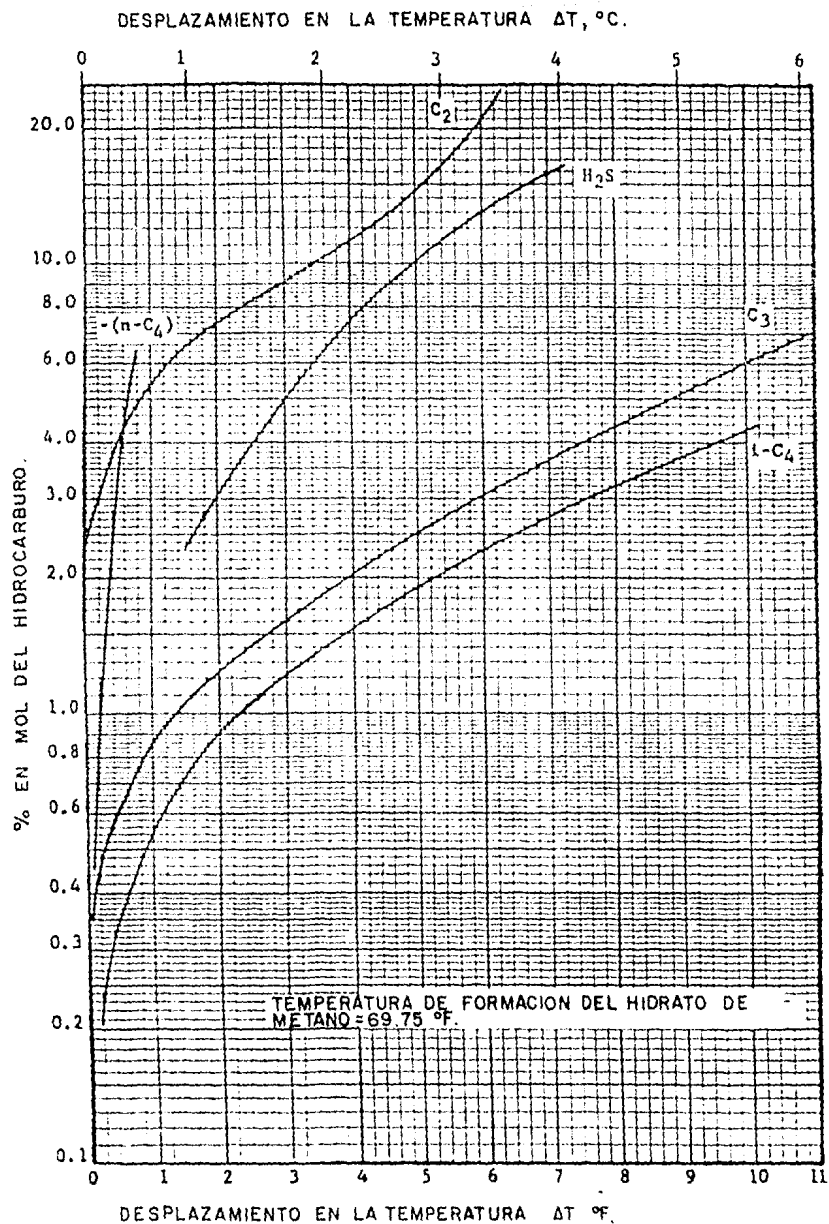


FIG. 3.17 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO A 345 BARS [5000 PSIA]

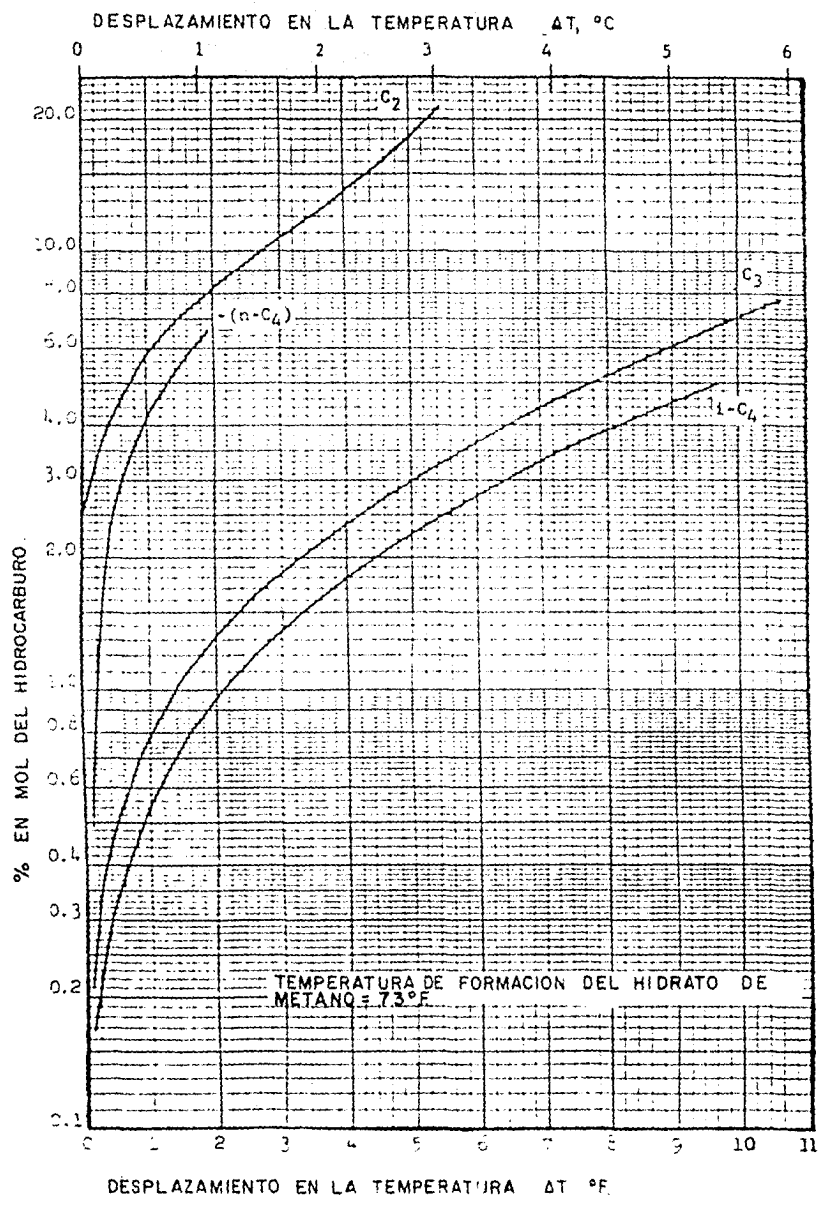
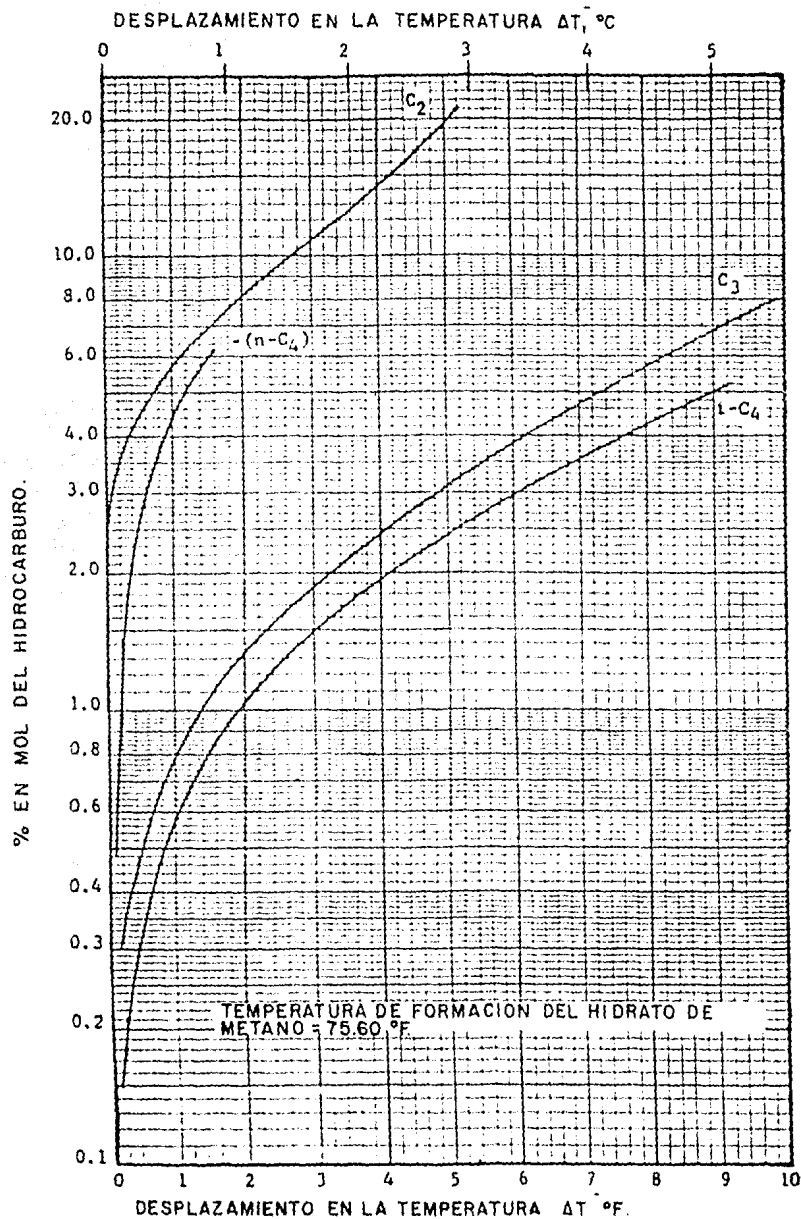


FIG 3.18 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO A 414 BARS [6000 PSIA].



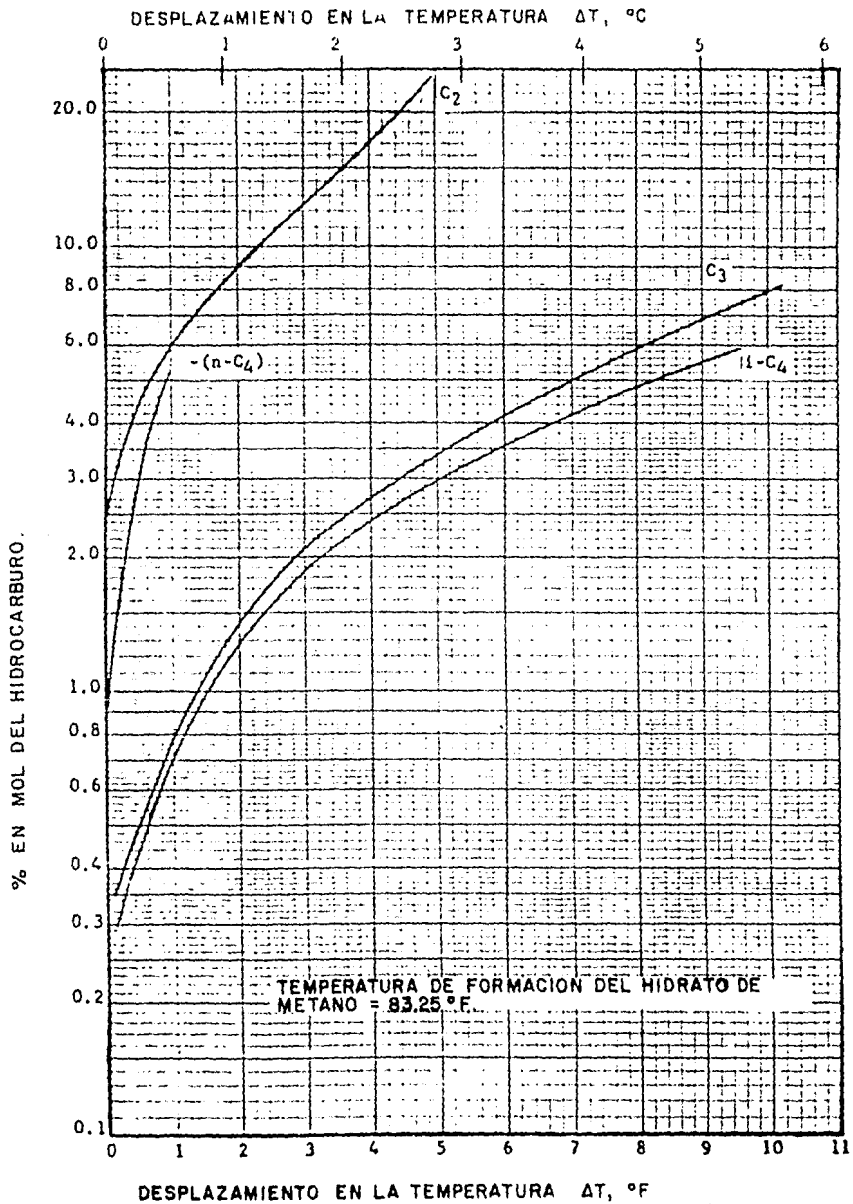


FIG. 3.19 GRAFICA PARA PREDECIR LA TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO A 690 BARS [10 000 PSIA].

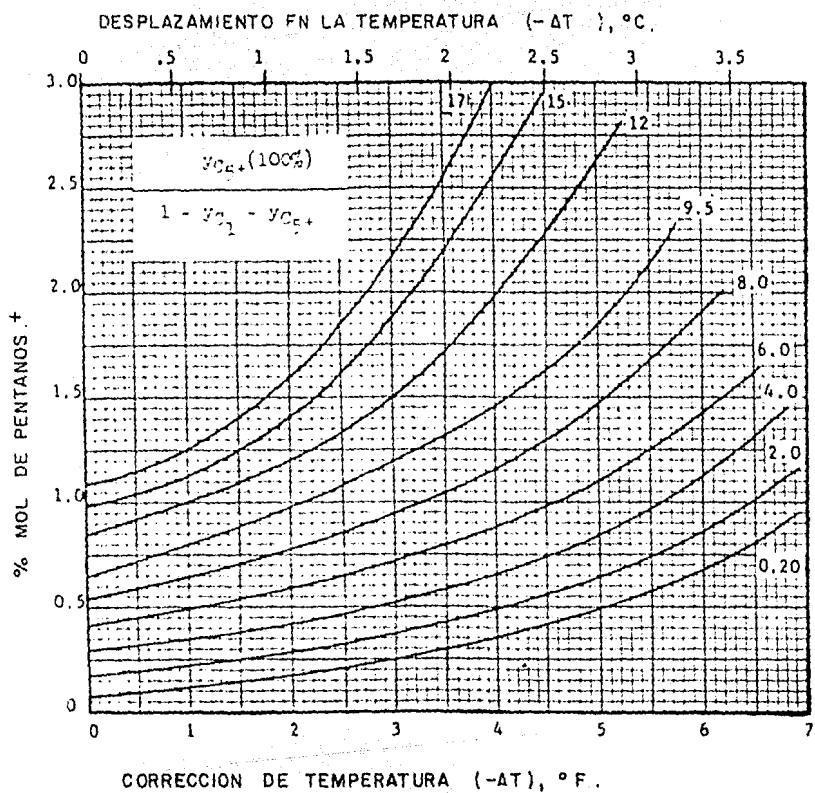


FIG. 3.20 CORRECCION PARA MOLECULAS NO FORMADORAS DE HIDRATO A 69 BARS [1000 PSIA].

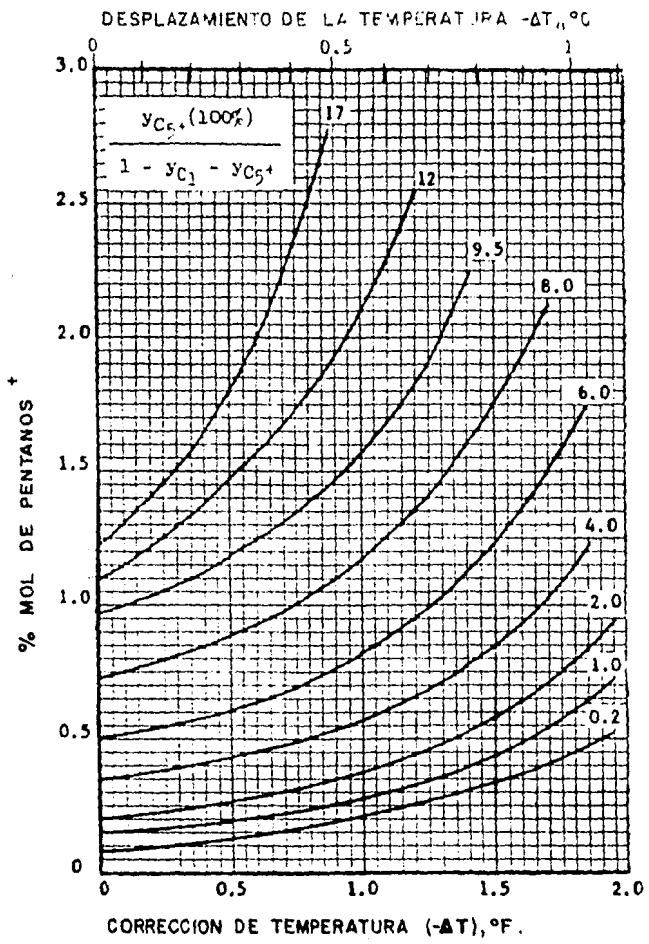


FIG.3.21 CORRECCION PARA MOLECULAS NO FORMADORAS DE HIDRATO PARA PRESIONES DE 138-689 BARS [2000-10000 PSIA].

- 2.- Corregir la temperatura anterior por el efecto del pentano e hidrocarburos más pesados, por medio de -- las fig. 3.20-3.21 , utilizando el % en mol del pentano e hidrocarburos más pesados y la ecuación siguiente para obtener el incremento ΔT .

$$\frac{(Y_{C_5+}) (100)}{1 - Y_{C_1} - Y_{C_5+}} \quad (3.3)$$

- 3.- Repetir los dos pasos anteriores para presiones mayores de 2000 psia hasta que se alcance la presión del punto de rocío del hidrocarburo o el límite superior de 10000 psia.
- 4.- Graficar la temperatura calculada contra la presión y ajustar una curva con los puntos obtenidos.

Este procedimiento muestra que el pentano e hidrocarburos más pesados tienen un efecto que se puede calcular en el hidrato, y el valor de "K" no es infinito.

Limitados datos experimentales muestran que el H₂S y el CO₂ elevan en menor proporción la temperatura de formación del hidrato para gases naturales conteniendo cantidades razonables de etano y propano, de lo que puede ser esperado en sus mezclas binarias con metano. En realidad la corrección por CO₂ es despreciable.

3.2 METODOS TEORICOS

Cabe aclarar que en este trabajo no se entrará a detalle en la obtención de las ecuaciones que componen los métodos teóricos, debido a lo extenso del tema, solo daremos una bre-

ve explicación de estas y se mostrará un diagrama de flujo simplificado para el cálculo de las condiciones de formación de hidrato para un gas natural.

La derivación de la teoría de solución sólida de los clatratos fue dada por Van der Waals y Platteeuw en 1959 (40). Basados en métodos de mecánica estadística y aplicados al modelo tridimensional de Langmuir para adsorción ideal localizada de moléculas esféricas en las cavidades del enrejado, ellos obtuvieron ecuaciones que permiten calcular diferentes propiedades termodinámicas de los hidratos en función de sus parámetros moleculares.

Entre las propiedades que se pueden calcular con el modelo obtenido por Van der Waals y Platteeuw, podemos mencionar las siguientes:

- a.- La presión de disociación del hidrato a diferentes temperaturas y para distintos gases naturales.
- b.- Las composiciones de las fases coexistentes en el equilibrio.

El modelo obtenido por Van der Waals y Platteeuw para determinar la formación de los hidratos fue establecido bajo las siguientes restricciones:

- I.- Cada cavidad del enrejado formado por las moléculas de agua contiene sólo una o ninguna molécula de gas.

- II.- Cada molécula de gas empujada dentro de una cavidad tiene la misma libertad de rotación que en la fase vapor.
- III.- No existen interacciones entre moléculas gas-gas, es decir, el soluto (gas formador de hidrato), solamente interacciona con las moléculas de agua más cercanas.
- IV.- La contribución de energía libre de las moléculas de agua es independiente de la forma de ocupación de las cavidades.
- V.- Una función potencial específica describe la interacción gas-agua.

La teoría general, esta desarrollada para un formador de enrejado denotado por W , el cual puede existir hidratado y vacío. Usando el potencial químico como una medida de la estabilidad del hidrato. Van der Waals y Platteeuw obtuvieron la siguiente expresión, la cual resume la relación existente entre la presión de equilibrio, la composición de la fase gaseosa y el potencial químico del solvente en el clatrato.

$$\Delta \mu_H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = -RT \sum_1^m \sum_m \ln(1 - \theta_{mj}) \quad (3.4)$$

Una fase hidrato es estable, cuando una determinada fracción de sus cavidades es ocupada por moléculas de gas. Esta estabilidad viene a causa de un potencial de interacción entre la molécula de gas y la molécula de agua. La fracción de cavidades de tipo m ocupada por el componente j esta dada por la teoría de Langmuir de adsorción localizada y se representa mediante la ecuación siguiente:

$$\Theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j}{(1 + \sum_i C_{mi} f_i)} \quad (3.5)$$

Para un sistema de dos componentes la ecuación 3.4, puede ser representada de la siguiente forma:

$$\Delta \mu_H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = RT \sum_1^m \ln (1 + C_{mj} \cdot f_j) \quad (3.6)$$

Para un sistema multicomponente el cambio en el potencial químico estará representado por:

$$\Delta \mu_H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = RT \sum_1^m \ln (1 + \sum_j C_{mj} \cdot f_j) \quad (3.7)$$

Donde:

f_j ; Fugacidad del componente j en la fase vapor.

C_{mj} ; Constante de Langmuir para la molécula j dentro de la cavidad m .

La constante de Langmuir toma en cuenta la interacción entre el gas formador de hidrato y el agua, y es una función de la temperatura solamente. Su valor para una especie dada es determinado por el potencial de celda, $W(r)$, la cual describe la interacción gas-agua.

$$C_{mi}(T) = \frac{4\pi}{RT} \int_0^\infty \exp \left[\frac{-W(r)}{K T} \right] r^2 dr \quad (3.8)$$

En la determinación cuantitativa de la constante de Langmuir, ecuación 3.8, el potencial de celda ha estado basado principalmente en dos diferentes modelos.

En 1959, Van Der Waals y Platteeuw (40), empleando la función 12-6 de Leonard Jones, modelaron la interacción gas-agua, y sus resultados de predicción fueron pobres. Posteriormente -- Mckoy y Sinanoglu (25) superaron la exactitud de la predicción de Van Der Waals y Platteeuw al emplear la función potencial de Kihara con núcleo esférico.

En 1966 Nagata y Kobayashi (26), ajustaron los parámetros de la función potencial de Kihara a datos experimentales y obtuvieron mejores resultados en la predicción de la presión de disociación del metano, del argón y del nitrógeno. Este trabajo fue extendido en 1972 para 15 diferentes gases por Parrish y Prausnitz (30).

Los resultados de los trabajos anteriores, han provisto diferentes expresiones para el potencial de celda y por lo tanto para la constante de Langmuir, por ahora es suficiente expresar esta constante como una función de la temperatura y de los parámetros de la función potencial.

$$C_{m,i} = C_{m,i} (T, \sigma, \epsilon, a) \quad (3.9)$$

Las aportaciones más importantes que se han hecho al modelo teórico de Van Der Waals y Platteeuw son dos, y se describen a continuación:

- a) En 1972 Parrish y Prausnitz (30) desarrollaron una expresión para la constante de Langmuir, la cual solo es función de la temperatura y proviene de la mecánica estadística y de la línea de equilibrio de tres fa

ses determinada experimentalmente, la expresión es la siguiente:

$$C_{m,i}(T) = \frac{A_{m,i}}{T} \exp\left(\frac{B_{m,i}}{T}\right) \quad (3.10)$$

Donde:

$A_{m,i}$ y $B_{m,i}$ son constantes ajustadas.

La ecuación 3.10, llega a tener desviaciones máximas del orden de 0.2% con respecto a la ecuación teórica 3.8, en el intervalo de temperatura de -13 a 27°C.

Parrish y Prausnitz, también obtuvieron el valor de estas constantes para 15 diferentes gases entre los cuales están los constituyentes del gas natural. En la Tabla (3.1) se muestran dichos valores.

- b) En 1976 Ng y Robinson (27), propusieron una modificación al modelo de Van Der Waals y Platteeuw, esta modificación consiste en la introducción de una constante de proporcionalidad, la cual es función de la composición del componente formador de hidrato más volátil y de un parámetro de interacción binaria. La expresión de la constante de proporcionalidad propuesta es;

$$K = \prod_j (1 + 3(\alpha_j - 1)Y_j^2 - 2(\alpha_j - 1)Y_j^3) \quad (3.11)$$

Mientras que el cambio de potencial para el agua será expresado por:

$$\Delta\mu_H = KTR \left[\sum_{i=1}^m \sqrt{m} \ln \left(1 + \sum_{j=1}^j C_{mj} \cdot f_j \right) \right] \quad (3.12)$$

Ng y Robinson determinaron los valores de este parámetro de interacción para diez pares binarios, los cuales se muestran en la Tabla (3.2).

La modificación de Ng y Robinson, ha permitido mejorar las predicciones de formación de los hidratos del gas natural. - Con el modelo original de Van Der Waals y Platteeuw, Parrish y Prausnitz, se hacen buenas predicciones solo para sistemas muy sencillos, tales como un gas formador de hidrato y agua, en cambio para sistemas más complejos, con dos o más moléculas formadoras y no formadoras de hidratos, sus resultados - no siempre son aceptables y tienden a dar valores de predicción más altos que los experimentales.

Las ecuaciones 3.7 y 3.9 o sus modificaciones nos permiten - evaluar el cambio de potencial químico del agua entre el enrejado de agua vacío y lleno de gas ($\Delta\mu_H$), pero no proporcionan directamente las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forma el hidrato. Con el objeto de conocer - el valor de dichas variables, se han ajustado los datos obtenidos experimentalmente a la teoría de solución sólida, el - tratamiento es esencialmente termodinámico y se describe a - continuación.

En el equilibrio, el potencial químico del agua tiene el mismo valor en todas las fases coexistentes, es decir:

Si el hielo esta presente:

$$\mu_{wH} = \mu_w^\alpha \quad (3.13)$$

Si esta presente agua líquida:

$$\mu_{wH} = \mu_w^L \quad (3.14)$$

Por lo tanto:

$$\Delta\mu_H = \mu_w^\beta - \mu_{wH} = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha = \Delta\mu^\alpha \quad (3.15)$$

$$\Delta\mu_H = \mu_w^\beta - \mu_{wH} = \mu_w^\beta - \mu_w^L = \Delta\mu^L \quad (3.16)$$

Esto significa que el cambio de potencial químico del agua - con la temperatura y la presión es el mismo para las fases - que coexisten a lo largo de la línea de equilibrio.

El valor numérico de $\Delta\mu_H$ de la ecuación 3.15 o 3.16 puede ser calculado mediante la ecuación 3.7 o la ecuación 3.12.

Pero el valor de $\Delta\mu^\alpha$ o $\Delta\mu^L$ se calcula mediante la ecuación 3.29 o 3.30 según el caso. Estas últimas ecuaciones se obtienen al considerar que el potencial químico del agua en equilibrio con el hidrato, puede ser estimado a partir de una relación de solución ideal, es decir:

$$\mu_w^L = (\mu_w^L)^0 + RT \ln(x_w) \quad (3.17)$$

En donde:

$$(\mu_w^L)^0 = f(T, P) \quad (3.18)$$

Al sustituir la ecuación 3.17 en 3.16 obtenemos:

$$\Delta\mu_L = \mu^B - (\mu_w^L)^0 - RT \ln(x_w) \quad (3.19)$$

Pero:

$$\Delta\mu_L^0 = \mu^B - (\mu_w^L)^0 = f(T, P) \quad (3.20)$$

Por tanto:

$$\Delta\mu_L = \Delta\mu_L^0 - RT \ln(x_w) \quad (3.21)$$

La funcionalidad de la ecuación 3.20 tiene la siguiente forma:

$$\Delta\mu_L^0 = \frac{\Delta\mu_w^x(T_0, P_0)}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta V_w^x}{RT} \left[\frac{dP}{dT} \right] dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^x}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^x}{RT} dP \quad (3.22)$$

Donde:

Si el hielo esta presente:

$$\Delta V_w^x = \Delta V_w^\alpha \quad (3.23)$$

$$\Delta h_w^x = \Delta h_w^\alpha \quad (3.24)$$

$$\Delta \mu_w^x = \Delta \mu_w^\alpha \quad (3.25)$$

Si esta presente agua líquida:

$$\Delta V_w^x = \Delta V_w^\alpha + \Delta V_w^f \quad (3.26)$$

$$\Delta h_w^x = \Delta h_w^\alpha + \Delta h_w^f \quad (3.27)$$

$$\Delta \mu_w^x = \Delta \mu_w^L \quad (3.28)$$

Siendo:

ΔV_w^α , Δh_w^α Diferencia molar en volumen y entalpia respectivamente entre el enrejado vacío y el hielo.

ΔV_w^f , Δh_w^f Diferencia molar en volumen y entalpia respectivamente entre el hielo y el agua líquida.

Sustituyendo las ecuaciones de 3.22 a 3.28 se obtiene lo siguiente:

Si el hielo coexiste con el hidrato:

$$\frac{\Delta \mu_w^x(T,P)}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^x(T_0,0)}{RT_0} + \int_0^P \frac{\Delta V_w^\alpha}{RT_0} dP + \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^\alpha}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta V_w^\alpha}{RT} \left[\frac{dP}{dT} \right] dT + \int_{P_0}^P \frac{(\Delta V_w^\alpha)}{RT} dP \quad (3.29)$$

Si coexiste agua líquida con el hidrato:

$$\frac{\Delta \mu_L(T,P)}{RT} = \frac{\Delta \mu_L(T_0,0)}{RT_0} + \int_0^{P_0} \frac{\Delta V_w^\alpha}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta h_w^\alpha + \Delta h^{fw})}{RT^2} dT +$$

$$+ \int_{T_0}^T \frac{(\Delta V_w^\alpha + \Delta V^{fw})}{RT} \left[\frac{dP}{dT} \right] dT + \int_{P_r}^P \frac{(\Delta V_w^\alpha + \Delta V^{fw})}{RT} dP - RT \ln(x_w) \quad (3.30)$$

El primer término de la derecha de las ecuaciones 3.29 y 3.30 es una diferencia de potencial químico entre el hidrato vacío y el agua, determinado experimentalmente, tomando un hidrato de un gas como referencia a una temperatura de 0°C y una presión absoluta de cero.

El segundo término corrige el potencial químico del agua pura desde presión cero a la presión de disociación del hidrato de referencia.

El tercero y cuarto términos corrigen el potencial químico por cambios en la temperatura y presión a lo largo de la curva del hidrato de referencia.

El quinto término de ambas ecuaciones corrige el potencial químico desde la presión de disociación del hidrato de referencia a la temperatura real de trabajo a la presión final de operación.

El sexto término de la ecuación 3.30 corrige la diferencia de potencial químico desde la fase de agua líquida pura hasta una solución líquida rica en agua.

En la Tabla 3.3, se muestran los valores experimentales y calculados que se emplean en las ecuaciones 3.29 y 3.30.

Finalmente, al sustituir la ecuación 3.7 y 3.30 en la igualdad 3.16, se dice que para agua líquida coexistiendo con el hidrato la expresión general para la determinación de las condiciones de formación del hidrato es:

$$\begin{aligned}
 RT \sum_1^m \nu_m \ln \left(1 + \sum_1^m C_{m,j} \cdot f_j \right) &= \frac{\Delta \mu_L(T_0, 0)}{RT_0} + \int_0^{P_0} \frac{\Delta V_w^\infty}{RT_0} dP - \\
 - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta h_w^\infty + \Delta h_w^f)}{RT^2} dT &+ \int_{T_0}^T \frac{(\Delta V_w^\infty + \Delta V_w^f)}{RT} \left[\frac{dP}{dT} \right] dT + \\
 + \int_{P_r}^P \frac{(\Delta V_w^\infty + \Delta V_w^f)}{RT} dP &- RT \ln(x_w) \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

Pero si se emplea la modificación que Ng y Robinson hicieron al modelo teórico de Van der Waals y Platteeuw, el término del lado izquierdo deberá ser multiplicado por la constante propuesta por los primeros, la cual está representada por la ecuación 3.11.

Cuando el hielo coexiste con el hidrato el procedimiento que se sigue para obtener la expresión para el cálculo de las condiciones de formación del clatrato es similar al anterior, solo que en este se emplea la ecuación 3.30, en lugar de la 3.31.

Se puede observar que la teoría de solución sólida para clatratos desarrollada por Van der Waals y Platteeuw, en conjunción con los principios de termodinámica clásica han provisto de un medio que nos permite determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forma el hidrato.

TABLA 3.1 PARAMETROS PARA CALCULAR LA CONSTANTE DE LANGMUIR
(260-300 °K) PARRISH Y PRAUSNITZ 1972 (30).

GAS	CAVIDAD PEQUEÑA °K		CAVIDAD GRANDE °K	
	Am,i(10 ³)	Bm,i(10 ⁻³)	Am,i(10 ²)	Bm,i(10 ⁻³)
<u>E S T R U C T U R A I.</u>				
Nitrógeno	3.8087	2.2055	1.8420	2.3013
Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379
Etano	0.0	0.0	0.6906	3.6316
Dióxido de Carbono	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779
Acido Sulfídrico	3.0343	3.7360	1.6740	3.6109
Propano	0.0	0.0	0.0	0.0
Isobutano	0.0	0.0	0.0	0.0
<u>E S T R U C T U R A II.</u>				
Nitrógeno	3.0284	2.1750	7.5149	1.8606
Metano	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
Etano	0.0	0.0	4.0818	3.0384
Dióxido de Carbono	0.9091	2.6954	4.8262	2.5718
Acido Sulfídrico	2.3758	3.7506	7.3631	2.8541
Propano	0.0	0.0	1.2353	4.4061
Isobutano	0.0	0.0	1.5730	4.4530

TABLA 3.2 CONSTANTES DE INTERACCION PARA PARES BINARIOS, α_j Y ROBINSON 1976 (27) Y (50).

PAR BINARIO	α_j
Metano-Etano	1.02
Metano-Propano	1.00
Metano-Isobutano	1.02
Metano-Etileno	0.99
Metano-Argon	0.98
Dioxido de Carbono-Propano	1.12
Nitrógeno-Metano	1.03
Nitrógeno-Argon	0.96
Propano-Propano	0.98
Nitrógeno-Propano	1.03

EL VALOR DE $\alpha_j = 1.0$, PARA LOS PARES DE COMPUESTOS AUN NO OBTENIDOS.

TABLA 3.3 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL HIDRATO VACIO (FASE β) Y DEL AGUA LIQUIDA RELATIVA AL HIELO (FASE α), A LA TEMPERATURA DE 0°C Y PRESION CERO (51).

PROPIEDAD	ESTRUCTURA I	ESTRUCTURA II	UNIDADES
Δu_{α}	302,175 ^a ,167 ^c	211 ^d ,190 ^b ,276 ^g	cal/mol
Δh_{α}	275,186 ^b	193,166 ^b	cal/mol
Δv_{α}	3.0 ^e	3.4 ^e	cm ³ /mol
ΔC_{pW}	9.11 - 0.0336 (T-T ₀) ^f		cal/mol-°K

Los datos presentados en la Tabla 3.3 son los reportados por Parrish y Prausnitz, los que tienen los siguientes super índices, se listan a continuación:

OBTENIDO POR:

- a.- Gallaway (1970).
- b.- Child (1954).
- c.- Van Der Waals y Platteeuw (1959).
- d.- Sortland y Robinson (1964).
- e.- Von Stackelberg y Müller (1954).
- f.- Weast (1968).
- g.- Holder (1976).

3.3 SELECCION DEL METODO.

El mejor método empírico para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos del gas natural fue el propuesto por Katz y colaboradores (en 1941), donde utilizan las constantes de equilibrio sólido-vapor, desde entonces, fue adoptado en la industria del gas natural, pero los resultados que de él se obtienen no siempre son confiables y además, su aplicación es limitada. En las Tablas 3.4 a la 3.8 se hace una comparación de las presiones de disociación de hidrato de diferentes mezclas gaseosas, donde se muestran las presiones de disociación obtenidas experimentalmente, por el método empírico y empleando el método teórico, antes expuesto.

Lo que podemos concluir al observar estas tablas es lo siguiente:

- I.- El método empírico propuesto por Katz resultó no ser de aplicación general para mezclas gaseosas.
- a.- Para sistemas gaseosos sencillos como: metano-etano, metano-propano, metano-isobutano, etano-propano, los resultados que se obtienen con el método empírico alcanzan desviaciones máximas del 5-7% en un intervalo amplio de temperatura y presión.

Para mezclas no complejas pero si muy comunes como metano-etano-propano-agua; metano-etano-propano-isobutano-agua (Tablas 3.4 y 3.5), los resultados de predicción empírica son muy bajos, y su desviación es hasta del 38%, mientras que el método teórico ofrece desviaciones del 1%, alcanzando como máximo

8% en las condiciones más drásticas de presión.

b.- Para mezclas gaseosas más particulares como las que contienen hidrógeno (Tabla 3.6), el método empírico obtiene predicciones cuya desviación llega a ser 65% por abajo del valor experimental, mientras que la desviación máxima del método teórico es de 6.5%.

c.- La presencia de ácido sulfhídrico en una corriente gaseosa provoca una pobre predicción con el método empírico el cual tiende a dar resultados más altos que el experimental, su alejamiento llega a ser hasta del 46%, en cambio el método teórico tiene una desviación máxima de 7.5% arriba del valor experimental, para el sistema mostrado en la Tabla 3.7 y de 9.3% para el sistema mostrado en la Tabla 3.8.

El problema de usar el método teórico, es que su desarrollo implica un gran número de cálculos, con lo cual se hace necesario el empleo de un programa de computadora.

TABLA 3.4 COMPARACION DE LAS PRESIONES DE DISOCIACION DE HIDRATO DE LA MEZCLA METANO-ETANO-PROPANO-AGUA (L₁-H-G).

COMPOSICION % MOL B.S.	TEMPERATURA °C	PRESION DE DISOCIACION atm.		
		EXPT. (51)	EMPIRICA	TEORICA
Metano 17.4	8.28	15.65	10.2	16.00
Etano 70.5	9.05	17.55	10.8	17.40
Propano 12.1	10.83	21.36	13.9	21.13
Metano 45.4	2.61	9.12	****	9.83
Etano 45.7	8.89	18.58	11.5	20.58
Propano 8.9	12.00	27.21	20.4	28.48

**** EL VALOR DE LA PRESION PREDICHA POR EL METODO EMPIRICO ES MENOR DE 7 atm, NO SE CALCULA PORQUE NO SE TIENEN LOS VALORES NUMERICOS DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO VAPOR-SOLIDO PARA NINGUNO DE ESTOS COMPUESTOS. (VER FIGS. 3.7 - 3.12).

TABLA 3.5 COMPARACION DE LAS PRESIONES DE DISOCIACION DEL HIDRATO DE LA MEZCLA METANO-ETANO-PROPANO-ISOBUTANO-AGUA (L₁-H-G).

COMPOSICION % MOL B.S.	TEMPERATURA °C	PRESION DE DISOCIACION atm.		
		EXPT. (30)	EMPIRICA	TEORICA
Metano 47.30	10.44	19.59	13.5	19.35
Etano 39.10	11.67	24.49	15.6	22.49
Propano 10.90	15.72	40.82	27.3	37.22
Iso- Butano 2.70	18.22	58.04	34.4	55.91

TABLA 3.6 COMPARACION DE LAS PRESIONES DE DISOCIACION DEL HIDRATO DE LA MEZCLA METANO-ETANO-PROPANO-ISOBUTANO-HIDROGENO--AGUA. (L₁-H-G).

CORRIENTE NUMERO	TEMPERATURA °C	PRESION DE DISOCIACION, atm.		
		EXPT. (30)	EMPIRICA	TEORICA
1	15.17	68.04	37.4	64.97
2	11.56	40.82	20.7	39.86
3	11.83	68.04	30.6	67.26
4	10.17	32.66	18.7	34.31
5	10.17	54.43	23.9	56.64
6	6.83	68.04	23.8	72.90

LAS COMPOSICIONES DE LAS CORRIENTES DE LA TABLA ANTERIOR SON LAS SIGUIENTES:

NOMBRE DEL COMPONENTE	NUMERO DE LA CORRIENTE GASEOSA (% MOL)					
	1	2	3	4	5	6
Metano	29.33	28.95	18.54	28.24	17.64	8.75
Etano	24.24	23.93	15.33	23.34	14.58	7.23
Propano	6.76	6.77	4.27	6.51	4.07	2.02
Isobutano	1.67	1.65	1.06	1.61	1.01	0.50
Hidrogeno	38.00	38.80	60.80	40.30	62.57	81.50

TABLA 3.7 COMPARACION DE LAS PRESIONES DE DISOCIACION DEL HIDRATO DE LA MEZCLA METANO-DIOXIDO DE CARBONO-ACIDO SULFHIDRICO AGUA. (L₁-H-G).

COMPOSICION % MOL B.S.	TEMPERATURA °C	PRESION DE DISOCIACION, atm.		
		EXPT.(30)	EMPIRICA	TEORICA
Metano 72.0	8.83	20.02	29.4	21.53
Dióxido de Carbono 22.3	10.00	23.83	32.9	24.16
Acido Sulfhídrico 5.70	10.88	27.25	37.0	26.16

TABLA 3.8 COMPARACION DE LAS PRESIONES DE DISOCIACION DEL HIDRATO DE LA MEZCLA METANO-ETANO-DIOXIDO DE CARBONO-ACIDO SULFHIDRICO-PROPANO-N BUTANO-PENTANO-AGUA. (L₁-H-G).

COMPONENTE % MOL B.S.	TEMPERATURA °C	PRESION DE DISOCIACION, atm.		
		EXPT.(35)	EMPIRICA	TEORICA
Metano 69.60				
Etano 3.32	8.00	10.25	12.2	9.68
Dióxido de Carbono 8.00	9.00	11.40	13.9	10.61
Acido Sulfhídrico 17.20	10.50	13.36	17.3	12.18
Propano 1.14				
N Butano 0.42				
Pentano 0.32				

3.4 PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL MODULAR.

La aplicación del modelo teórico para predecir las condiciones de formación de los hidratos, requiere el empleo de una computadora. La ecuación 3.31 incluye las variables presión y temperatura y el cálculo de cualquiera de ellas no es directo, sino que debe emplearse un procedimiento de suposición, y cálculo iterativo hasta encontrar el valor de la variable presión o temperatura, que satisfaga dicha ecuación, dada la otra variable presión o temperatura.

3.5 ESTRUCTURA Y CONTENIDO DEL PROGRAMA.

Este programa fue desarrollado por el Ing. J. Manuel Bernal García, miembro de la Subdirección de Investigación Básica de Procesos del Instituto Mexicano del Petróleo, al cual denominaron "EMHY" (entrada al módulo de hidratos) y fue estructurado de tal manera que cumpla con el siguiente propósito:

Que pueda ser usado para calcular la presión de disociación del hidrato de cualquier gas o de mezcla de gases que sean constituyentes comunes del gas natural, pero también que sea capaz de predecir el punto inicial de formación del hidrato del gas natural de carga a una planta criogénica.

Para poder satisfacer este objetivo, se creó un banco de datos el cual contiene las propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos comunes en el gas natural, y se disminuyó el número de datos de entrada al módulo general de hidratos.

La estructura del módulo de hidratos desarrollado, se muestra en la fig. (3.22), consta de dos programas principales ---- (EMHY e HYDRAT), cuya función se describe posteriormente, y de ocho subprogramas, uno de los cuales contiene el banco de datos.

La transferencia de datos dentro del módulo representado por la fig. (3.22), se hace mediante el empleo del Common y --- a través de los argumentos de las subrutinas.

La descripción y el funcionamiento de cada parte del módulo se da a continuación:

3.5.1 EMHY.

Este es el programa principal, el manejo de datos es la característica principal de esta parte del módulo y tiene cuatro objetivos principales:

- 1.- Lectura de datos.
 - a.- De los identificadores de los métodos, de las ecuaciones y de los compuestos que intervienen en el cálculo.
 - b.- De las propiedades de los compuestos que no forman hidratos, pero que están presentes en la mezcla gaseosa.
 - c.- La temperatura de operación a la que se somete una --- mezcla de gas de composición conocida.
- 2.- Enlaza los datos correspondientes de los compuestos - que forman hidratos, los cuales llaman a la subrutina Z Bank, con las otras subrutinas del módulo.

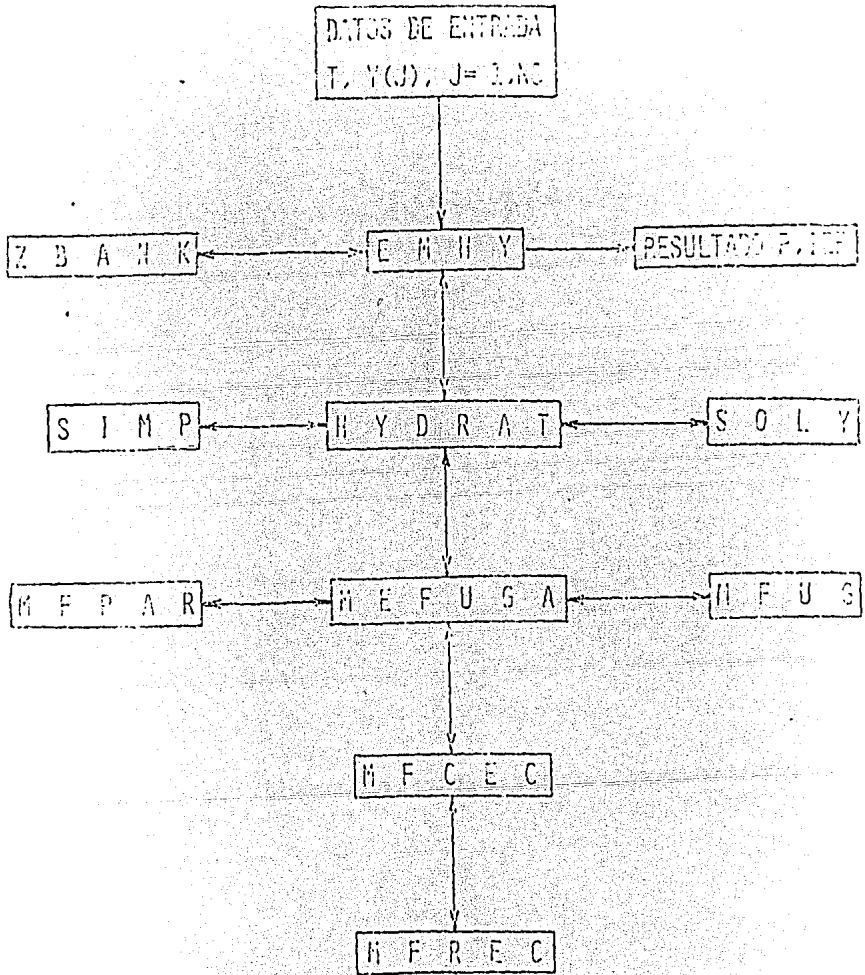


FIG. 3.22 Diagrama general de flujo del cálculo de hidratos.

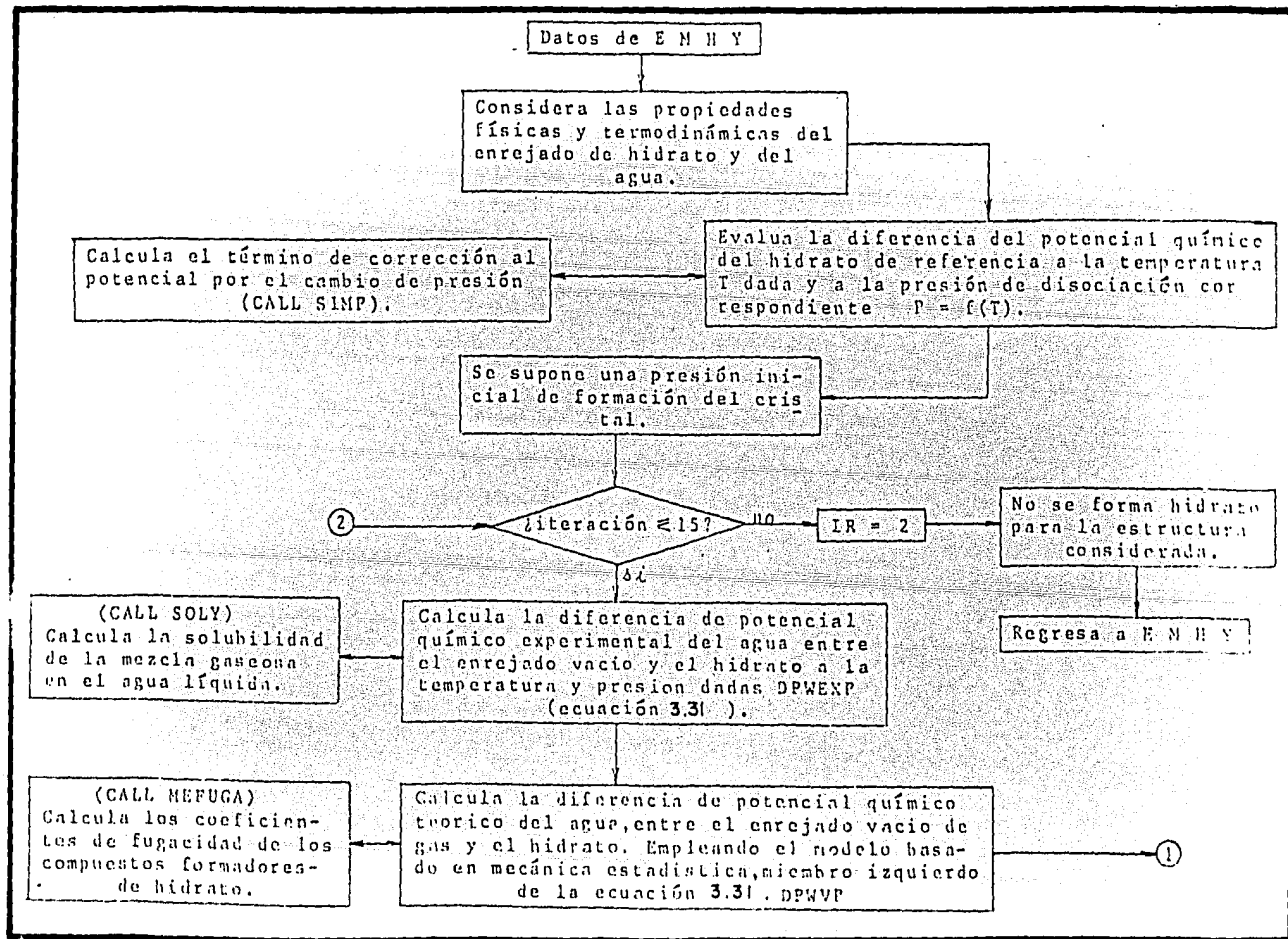
- 3.- Selecciona el verdadero valor de la presión de disociación del hidrato y el tipo de estructura formada.
- 4.- Imprime las condiciones de temperatura y presión a las cuales una corriente gaseosa de composición conocida empieza a formar hidrato.

3.5.2 HYDRAT.

En realidad, este es el programa principal del módulo de hidratos. Calcula la presión de disociación del hidrato de una mezcla gaseosa, esto lo hace aplicando el modelo de Van Der Waals y Platteeuw en combinación con los principios de termodinámica clásica, resumidos en la ecuación 3.30. Las funciones principales de este programa son:

- 1.- Obtiene el valor numérico de las diferencias de potencial químico del agua en equilibrio entre el hidrato y el enrejado vacío de gas tanto teórico como experimental, para tal efecto emplea los resultados que proporcionan las subrutinas MEFUGA, SOLY y SIMP.
- 2.- Aplica el método de convergencia de Newton-Raphson para obtener el valor de la presión que satisface la ecuación 3.30.
- 3.- Aplica los criterios de convergencia y obtiene el valor de la presión de disociación del hidrato del gas alimentado al módulo.

Un diagrama de flujo simplificado de este programa principal se muestra en la fig. 3.23.



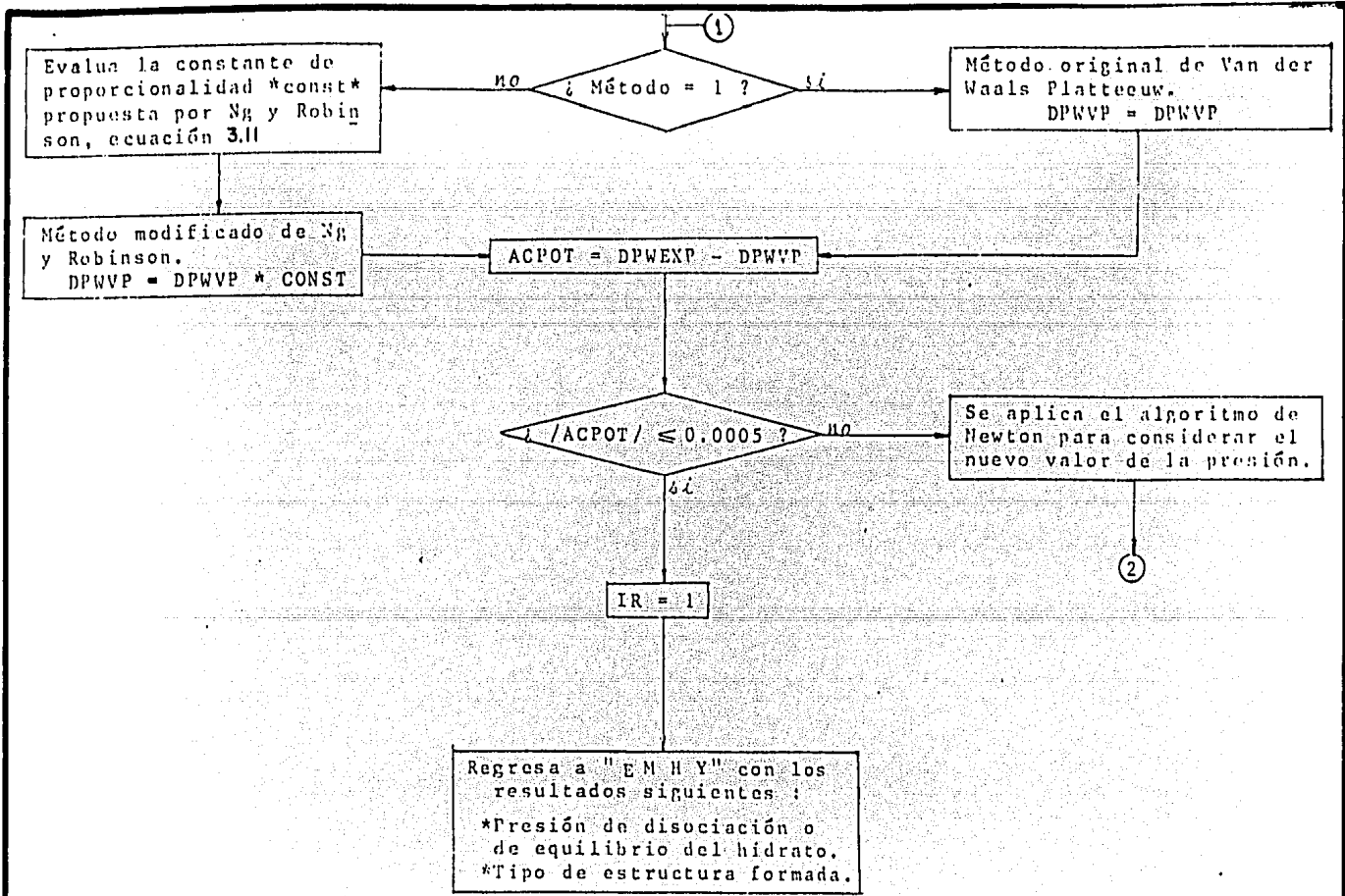


FIG. 3.23 Diagrama de flujo simplificado para el cálculo de las condiciones de formación del hidrato de una mezcla gaseosa (programa HYDRAT).

3.5.3 Subrutina SIMP.

En esta parte del programa, se evalúa la integral correspondiente al cuarto término del miembro derecho de la ecuación 3.30. La evaluación se realiza empleando el método de Simpson con un número de subintervalos de 100.

La función en esta subrutina está representada por el cambio de la presión de disociación del hidrato de referencia con respecto a la temperatura. Ajustando datos experimentales -- Parrish y Prausnitz propusieron una ecuación empírica con la cual se pueden calcular las curvas presión-temperatura para los hidratos de referencia, es decir:

$$Pr = \exp \left(Ar + \frac{Br}{T} + Cr \ln (T) \right) \quad (3.32)$$

$$\text{Función} = \frac{dPr}{dt} = \left[\exp \left(Ar + \frac{Br}{T} + Cr \ln (T) \right) \right]^* \\ \cdot \left[\frac{Cr}{T} - \frac{Br}{T^2} \right] \quad (3.33)$$

Donde:

Ar, Br, Cr; Son constantes ajustadas para representar los datos experimentales, sus valores se dan en la Tabla 3.9

3.5.4 Subrutina SOLY.

Este módulo calcula la solubilidad del hidrocarburo puro en agua empleando la ecuación propuesta por Wilhelm-Battino y -- Wilcock en 1977(41). Esta subrutina también determina la solu

bilidad de mezclas de hidrocarburos en agua, para esto emplea el modelo empírico propuesto por Amirajafari y Campbell en -- 1972 (1).

3.5.5 Subrutina MEFUGA.

Esta parte del programa tiene el propósito de enlazar entre las subrutinas MFPAR, MFCEC, MFREC y MFUG, las variables necesarias para calcular el coeficiente de fugacidad de cada componente formador de hidrato. La ecuación empleada para este propósito es la de Peng-Robinson (31) pero se deja abierto el programa para emplear alguna otra ecuación de estado cúbica -- como la que emplearon Parrish y Prausnitz en 1972, la cual -- fue, la modificación que Chueh y Prausnitz hicieron a la ecuación de Redlich-Kwong.

3.5.6 MFPAR.

Calcula los parámetros de componente puro, así como los de -- mezcla, correspondientes a la ecuación de estado empleada, en este caso de Peng-Robinson.

3.5.7 MFCEC.

Esta subrutina calcula los coeficientes de la ecuación de estado representada en términos de factor de compresibilidad. -- Además, selecciona el valor adecuado del factor de compresibilidad según la fase en cuestión.

3.5.8 MFREC.

Resuelve la ecuación cúbica empleando el algoritmo de Tartaglia-Cardano, Chemical Engineering Handbook Perry (48).

3.5.9 MFUG.

Empleando los resultados MFPAR y MFREC, esta subrutina, calcula el coeficiente de fugacidad para cada componente que forma hidrato.

3.5.10 Subrutina Z Bank.

Esta parte del módulo contiene el banco de datos de los componentes del gas natural que son capaces de formar hidratos. Además, selecciona las propiedades de cada compuesto que forma la mezcla gaseosa según el identificador que a ella llegue de "EMHY".

Los datos aquí contenidos están colocados en los bloques DATA en orden decreciente de volatilidad, es decir: nitrógeno-metano-etano-dióxido de carbono-ácido sulfhídrico-propano e isobutano.

TABLA 3.9 CONSTANTES PARA CALCULAR PRESIONES DE DISOCIACION DE HIDRATOS DE REFERENCIA (30), P_r , (atm); T , (k).

GAS DE REFERENCIA	ESTR.	A_r	B_r	C_r	INTERVALO °K
Xenón	I	23.0439	3357.57	-1.85	211-273
Metano	I	-1212.2	44344.0	187.719	273-300
Bromo-Cloro Difluorometano	II	11.5115	4092.37	0.316033	253-273
Mezcla de Gas Natural	II	-1023.14	34984.3	159.923	273-291
Mezcla de Gas Natural	II	4071.64	-193428.8	-599.755	291-303

Para estructura I y $T < 0^\circ\text{C}$, se toma como referencia el hidrato de xenón.

Para estructura II y $T < 0^\circ\text{C}$, se toma como referencia el hidrato de bromo-cloro-difluorometano.

Para estructura I y $T > 0^\circ\text{C}$, se toma como referencia el hidrato de metano.

Para estructura II y $T > 0^\circ\text{C}$, se toma como referencia el hidrato de gas natural.

C A P I T U L O I V

CLASIFICACION DE INHIBIDORES DE FORMACION DE HIDRATOS

CLASIFICACION DE INHIBIDORES DE FORMACION DE HIDRATOS.

El problema esencial de la formación de hidratos, no se debe a que la planta opere dentro de la zona de existencia -- del hidrato, lo cual puede ser necesario, si no porque los deshidratadores no están cumpliendo eficazmente su función.

En esta sección se contempla un punto de partida firme para seleccionar la técnica adecuada para prevenir la formación de hidratos.

Las técnicas empleadas son las siguientes:

- 1) Aplicación de calor.
- 2) Variación en la presión de operación.
- 3) Inyección de inhibidores.

4.2 APLICACION DE CALOR

En líneas de longitud considerable, que manejan gas y con -- restricciones normales al flujo (válvulas, placas de orificio, etc.), se deben prevenir los efectos de expansión del gas y de pérdidas de calor hacia el exterior. Los fenómenos anteriores pueden provocar enfriamientos de tal magnitud, -- que la temperatura del gas se abata a valores inferiores al punto de formación de los hidratos.

La adición de calor en las líneas mantiene, localmente la -- temperatura de flujo en valores superiores al punto de equilibrio.

Antes de considerar la aplicación de calor a las líneas, se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

- a) La cantidad de calor que se adicione al sistema deberá

- ser tal que reemplace las pérdidas hacia el exterior.
- b) En los sistemas donde la pérdida hacia el exterior sea rápida y de gran magnitud, la aplicación de este método resulta costoso.
 - c) Los taponamientos de las líneas entorpecen la transmisión de calor.
 - d) Se necesita un buen sistema de drenaje para eliminar el agua de la línea; de otra manera los hidratos se volverán a formar cuando el gas recobre su temperatura.

En general, la aplicación a las líneas puede recomendarse únicamente para el buen funcionamiento de válvulas, reguladores, medidores, etc.

La adición de calor puede efectuarse por intercambiadores o calentadores de tipo indirecto. Por motivos de seguridad no es recomendable el uso de fuego directo, ya que una obstrucción repentina podrá provocar la ruptura del tramo donde se proporciona el calor a la línea.

La siguiente expresión permite determinar el abatimiento de temperatura en la línea de gas, provocado por la transferencia de calor hacia el exterior:

$$\ln (T_2 - T_{sc}) = \ln (T_1 - T_{sc}) - \frac{100 \pi D U L}{w C_p}$$

Donde:

- T_1 = Temperatura inicial del gas, °C.
 T_2 = Temperatura final del gas, °C.
 T_{sc} = Temperatura ambiente, °C.
 D = Diámetro medio de la tubería, cm.
 U = Coeficiente total de transferencia de calor, Kcal/hr °C cm².

L	=	Longitud de la tubería, m.
w	=	Flujo de gas, Kg/hr.
Cp	=	Calor específico del gas a presión constante, $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}}$

La caída total de temperatura en un sistema de conducción de gas se puede determinar a partir de los resultados obtenidos de la ecuación anterior y la fig. 4.1.

4.3 VARIACION EN LA PRESION DE OPERACION.

En los sistemas donde las condiciones de operación lo permitan, es aconsejable disminuir las presiones para romper el equilibrio de los hidratos.

Las pruebas efectuadas en el laboratorio demostraron que los hidratos se licuan al reducir la presión a un valor inferior al de equilibrio, manteniendo la temperatura constante.

Para obtener mejores resultados, la reducción en la presión, deberá efectuarse en ambos lados del tapón, porque la disminución de esta en un solo lado puede provocar el congelamiento del agua como consecuencia del calor absorbido por los hidratos al derretirse. En los casos en que el tapón no se rompa, es aconsejable aislar la línea, purgar a la atmósfera y soplar con el gas.

La posible formación de hidratos puede identificarse por el aumento gradual de presión en la línea, y, por variaciones bruscas en el flujo de gas.

4.4 INYECCION DE INHIBIDORES

Como hemos indicado anteriormente, al formarse los hidratos

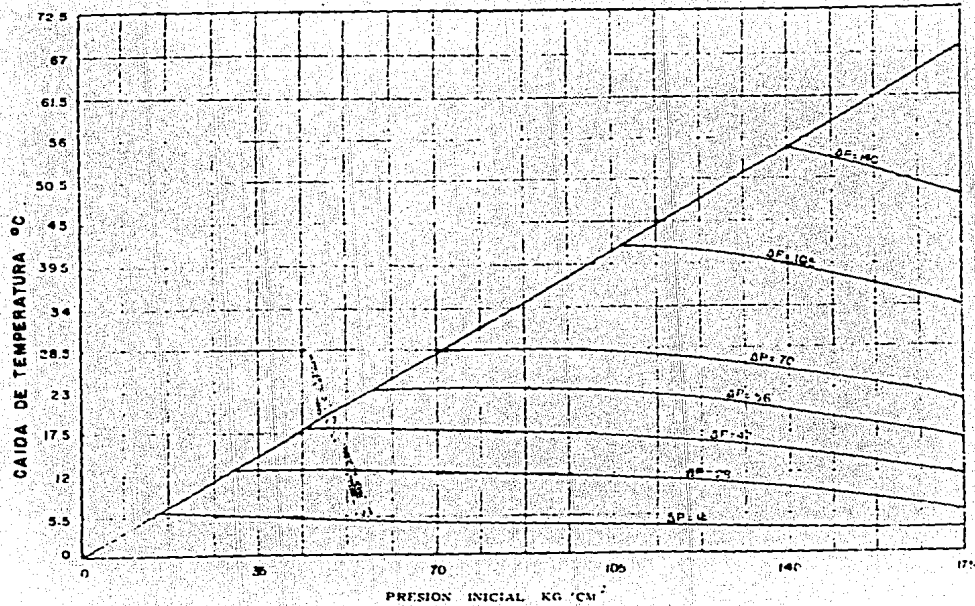


FIG. 4.1 Variación de Temperatura Provocada por un Abatimiento en la Presión.

se interrumpe el flujo parcial o totalmente, en líneas de proceso, por tanto, se deben derretir estos ya sea por aplicación de calor, reducción de presión o inyección de inhibidores.

La adición de calor en los puntos donde se formen los hidratos no es práctica, ni económicamente recomendable en líneas de regular longitud; la reducción de presión no siempre puede efectuarse por las necesidades de operación.

Además para obtener buenos resultados, con la aplicación de cualquiera de estos métodos, es indispensable un drenaje adecuado de los líquidos condensados.

La inyección de inhibidores es la técnica más adecuada para prevenir la formación de hidratos, por su flexibilidad, efectividad y bajo costo.

Los inhibidores son sustancias que reducen la presión de vapor del agua, previniendo la formación de los hidratos o provocando el desequilibrio y descomposición de éstos.

En la Tabla 4.2, se resumen las ventajas y limitaciones de los agentes empleados para inhibir la formación de hidratos.

La inhibición de la formación de hidratos se basa en el fenómeno de la disminución del punto de congelación de un disolvente por la adición de un soluto, aunque, como se explica a continuación, el abatimiento del punto de congelación es mayor que el de formación de hidratos. Los inhibidores actúan como el anticongelante que se añade al radiador de un automóvil.

Observemos el diagrama de fases P-T, mostrado en la fig. 4.2, si agregamos una cantidad de soluto a la fase rica en agua, la línea SL₁G (hielo, agua, gas formador de hidra-

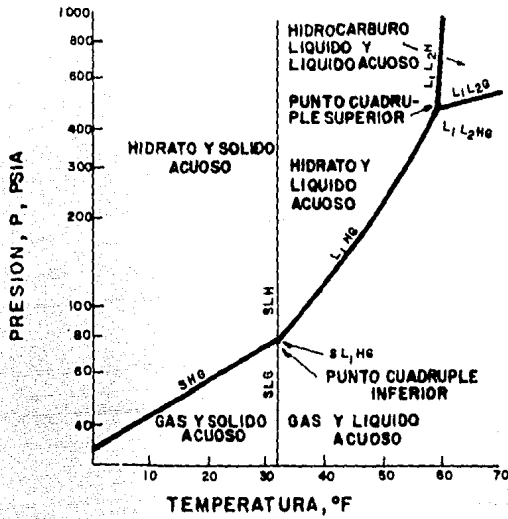


FIG. 4.2 DIAGRAMA DE FASES (P, T), PARA EL SISTEMA "X-Y."

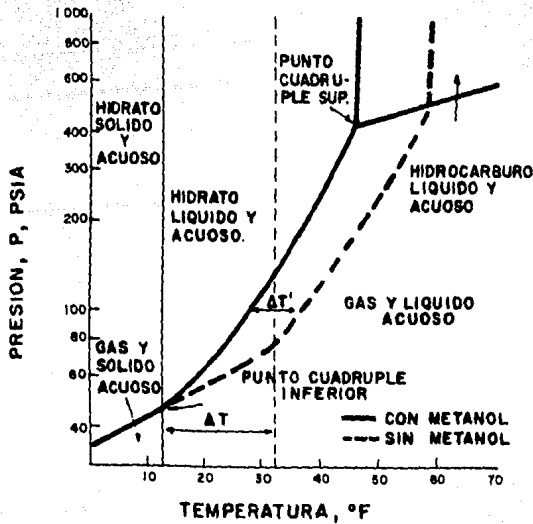


FIG. 4.3 EFECTO DE LA ADICION DE UN SOLUTO, AL SISTEMA "X-Y."

tos), se desplaza una distancia ΔT y la línea L_1 HG (agua, hidrato, gas formador de hidrato), se desplaza una distancia $\Delta T'$, fig. 4.3 .

La fig. 4.3 , muestra que $\Delta T'$, la disminución en el punto de formación del hidrato, es menor que ΔT , la disminución en el punto de congelación.

Usando la fig. 4.3 y la ecuación de Clausius-Clapeyron, se puede demostrar que la relación entre ΔT y $\Delta T'$, es aproximadamente:

$$\Delta T' = \Delta T \left(1 - \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \right)$$

Donde:

- ΔT = $T_0 - T$
- $\Delta T'$ = $T_0 - T'$
- ΔH_1 = Calor de fusión $L_1 + G \rightleftharpoons H$
- ΔH_2 = Calor de transición $S + G \rightleftharpoons H$
- T' = Temperatura de formación del hidrato.
- T = Temperatura de formación de hielo.
- T_0 = Punto cuadruple normal.

En los años 30's, E.G. Hammerschmidt, investigando con soluciones acuosas de metanol, etanol, isopropanol y amoníaco, desarrolló la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \frac{KW}{100 M - MW} \quad (4.1)$$

Donde:

- ΔT = Abatimiento de la temperatura de formación de los hidratos ($^{\circ}F$).
- W = Porcentaje del inhibidor, en peso, con relación al agua.

- K = Constante, ver Tabla 4.1
 M = Peso molecular del inhibidor.

$$\Delta T = T^1 - T^0 \quad (4.1.a)$$

- T¹ = Temperatura de formación del hidrato.
 T⁰ = Temperatura mínima de flujo.

La cantidad total de inhibidor necesaria para satisfacer la concentración de agua se obtiene de la siguiente ecuación:

$$W = \frac{\text{lbs. inhibidor} \cdot 100}{\text{lbs. inhibidor} + \text{lbs. agua líquida}} \quad (4.1.b)$$

A continuación se dan los valores de K para los inhibidores más usados:

TABLA (4.1)

SUSTANCIA	M	K	OBTENIDA POR:
Metanol	32.04	2335	Hammerschmidt
Etanol	46.07	2335	Hammerschmidt
Isopropanol	60.10	2335	Hammerschmidt
Amoniaco	17.03	2335	Hammerschmidt
Cloruro de sodio	58.45	2200	Powell
Etilen glicol	62.07	2200	Powell
Dietilen glicol	106.10	4000 - 4430	Campbell

La ecuación de Hammerchmidt aplica solo para concentraciones de soluto menores de 20% en mol.

En la Tabla 4.2 se resumen las ventajas y limitaciones de los agentes empleados en la inhibición de formación de hidratos.

TABLA (4.2) RESUMEN DE LAS VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LOS AGENTES EMPLEADOS EN LA INHIBICION DE LA FORMACION DE HIDRATOS.

SUBSTANCIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	OBSERVACIONES
1. Amoníaco	Es el inhibidor más efectivo.	Reacciona con el CO ₂ formando bicarbonato sólido de amoníaco.	Su uso no se recomienda en -- gases con un contenido de CO ₂ mayor de 0.1%.
2. Cloruro de sodio	Bajo costo.	Provoca corrosión.	Para su uso es necesario agregar inhibidores de corrosión.
3. Hidrocarburos líquidos			Experimentalmente se ha observado que la presencia de hidrocarburos líquidos inhiben la formación de hidratos.
4. Alcoholes	Sustancias no corrosivas, químicamente inertes a los componentes del gas natural, fácilmente manejables.	Costo relativamente alto.	
a) Metanol	Es el inhibidor más efectivo después del amoníaco. Debido a su alta presión de vapor, no tiene problemas para mezclarse con el vapor de agua.	No es recuperable.	No presenta problemas para -- ser manejado a bajas temperaturas.
b) Etanol e isopropanol	Similares a las del metanol.	Poco efectivos y no recuperables.	
c) Etilen glicol (EG)	En el grupo de los glicoles es el mejor inhibidor. Poco soluble en hidrocarburos líquidos, es menos viscoso que el DEG y el TEG. Es más económico que el DEG y el TEG.	Mayores pérdidas por vaporización que el DEG y el TEG.	Se debe tener cuidado cuando se use a temperaturas abajo de 0°C.

SUSTANCIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	OBSERVACIONES
d) Dietilen glicol (DEG)	Abatimiento considerable del punto de equilibrio de los hidratos	Más soluble en hidrocarburos líquidos que el EG. Más viscoso que el EG. Pérdidas por vaporización intermedias entre el EG y el TEG.	Similares a las del EG.
e) Trietilen glicol (TEG)	Pérdidas de vaporización casi nulas.	Inhibidor poco eficaz, es -- más soluble en hidrocarburos líquidos que el EG y el DEG.	Similares a las del EG.

La aplicación de la ecuación 4.1 a cada uno de estos inhibidores y las características que se muestran en esta Tabla, permiten recomendar la aplicación de metanol, etilen y dietilen glicol en sistemas de inyección de inhibidores.

La presencia de hidrocarburos líquidos hace más efectiva la acción del metanol y los glicoles.

La ecuación 4.1, se origina de la relación para el abatimiento del punto de congelación de una solución ideal:

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{\Delta H} \ln \left(1 + \frac{N}{S} \right) \quad (4.2)$$

Donde:

- ΔT = Disminución del punto de congelación.
 T_o = Temperatura de congelamiento normal (temperatura absoluta).
 ΔH = Entalpía de fusión por mol de solvente.
 N = Moles de agentes anticongelante (solutos).
 S = Moles de solvente.
 R = Constante de los gases.

Si la solución esta diluida, N , es más pequeña que S y el logaritmo puede desarrollarse en términos de N/S .

$$\ln \left(1 + \frac{N}{S} \right) = \frac{N}{S} - \frac{1}{2} \left(\frac{N}{S} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{N}{S} \right)^3 - \dots \quad (4.3)$$

Para soluciones muy diluidas donde N es muy pequeña, todas las potencias de (N/S) , pueden ser despreciadas, teniendo que:

$$\Delta T \approx \frac{RT_o^2}{\Delta H} \left(\frac{N}{S} \right), \text{ y,} \quad (4.4)$$

$$\frac{N}{S} = \frac{WM_1}{100M - MW} ; \quad M_1 = \text{Peso molecular del solvente} \quad (4.5)$$

Así, pues:

$$\Delta T = \frac{M_1 R T_o^2}{\Delta H} \left(\frac{W}{100M - MW} \right) \quad (4.6)$$

$$K = \frac{M_1 R T_o^2}{\Delta H} = 2,335 \quad (4.7)$$

Usando un gas natural y diferentes soluciones diluidas, --- Hammerschmidt encontró el valor de K, igual a 2,335.

4.4.1 Inyección de Metanol.

La ecuación (4.1) puede expresarse como:

$$\Delta T = - \frac{R T_o^2}{\Delta H} \ln X_w \quad (4.8)$$

$$\text{Debido a que; } \ln \left(1 + \frac{N}{S}\right) = -\ln X_w \quad (4.9)$$

Donde:

X_w = Fracción mol de agua.

Así pues, sustituyendo en la ecuación 4.6 , tenemos que:

$$\Delta T = - \frac{2335}{M_1} \ln X_w \quad (4.10)$$

M_1 = Peso molecular del solvente (agua) = 18

X_w = $(1 - X_{MeOh})$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 4.10 , tenemos:

$$\Delta T = -129.6 \ln (1 - X_{MeOh}) \quad (4.11)$$

La ecuación 4.11 es una forma más apropiada de la ecuación de Hammerschmidt para soluciones concentradas de metanol, --- pues como mencionamos anteriormente, la ecuación 4.1 aplica solo para concentraciones menores de 20% en mol.

Aunque esta ecuación es una aproximación, la experiencia ha demostrado que puede ser usada para controlar la formación de hidratos, en plantas que operen hasta temperaturas de -160°F .

La disminución en el punto de formación de los hidratos, ΔT , obtenida de la ecuación modificada de Hammerschmidt se muestra en la Tabla 4.3, como una función de la concentración de metanol.

Esta Tabla puede ser usada para ajustar la concentración de metanol para el control de hidratos. En la mayoría de los casos la concentración de metanol se ajusta al 90% en peso.

TABLA (4.3)

% MOL	% PESO	T(°C)	T(°F)
0.0	0.0	0.0	0.0
10.0	16.5	7.6	13.7
20.0	30.8	16.1	28.9
30.0	43.2	25.7	46.2
40.0	54.2	36.8	66.2
50.0	64.0	49.9	89.8
60.0	72.7	66.0	118.8
70.0	80.6	86.7	156.0
80.0	87.7	115.9	208.6
83.5 *	90.0 *	129.7 *	233.5 *

La inyección de metanol es comunmente usada en sistemas de recolección de gas natural o en líneas de transmisión cortas.

Se inyecta por períodos cortos, cuando la temperatura ambiente es baja, su uso es excesivamente costoso en sistemas grandes o en donde se requiere protección durante una considerable porción del año, esto último se debe a sus grandes volúmenes de inyección y porque no es recuperable.

En una planta criogénica se recomienda tener un sistema de inyección de metanol en los puntos fríos del proceso: en el tren de enfriamiento, y, en los turboexpansores. El sistema actuará en situaciones especiales, en el arranque de la planta y cuando falle el equipo de deshidratación.

* Ver página siguiente

Debido a su alta presión de vapor, el metanol se deberá inyectar corriente arriba de los cambiadores donde se distribuirá y vaporizará en el gas. Se debe colocar otro inyector para esprear el metanol directamente en los tubos.

Estos inyectores pueden usarse durante la operación normal y adicionar el metanol requerido para saturar la fase gaseosa, como un sistema de apoyo, e inundar el cambiador con metanol, si se forman hidratos.

Se debe colocar otro punto de inyección de metanol, a la entrada del turboexpansor.

La cantidad de metanol a inyectar depende de la cantidad de agua líquida condensada de el gas natural después del enfriamiento, la solubilidad de metanol en la fase vapor, y, la cantidad de metanol que se disuelve en el hidrocarburo líquido.

*Con 83.5% mol (aproximadamente 90% en peso) de metanol, se obtiene la máxima disminución disponible en el punto de formación de hidratos, esto se debe a que para concentraciones superiores a esta, se forma metanol sólido, fig. 4.4 .

●
Pérdidas por Vaporización.

Por medio de las figs. 4.5, 4.6 y 4.7, se determina la solubilidad del metanol en hidrocarburos en fase gaseosa.

Pérdidas por solubilidad en hidrocarburos líquidos por medio de la fig. 4.8, se determina la solubilidad del metanol en hidrocarburos líquidos.

4.4.2 Inyección de Amoniaco.

El amoniaco se ha utilizado para inhibir la formación de hidratos y para remover hidratos que obstruyan una línea.

El amoniaco que se inyecta en las líneas que transportan ---

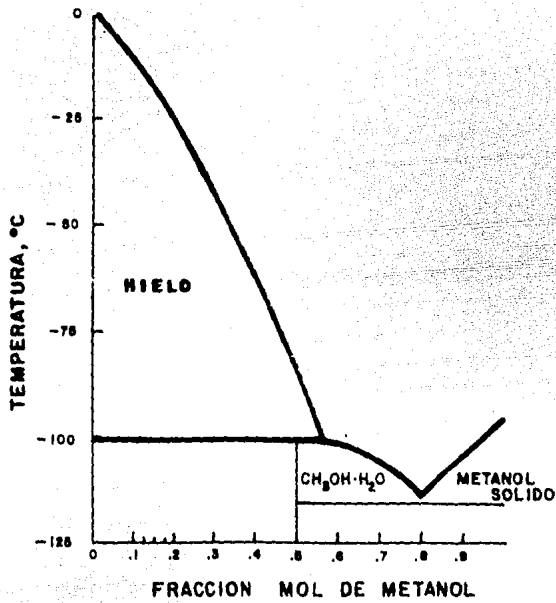
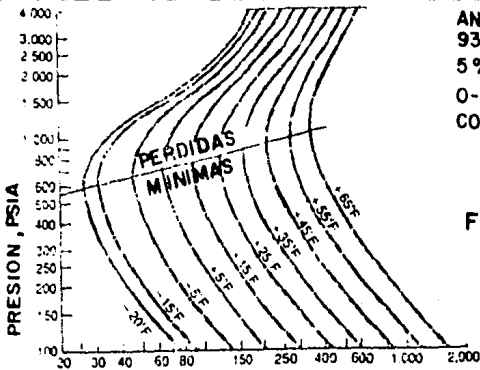


FIG. 4.4 PUNTO DE CONGELACION DE SOLUCIONES METANOL - AGUA .

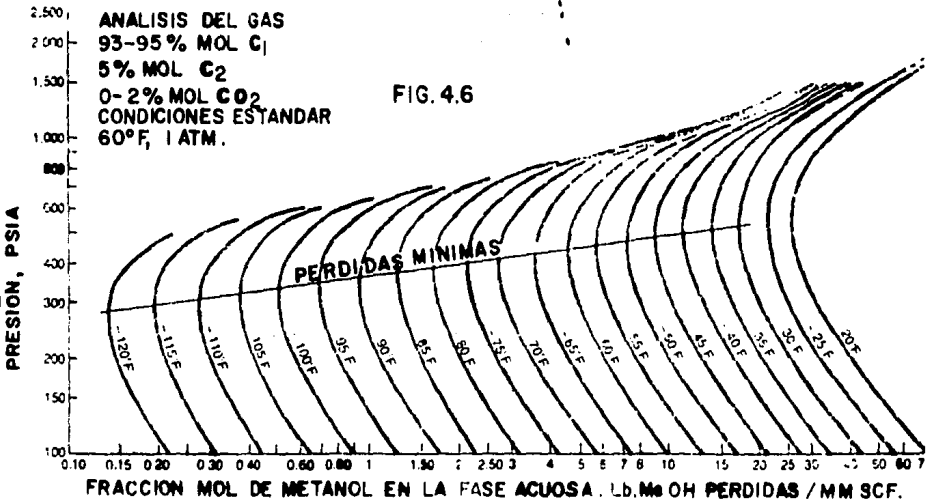


ANALISIS DEL GAS
 93-95% MOL C₁
 5% MOL C₂
 0-2% MOL CO₂
 CONDICIONES ESTANDAR
 60°F, 1 ATM.

FIG. 4.5

FRACCION MOL DE METANOL EN LA FASE ACUOSA,
 Lb. Me OH PERDIDAS / MMSCF.

SOLUBILIDAD DE METANOL EN GAS NATURAL, PARA TEMP. DE 65° a -20°F.



ANALISIS DEL GAS
 93-95% MOL C₁
 5% MOL C₂
 0-2% MOL CO₂
 CONDICIONES ESTANDAR
 60°F, 1 ATM.

FIG. 4.6

FRACCION MOL DE METANOL EN LA FASE ACUOSA, Lb. Me OH PERDIDAS / MM SCF.

SOLUBILIDAD DE METANOL EN GAS NATURAL, PARA TEMP. DE -20° a -120°

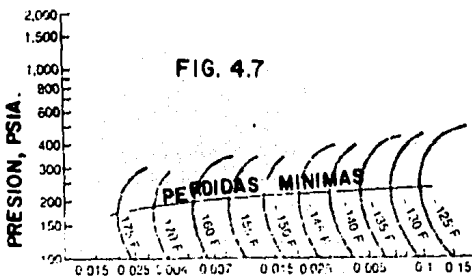


FIG. 4.7

ANALISIS DEL GAS
 95% MOL C₁
 5% MOL C₂
 CONDICIONES ESTANDAR
 60°F, 1 ATM.

FRACCION MOL DE METANOL EN LA FASE ACUOSA, Lb. Me OH PERDIDAS / MMSCF.

SOLUBILIDAD DE METANOL EN GAS NATURAL, PARA TEMP. DE -125° a -175°F.

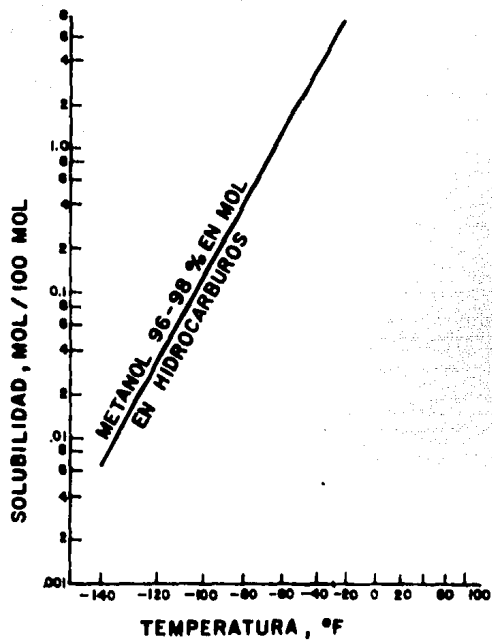
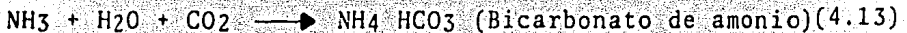


FIG. 4.8 SOLUBILIDAD DE METANOL EN HIDROCARBUROS LIQUIDOS.

gas natural, se encuentra en fase vapor, y, si no es removido por absorción o reacción química, se transporta en mezcla -- con el gas natural.

Rusell desarrolló experimentos y encontró que el amoniaco - reaccionaba con el dióxido de carbono, en presencia de agua; por lo tanto, se debe considerar la concentración de dióxido de carbono en el gas. En los experimentos realizados por Rusell el gas contenía 0.2% o 2,000 ppm., de dióxido de carbono. Prácticamente todos los gases naturales contienen dióxido de carbono, usualmente en concentraciones de 0.1% o -- más.

El amoniaco reacciona con el dióxido de carbono y agua para formar carbonato de amonio y bicarbonato de amonio, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Estas ecuaciones muestran que 2 volúmenes de amoniaco reaccionan con 1 volumen de dióxido de carbono para formar carbonato de amonio y que volúmenes iguales de amoniaco y dióxido de carbono reaccionan para formar bicarbonato de amonio. Donde la concentración del dióxido de carbono es 0.2%, o 2,000 ppm., se requieren 2,000 ppm., de amoniaco para conformar la reacción y producir el bicarbonato, y de dos veces esta cantidad si el carbonato es producido.

4.4.3 Inyección de Glicol.

La inyección de glicol, se recomienda en sistemas donde se - trabaje con gas húmedo o donde se requiera protección durante una considerable porción del año, como es el caso de los sistemas de separación a baja temperatura, en la fig. 4.9 .

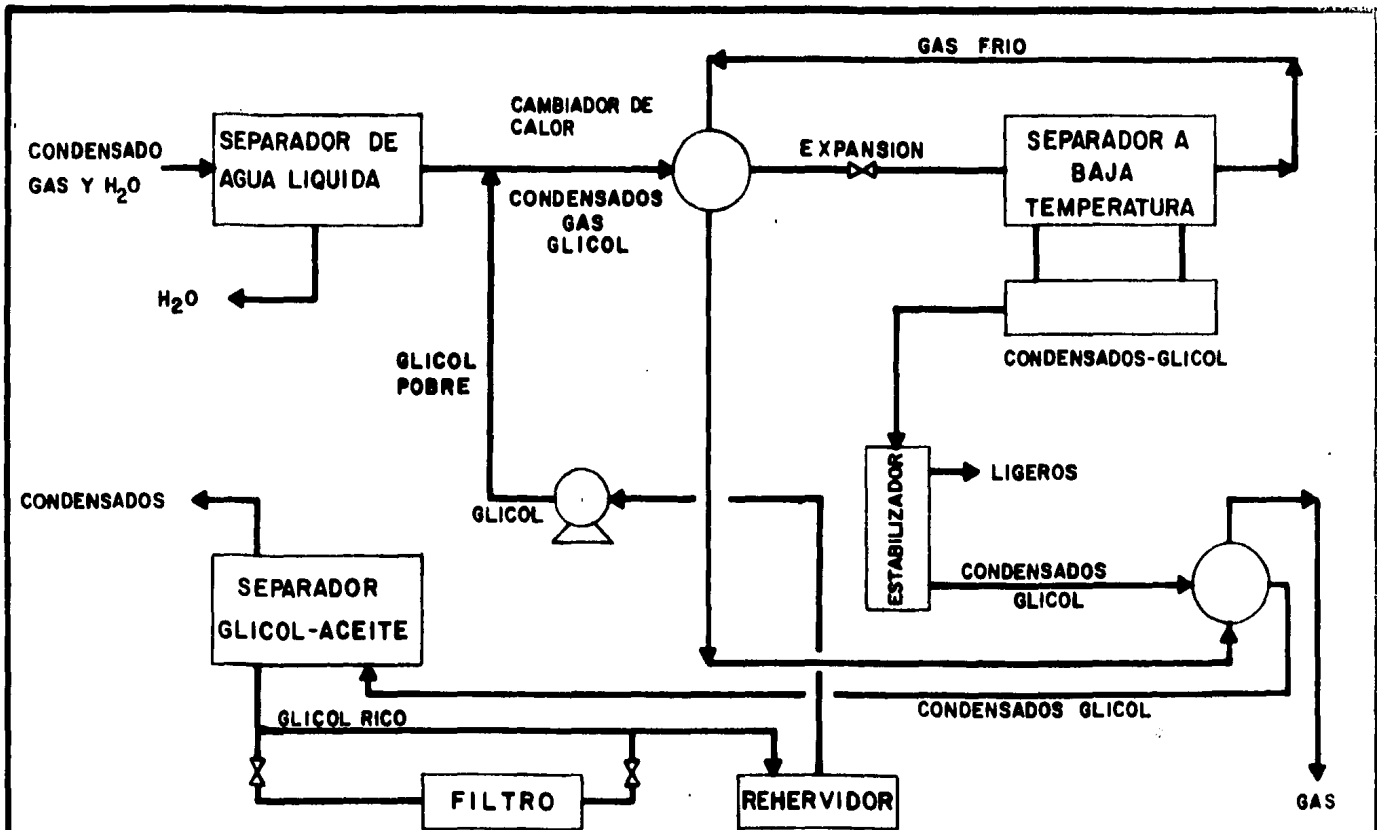


FIG. 4.9 DIAGRAMA DE FLUJO DE UN SISTEMA DE SEPARACION A BAJA TEMPERATURA.

SI SE DISPONE DE GAS A ALTAS PRESIONES, LA BAJA TEMPERATURA PUEDE SER OBTENIDA EXPANDIENDO EL GAS A TRAVES DE UNA VALVULA DE ESTRANGULAMIENTO, ASEGURANDO DE ESTA MANERA LA REFRIGERACION.

se muestra un diagrama de flujo típico de estos sistemas.

Este tipo de sistemas de separación utilizan la inyección de glicol para deshidratar el gas y prevenir la formación de -- hidratos, debido a que los glicoles tienen baja presión de - vapor y mediante un sistema de recuperación adecuado, estos pueden ser reutilizados.

Etilen, dietilen y trietilen, son los glicoles utilizados pa ra este fin. La Tabla 4.5 muestra las propiedades físicas de estos glicoles.

En sistemas donde se opere a temperaturas abajo de 0°C (32°F) se presentan problemas con los glicoles, debido a que forman soluciones viscosas, por lo que presentan problemas para po der ser manejados.

La disminución del punto de congelación del agua por la adi ción de un glicol, se muestra en las figs. 4.10, 4.11 y 4.12 Experimentalmente se ha observado que la presencia de un hi drocarburo ligero en fase líquida disminuye ligeramente es- tas curvas.

Las condiciones de temperatura y concentración de los glico les, deben ser tal que se manejen soluciones líquidas, den- tro de los límites razonables de viscosidad. Las viscosida- des de soluciones agua-glicol, se muestran en las fig. 4.13, 4.14 y 4.15 .

Como mencionamos anteriormente la ecuación de Hammerschmidt, aplica solo para concentraciones de soluto menores de 20% -- en mol. Sistemas de inyección de glicol que operan abajo de -10°F (23.3°C) caen dentro de este valor.

Sorpresivamente, los datos de operación muestran que la ecua ción de Hammerschmidt, puede ser usada para diseñar sistemas

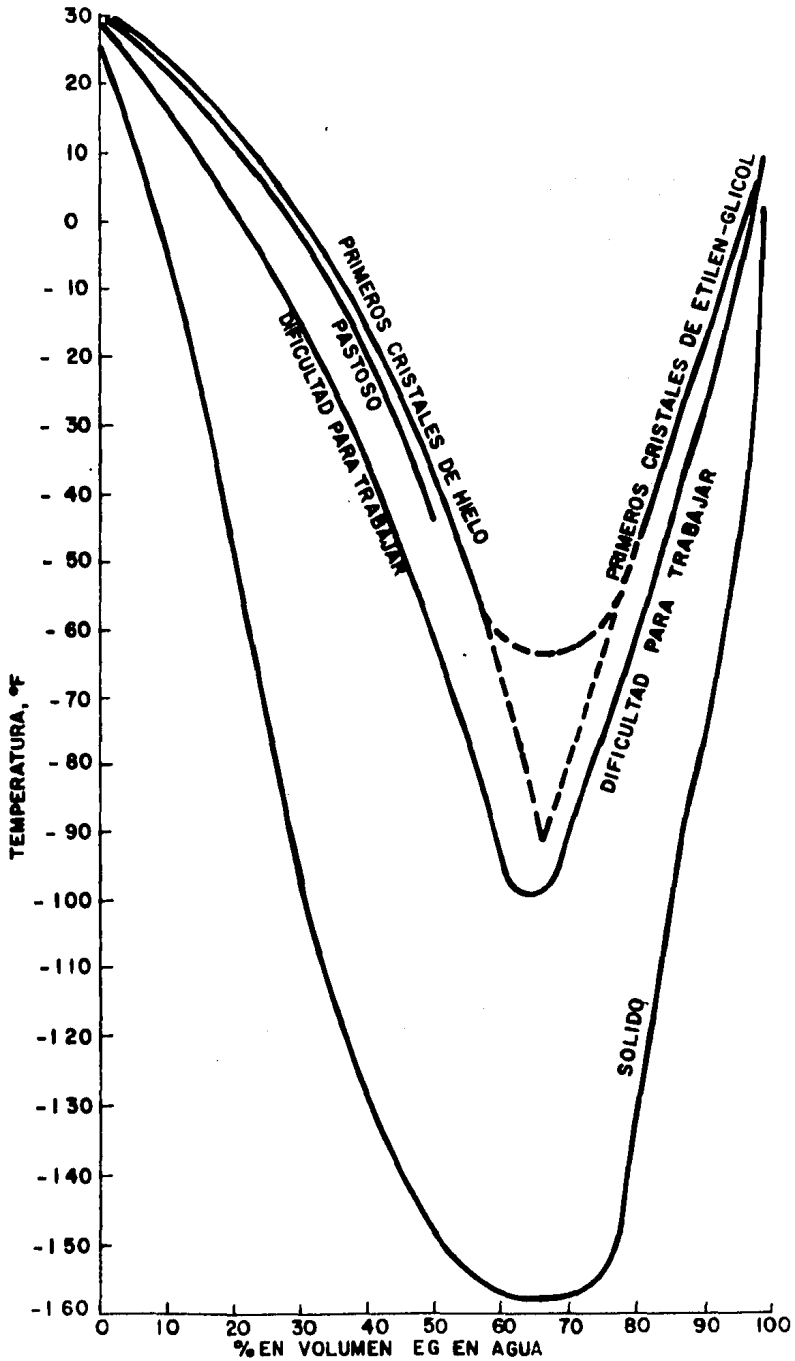


FIG. 4.10 CARACTERISTICAS DE MEZCLAS AGUA-ETILEN GLICOL A BAJAS TEMPERATURAS.

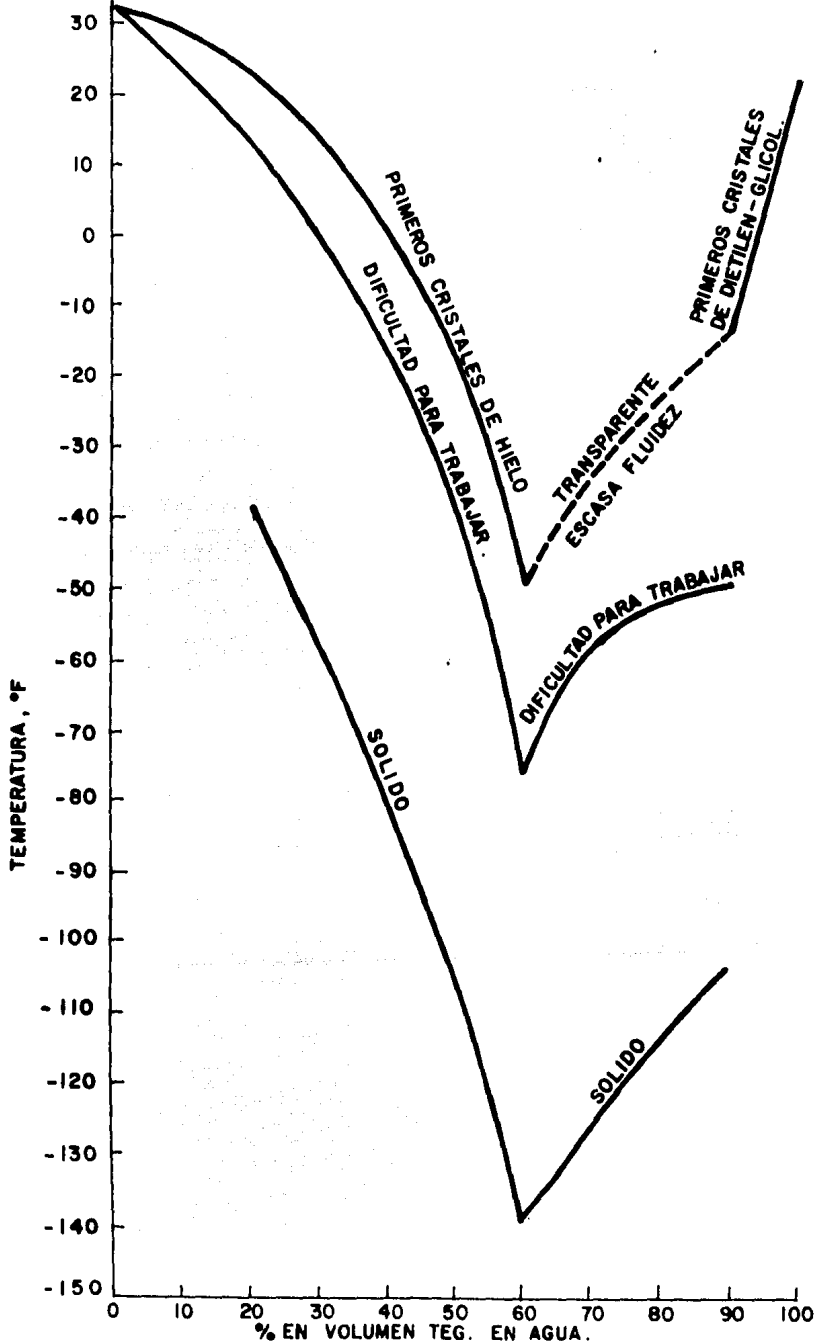


FIG. 4.11 CARACTERISTICAS DE MEZCLAS AGUA-DIETILEN GLICOL A BAJAS TEMPERATURAS.

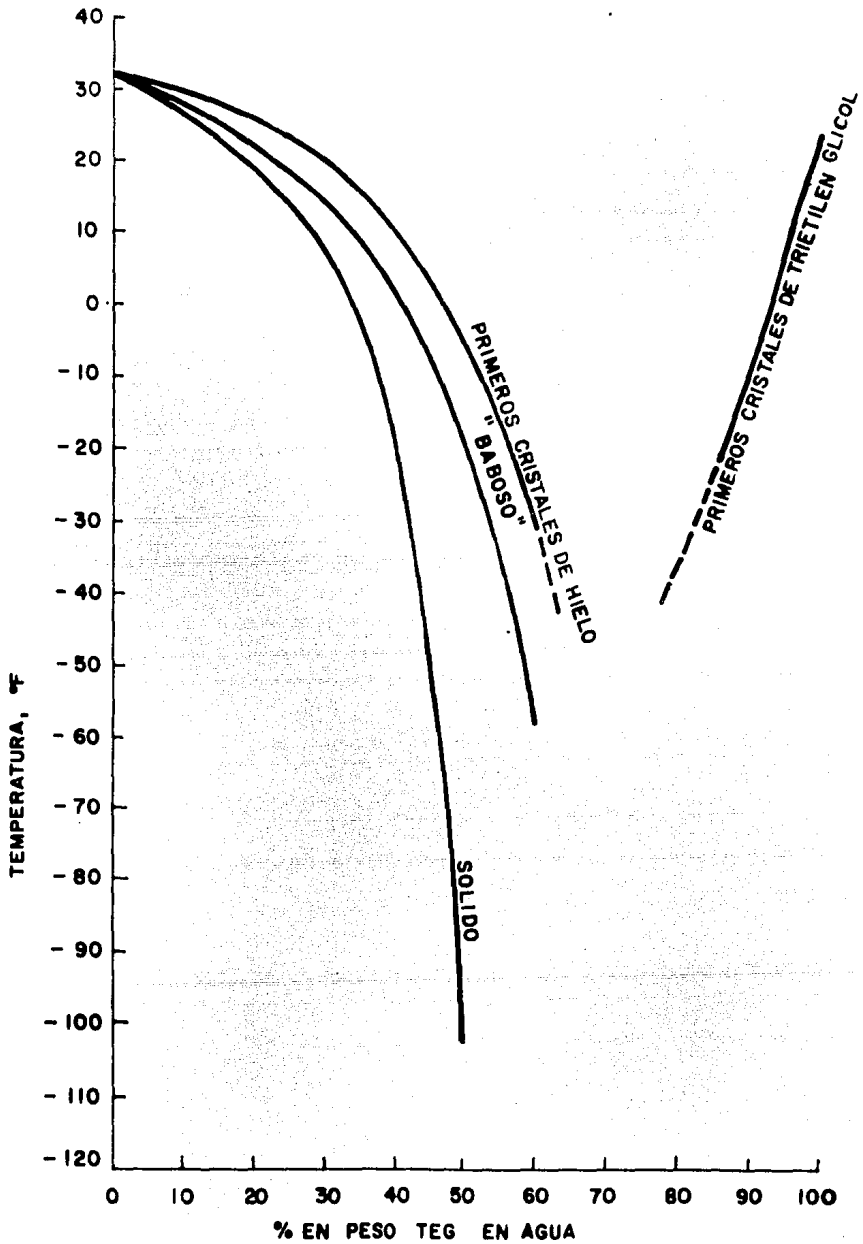


FIG. 4.12 CARACTERISTICAS DE MEZCLAS AGUA-TRIEILEN GLICOL A BAJAS TEMPERATURAS.

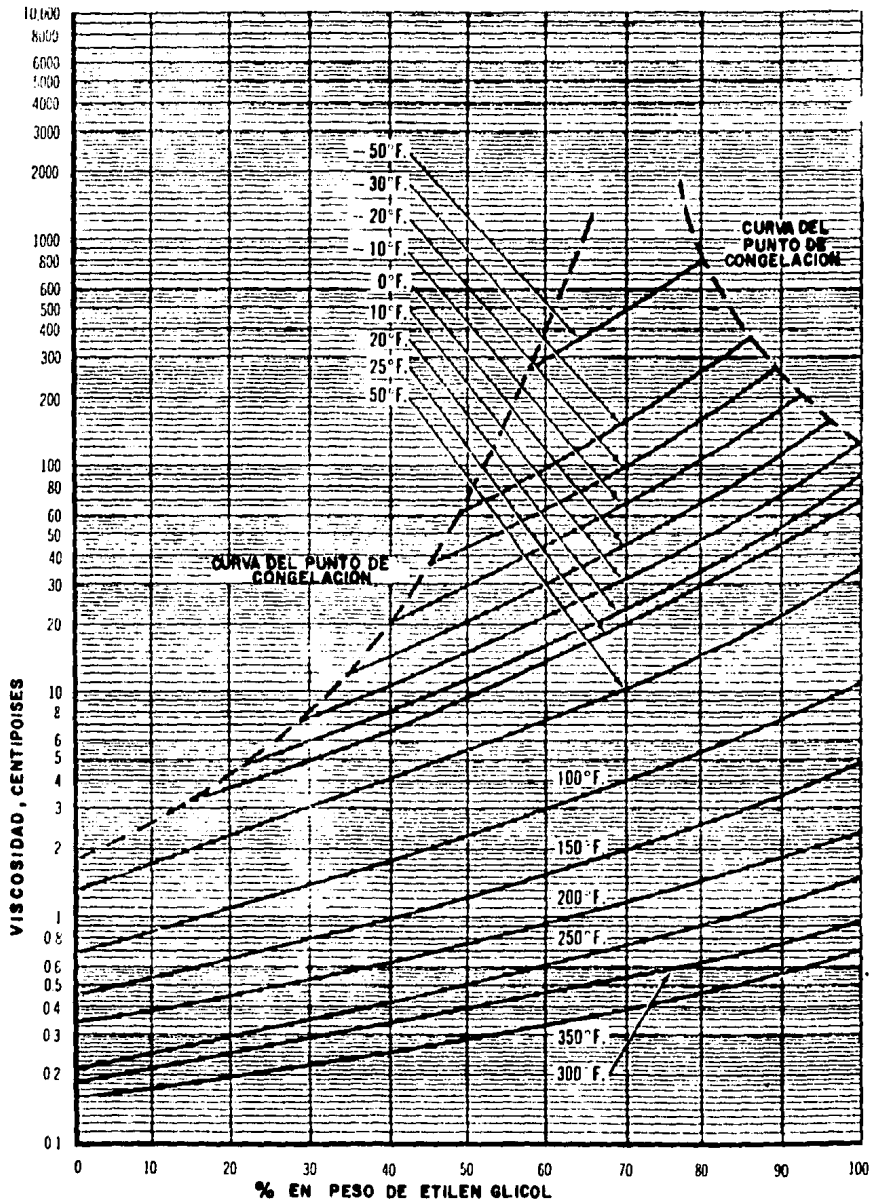


FIG. 4.13 VISCOSIDAD PARA SOLUCIONES AGUA-ETILEN GLICOL .

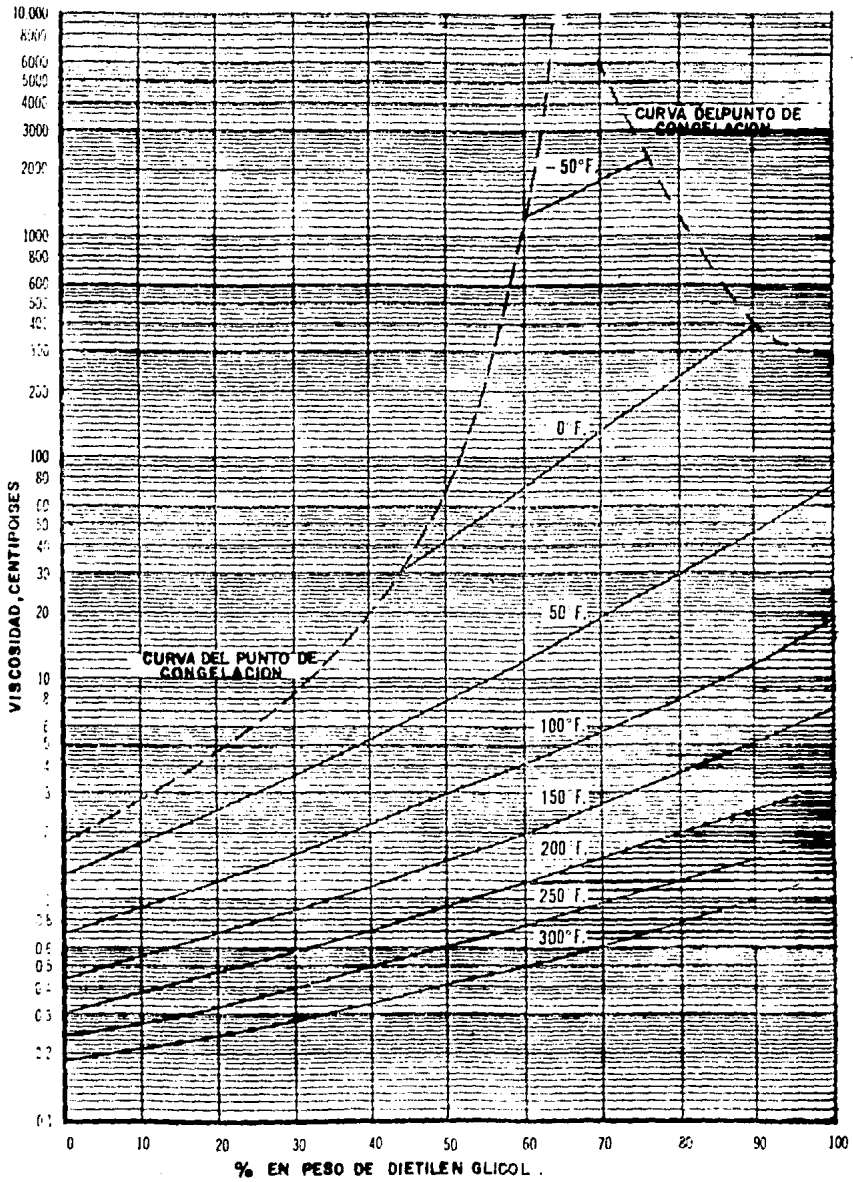


FIG. 4.14 VISCOSIDAD PARA SOLUCIONES AGUA -DIETILEN GLICOL .

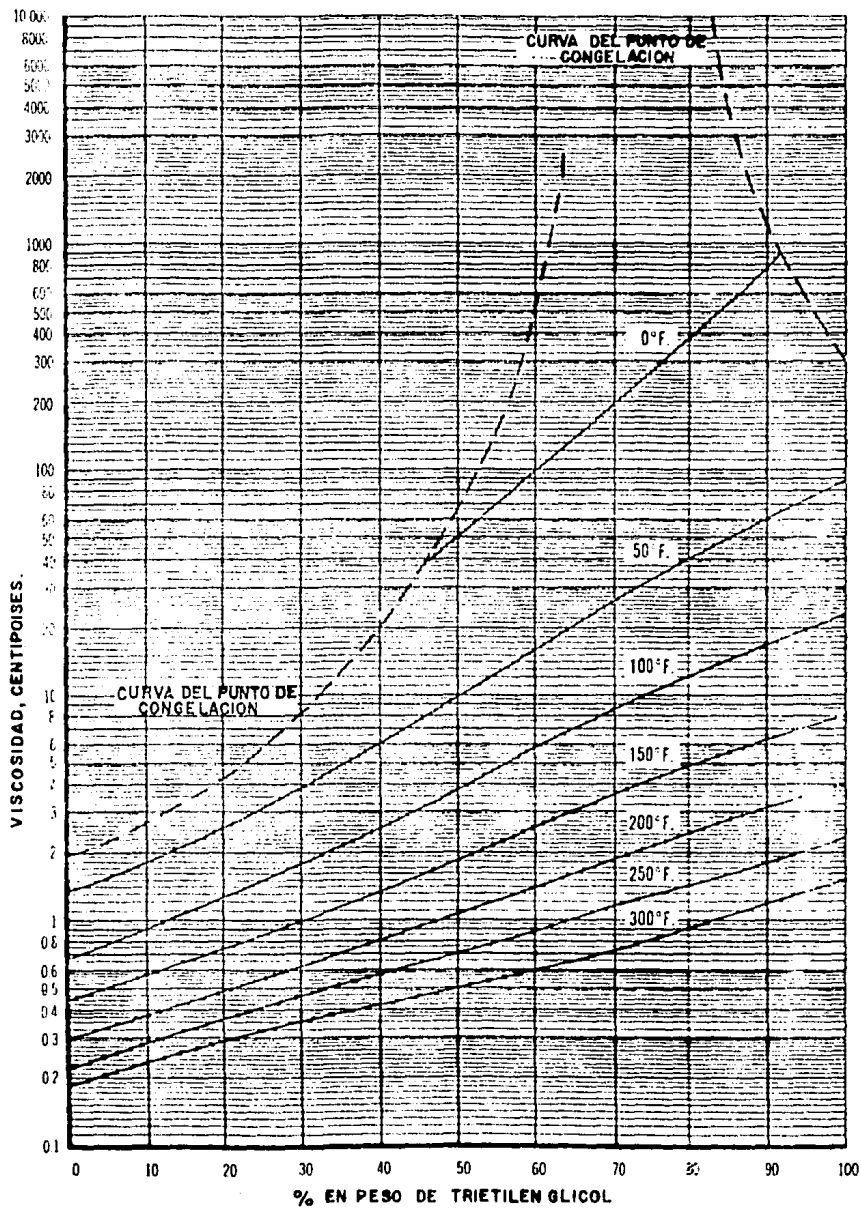


FIG. 4.15 VISCOSIDAD PARA SOLUCIONES AGUA-TRIEILEN GLICOL.

de inyección de glicol, operando a temperaturas tan bajas como -50°F (-45.5°C), con una concentración del 40% en mol (69.7% en peso) de etilen glicol.

Selección de Glicol.

La selección del glicol a utilizar es un compromiso entre la volatilidad y la solubilidad en hidrocarburos ligeros en fase líquida, desde luego es de mayor importancia la solubilidad, pues cualquiera de estos glicoles tienen baja presión de vapor.

La presión de vapor es inversamente proporcional al peso molecular de los glicoles, la solubilidad en hidrocarburos líquidos, es directamente proporcional al peso molecular de los glicoles.

El trietilen glicol tiene la presión de vapor más baja, pero no se considera, debido a que es más soluble en hidrocarburos líquidos, que el etilen y dietilen glicol.

El etilen glicol tiene presión de vapor más alta, pero es menos soluble en hidrocarburos líquidos y menos viscoso, además de ser un poco más barato que el dietilen glicol.

Algo que también debe ser tomado en cuenta, es el porcentaje de regeneración del glicol en los sistemas de separación a baja temperatura.

El glicol debe inyectarse en los puntos donde el gas húmedo alcance las condiciones necesarias para la formación de hidratos, en el caso de los sistemas de separación a baja temperatura, el glicol se inyecta corriente arriba del primer cambiador de calor.

Para obtener un mejor mezclado, se usa un inyector para atomizar el glicol. El diseño del inyector puede condicionar un flujo específico de glicol, dependiendo de la densidad y viscosidad del glicol, y, de la presión de operación del sistema. La adaptación y orientación del inyector puede requerir ajustes en campo para establecer las óptimas condiciones.

Las pérdidas por vaporización de los glicoles se pueden calcular con la siguiente ecuación:

$$m = \frac{P_v}{760} * \frac{M}{359} * \frac{492}{492 + T} * \frac{14.7}{P} * 10^6 = \frac{lb}{MMSCF} \quad (4.14)$$

Donde:

- m = Pérdidas por vaporización, lb/MMSCF
- P_v = Presión de vapor del glicol, a la temperatura de operación, mmHg, figs. 4.16, 4.17 y 4.18
- M = Peso molecular del glicol.
- T = Temperatura del separador, °F.
- P = Presión del gas, psia.

La solubilidad de los glicoles en hidrocarburos líquidos dependerá de las condiciones de operación y la composición de los hidrocarburos: por esta razón las pérdidas por solubilidad se deben estimar empíricamente o bien a partir de datos reportados en la literatura, como es el caso de la fig. 4.19

4.5 PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA OBTENER LA CANTIDAD DE ANTI - CONGELANTE QUE DEBE INYECTARSE

- 1.- Determinar la temperatura de formación del hidrato en el gas (mediante alguno de los métodos mencionados en el capítulo anterior).

- 2.- Elegir o establecer la temperatura mínima posible en el sistema.
- 3.- Calcular la cantidad de agua líquida presente a la temperatura establecida en el paso 2, utilizando el punto de rocío del agua a esa temperatura y una correlación del contenido de agua.
- 4.- Obtener el porcentaje en peso del inhibidor en el agua líquida a partir de la ecuación 4.1*. En esta ecuación ΔT = temperatura del paso 1 menos la temperatura del paso 2, de acuerdo a la ecuación 4.1.a. Obtener el flujo por unidad de tiempo de acuerdo a la ecuación 4.1.b.
- 5.- Se deben corregir las pérdidas en la fase vapor, para el caso de metanol, se pueden usar las fig. 4.5, 4.6 y 4.7 para determinar la solubilidad del metanol en hidrocarburos en fase gaseosa, y, a partir de la ecuación 4.14 para glicoles.
- 6.- Se deben corregir las pérdidas en hidrocarburos líquidos, utilizando la fig. 4.8 para el caso de metanol y estimar empíricamente estas pérdidas en el caso de los glicoles. Si no se cuenta con esta información, se puede usar la fig. 4.19 para estimar estos datos.

* Para soluciones concentradas de metanol, (arriba de 20 % en mol) se debe utilizar la ecuación 4.11, ver tabla 4.3.

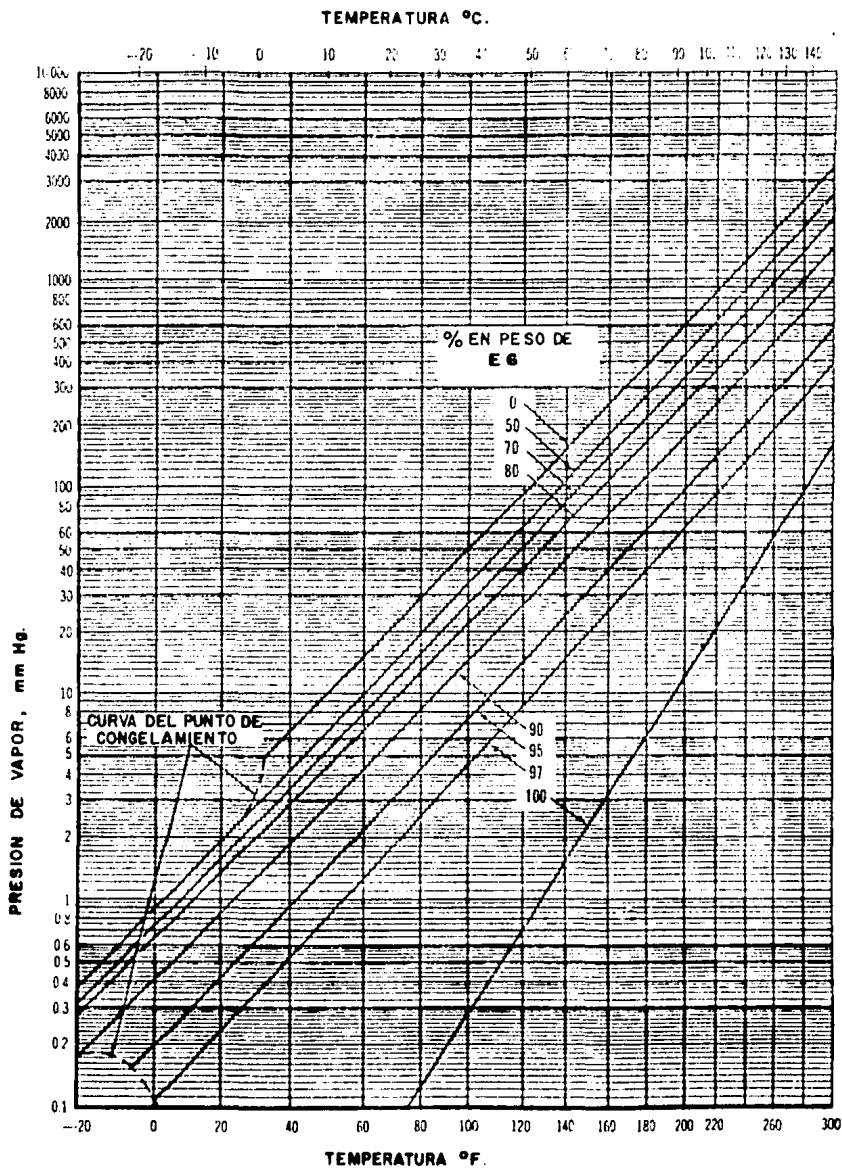


FIG. 4.16 PRESION DE VAPOR PARA SOLUCIONES AGUA-EG.

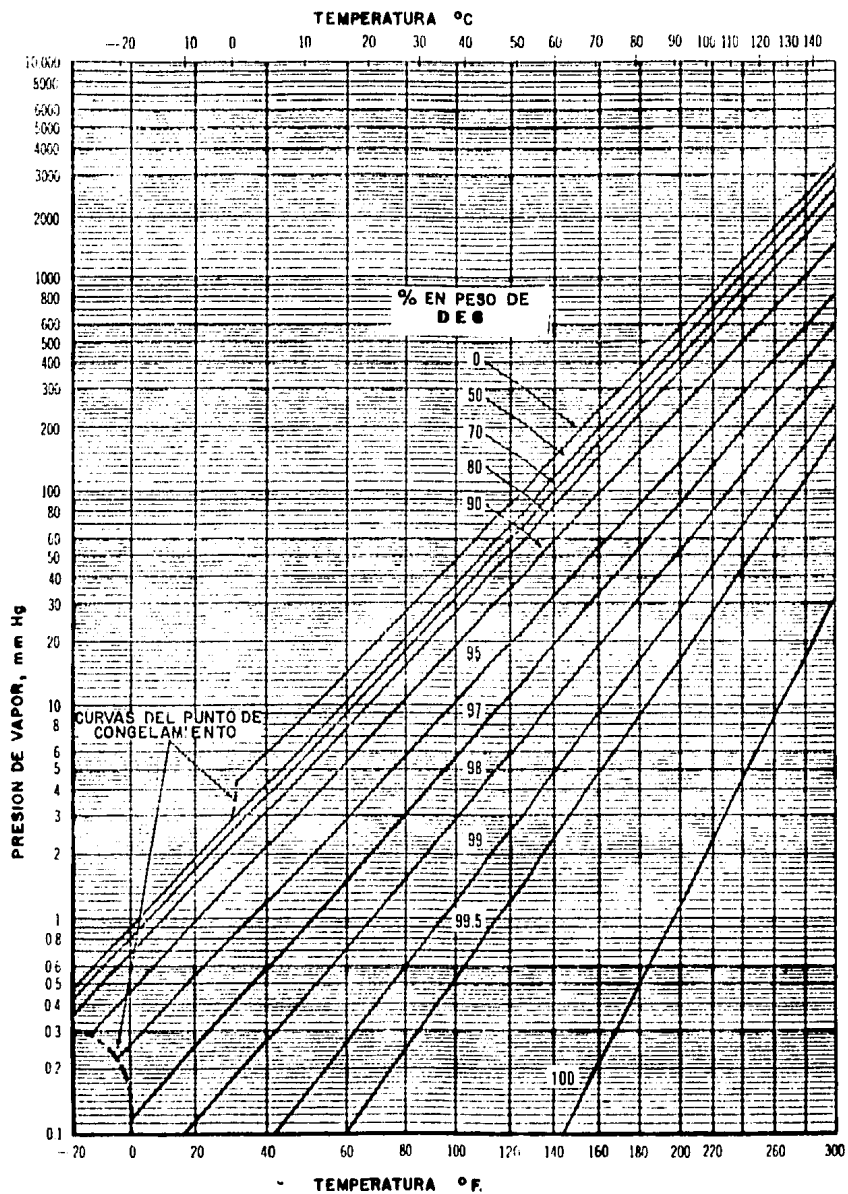


FIG. 4.17 PRESION DE VAPOR PARA SOLUCIONES AGUA-DEG.

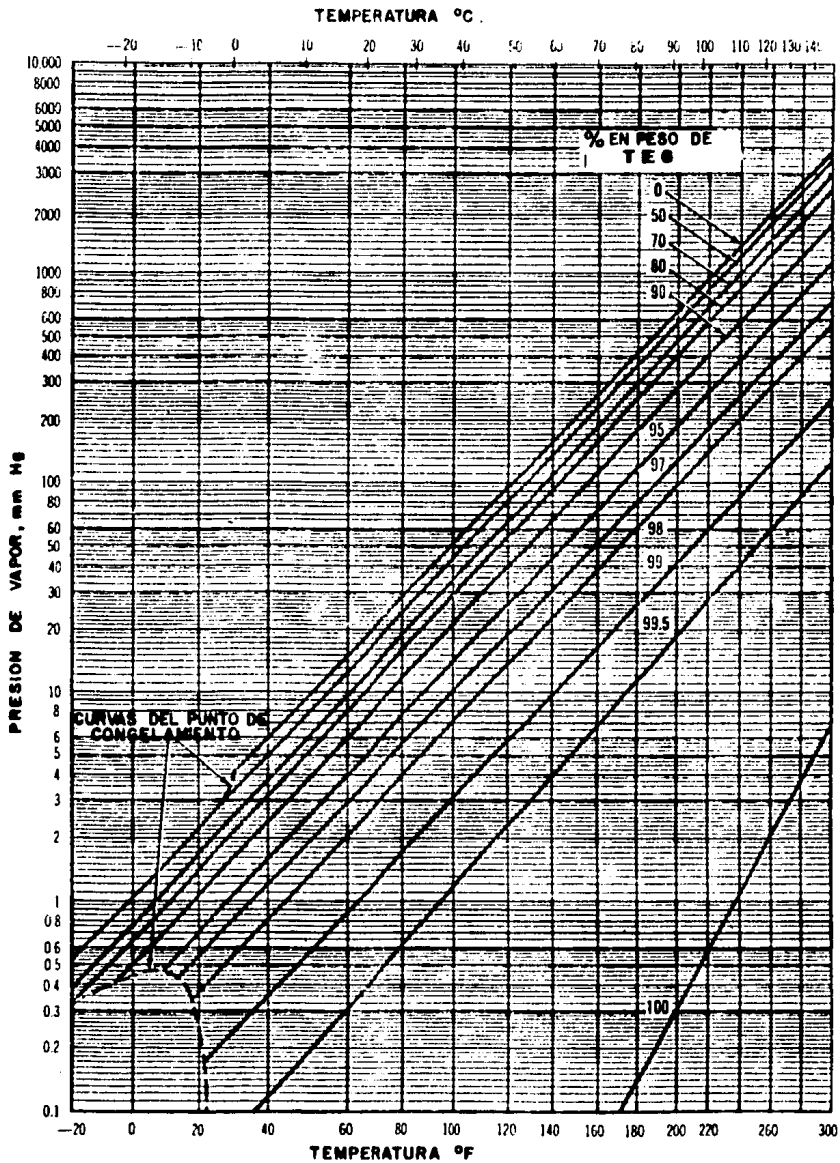


FIG. 4.18 PRESION DE VAPOR PARA SOLUCIONES AGUA-TEG.

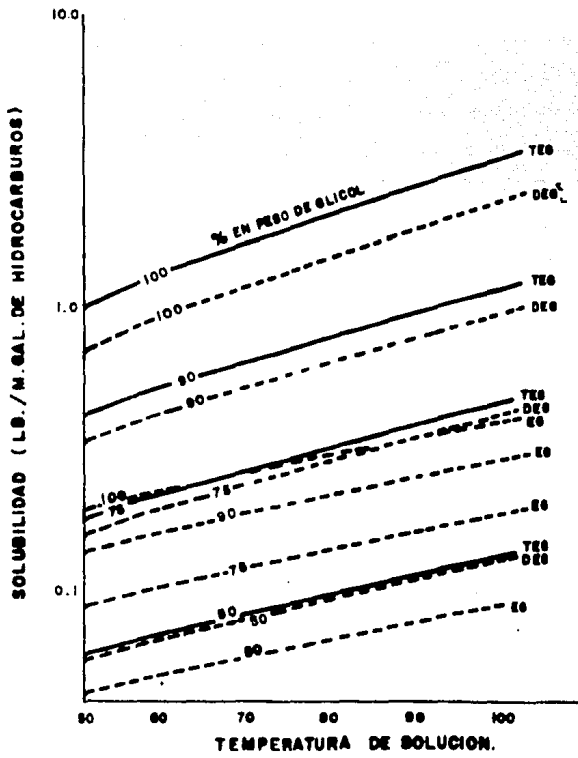


FIG. 4.19 SOLUBILIDAD DE GLICOLES EN HIDROCARBUROS LIQUIDOS.

TABLA (4.4)

PROPIEDADES FISICAS DEL METANOL

FORMULA	METANOL CH ₃ OH	ETANOL CH ₃ CH ₂ OH	AMONIACO NH ₃
Peso Molecular	32.04	46.07	17.03
Densidad Específica a 20°C con relación al agua a 4°C.	0.792	0.789	0.597 *
Punto de fusión, °C	-97	-112	-77.7
Punto de ebullición, °C	64.7	78.4	-33.4
Presión de vapor, a 20°C mmHg a 60°C	-6.0 12.1	8.0 26.0	-85.8 -74.3
Viscosidad, cP, a 25°C a 60°C	0.55 0.36	1.15 0.60	0.0065 0.00775
Calor específico, a 25°C	0.58	0.52	0.50

* Referida al aire a 1 ATM y 0°C.

TABLA (4.4.a)

SOLUBILIDAD DEL METANOL EN SOLVENTES ORGANICOS A 25°C.

Acetona	Completa
Benceno	Completa
Tetracloruro de Carbono	Completa
Eter Etflico	Completa
Heptano	2% en Peso

TABLA (4.5)

PROPIEDADES FISICAS DE LOS GLICOLAS.

FORMULA	EG C ₂ H ₆ O ₂	DEG C ₄ H ₁₀ O ₃	TEG C ₆ H ₁₄ O ₄
Peso molecular	62.1	106.1	150.2
Punto de Ebullición (°F)	387.1	472.6	545.9
a 760 mmHg (°C)	197.3	244.8	288.0
Presión de Vapor, a 25°C mmHg	0.12	0.01	0.01
Densidad a 25°C, g/cm ³	1.110	1.113	1.119
a 60°C, g/cm ³	1.085	1.088	1.092
Punto de Congelación, °C	-13.0	-8.0	-7.0
Viscosidad en cP, a 25°C	16.5	28.2	37.3
a 60°C	4.68	6.99	8.77
Tensión Superficial, a 25°C dinas/cm	47	44	45
Indice de Refracción, a 25°C	1.43	1.446	1.454
Calor específico, a 25°C	0.58	0.55	0.53

SOLUBILIDAD EN SOLVENTES ORGANICOS A 25°C (% EN PESO)

Acetona	8	Completa	Completa
Benceno	≤ 0.1	3.4	Completa
Tetracloruro de Carbono	1.4	0.28	0.4
Eter Etilico	3.1	0.3	6.0
Heptano	≤ 0.2	0.02	≤ 0.03
Metanol	Completa	Completa	Completa

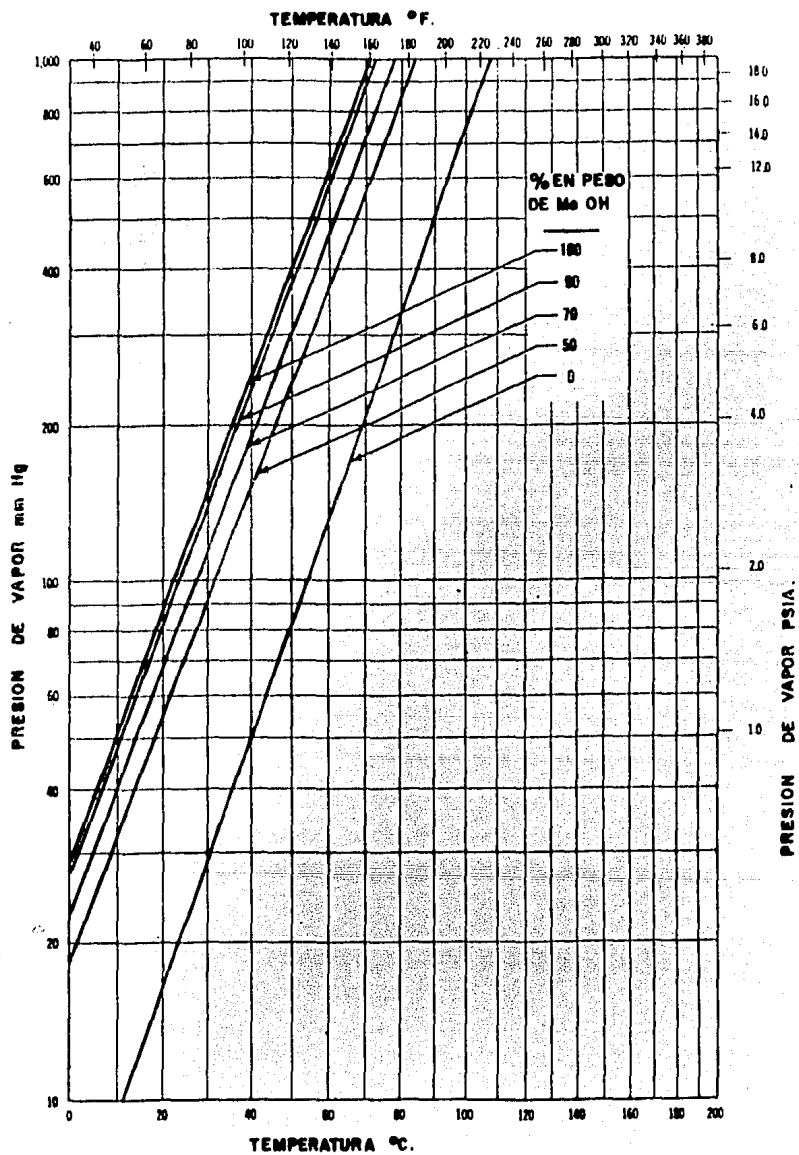


FIG. 4.20 PRESION DE VAPOR PARA SOLUCIONES AGUA-MeOH.

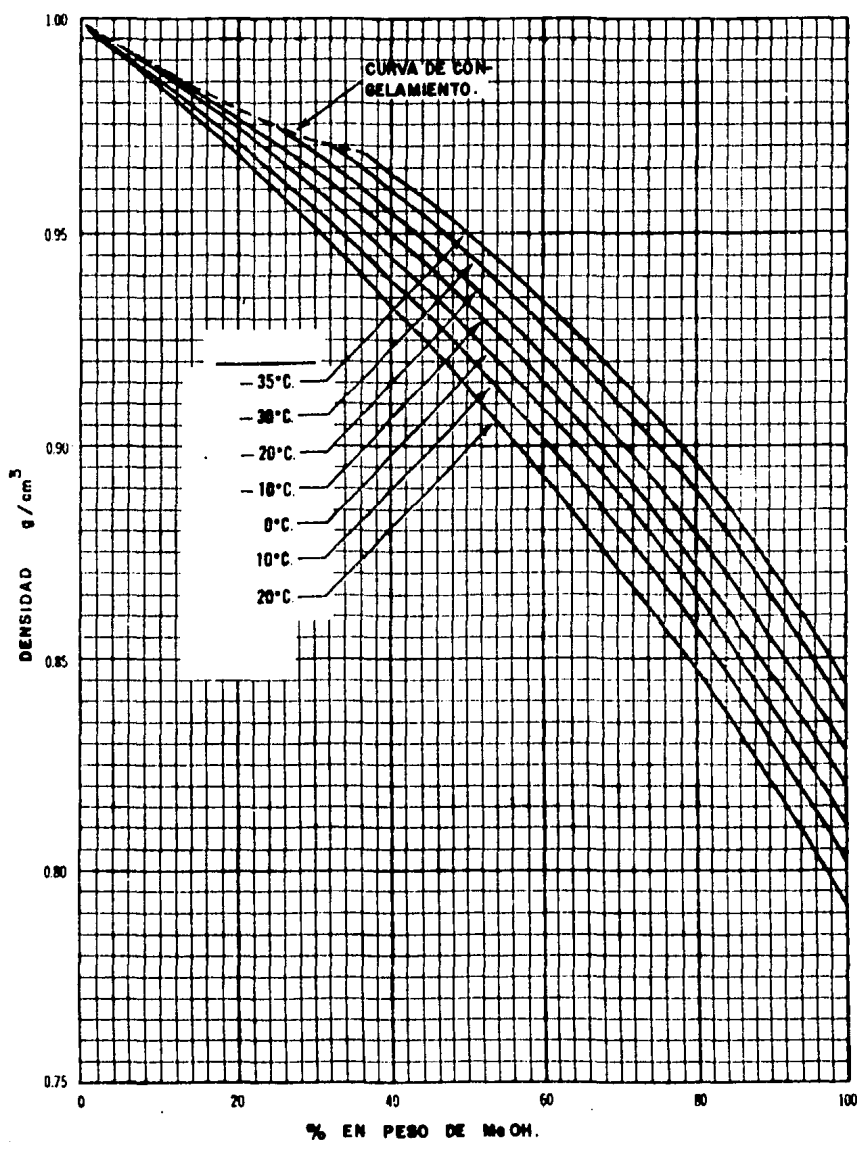


FIG. 4.21 DENSIDAD PARA SOLUCIONES AGUA-Me OH.

C A P I T U L O V**APLICACIONES Y RESULTADOS**

Una vez que se conocen los métodos de predicción de formación de hidratos, así como la sustancia y cantidad a inyectar para evitarlos, corresponde en este capítulo englobar y aplicar estos conceptos en una planta criogénica.

A manera de ejemplo tomaremos los datos desarrollados para la planta recuperadora de etano y licuables II, localizada en -- Cactus, Chiapas.

5.1 BASES DE DISEÑO.

Planta Recuperadora de Etano y Licuables II (Criogénica), Cactus, Chiapas, México.

5.1.1 Generalidades.

a) Función de la planta:

La planta se diseñará para recuperar etano y licuables a partir del gas natural proveniente de los pozos de Sitio Grande y Cactus, Chis., el cual habrá sido endulzado previamente.

b) Tipo de Proceso:

Para obtener una recuperación elevada se empleará el proceso criogénico, en el cual el gas se somete a un enfriamiento para así lograr una condensación parcial del mismo y poder separar mediante fraccionamiento lo que constituirá el gas residual y la mezcla de etano y licuables.

Se obtendrán como productos gas residual de alta presión y la corriente de etano e hidrocarburos más pesados. Una parte del gas residual servirá como combustible en la misma planta, otra parte se enviará a L.B. a la Planta Endulzadora de Etano, Gas de Regeneración y Propano para regeneración y el resto se comprimirá hasta 1100 lb/pulg² man, obteniéndose dos corrientes de gas residual de alta presión. Una de ellas, proveniente de regeneración de los deshidratadores, se enviará a L.B. a la Planta Endulzadora para tratamiento y la otra se enviará a L.B. hacia el gasoducto. La --

corriente de etano y licuables se enviará normalmente hacia la Unidad de Fraccionamiento localizada en la misma área.

5.1.2 Capacidad, Rendimiento y Flexibilidad.

a) Factor de Servicio:

Se considera un factor de servicio de 90% para el diseño de la planta.

b) Capacidad y Rendimiento:

La planta será diseñada para una carga de 500 MMPCSD que es el flujo normal y de diseño, considerándose una capacidad mínima de 250 MMPCSD (68°F, 14.2 psia). Podrá recuperarse el 85% del etano presente en la carga.

c) Flexibilidad:

La planta tendrá la flexibilidad de operar inicialmente la Torre DA-1101 como Desetanizadora, obteniéndose una recuperación de propano de 68% y como Desmetanizadora en una operación futura, obteniéndose una recuperación de etano de 85%.

La planta no seguirá operando cuando se presente una falla de electricidad, vapor, agua de enfriamiento o aire de instrumentos. A cualquier falla de éstas la carga se desviará, enviándola al Gasoducto Cd. Pemex-México. La unidad deberá tener facilidades tendientes a un paro ordenado, para el caso de que ocurriese alguna de estas fallas.

d) Previsiones para Ampliaciones Futuras:

No se preveen aumentos de capacidad por ampliaciones futuras.

5.1.3 Especificaciones de las Alimentaciones.

a) Gas de Alimentación:

La composición del gas húmedo de alimentación a la --- planta criogénica es la siguiente:

COMPONENTE	% MOL
METANO	76.556
ETANO	13.949
PROPANO	5.777
ISOBUTANO	0.813
BUTANO NORMAL	1.592
ISOPENTANO	0.335
PENTANO NORMAL	0.355
HEXANO (+)	0.471
BIOXIDO DE CARBONO	0.152
T o t a l	100.000
ACIDO SULFHIDRICO	4 ppm
AGUA	Saturado a las condiciones de alimentación en L.B.

Desgloce aproximado de Hexano (+):

COMPONENTE	% MOL
2 Metil Pentano	0.004
2.2 Dimetil Butano	0.080
3 Metil Pentano	0.054
Hexano	0.134
Benceno	0.008
Ciclohexano	0.019
2.4 Dimetil Pentano	0.004
2.3 Dimetil Pentano	0.076
Heptano	0.031
Metil Ciclohexano	0.008
2.3.4 Trimetil Pentano	0.004
2.2.4 Trimetil Pentano	0.019
Octano	0.015
Nonano	0.004
No Identificados	0.011
T o t a l	0.471

b) Flujo de Gas de Alimentación:

El flujo de diseño considerado es de 500 MMPCSD (68°F 14.2 psia).

c) Licuables:

La composición de la corriente de licuables proveniente de la Planta Endulzadora y Estabilizadora de Hidrocarburos Condensados II es la siguiente:

COMPONENTE	% MOL
METANO	0.008
ETANO	8.602
PROPANO	21.165
ISOBUTANO	5.851
n-BUTANO	19.298
ISOPENTANO	10.799
n-PENTANO	10.535
HEXANO (+)	23.707
BIOXIDO DE CARBONO	0.035
T o t a l	100.000

d) Flujo de Licuables:

El flujo de la corriente descrita en e es de 15,585 BPD a 60°F.

5.1.4 Especificaciones de los Productos.

a) Gas Residual:

La composición del gas residual, es la que se dá a continuación:

COMPONENTE	GAS RESIDUAL DE ALTA PRESION % MOL	GAS RESIDUAL A ENDULZAMIENTO % MOL
METANO	97.11	97.65
ETANO	2.76	2.22
PROPANO	0.04	0.03
n-BUTANO	0.01	0.00
BIOXIDO DE CARBONO	0.08	0.10
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

ACIDO SULFHIDRICO MENOS DE 1 ppm MENOS DE 1 ppm

b) Etano y Licuables:

COMPONENTE	% MOL
METANO	0.09
ETANO	49.21
PROPANO	25.64
ISOBUTANO	4.06
n-BUTANO	9.13
ISOPENTANO	3.00
n-PENTANO	3.03
HEXANO (+)	5.55
BIOXIDO DE CARBONO	0.29
T o t a l	100.00
ACIDO SULFHIDRICO	4-15 ppm

c) Flujo de los Productos:

Se obtendrán las siguientes cantidades de productos:

PRODUCTOS	MMPCSD (68°F, 14.2 Psia)	BPD (60°F)
Gas Residual a Endulzamien to	47.35	
Gas Residual de Alta Pre-- sión	336.94	
Etano y Licuables		81,098

5.1.5 Condiciones de la Alimentación en Límites de Batería.

a) Condiciones en Límites de Batería.

ALIMENTACION	ESTADO FISICO	PRESION (PSIG)			TEMP. °F		
		MAX.	NOR.	MIN.	MAX.	NOR.	MIN.
Gas Dulce	Gaseoso	995	960	950	104	95	85
Licuables	Líquido	350	350	316		100	

El gas se recibirá mediante un gasoducto.

b) Elementos de Seguridad Existente:

La línea de alimentación estará protegida con válvulas de seguridad.

5.1.6 Condiciones de los Productos en Límites de Batería.

PRODUCTO	ESTADO FÍSICO	PRESION MAN(PSIG)			TEMPERATURA-°F			FORMA DE ENTREGA
		MAX.	NOR.	MIN.	MAX.	NOR.	MIN.	
Gas Residual de Alta Presión	Gaseoso	1100	1100	1100	104	104	95	Gasoducto
Gas Residual a Endulzamiento	Gaseoso	1120	1120	1120	104	104	95	Gasoducto
Etano (+)	Líquido	694	315	315		85		Etanoducto

5.1.7 Almacenamiento.

El etano y los licuables se almacenarán fuera de límites de batería en un recipiente esférico con capacidad para 20,000 barriles a una presión máxima de operación de 150 psig y una temperatura de 0°F. La capacidad normal almacenada será de 10,000 barriles.

5.1.8 Servicios Auxiliares.

a) Vapor:

No se generará vapor dentro de límites de batería. Pemex proporcionará el vapor necesario para la planta en los niveles siguientes:

SERVICIO	PRESION (PSIG)	TEMPERATURA (°F)	CALIDAD	DISPONIBILIDAD
Alta	1450	825	Sobrecalentado	La requerida por diseño.
Media	640	655	Sobrecalentado	Obtenida de vapor - de extracción de -- turbina.
Baja	60	308	Saturado	La requerida por diseño.

El vapor de 275 psig para eyectores, se obtendrá en una estación reductora de presión a partir de vapor de 620 -- psig.

b) Condensado:

Se requiere una presión mínima de 50 psig para el retorno de condensado a Límite de Batería.

c) Agua de Enfriamiento:

Para los sistemas de enfriamiento se dispondrá, en forma ilimitada, de agua proveniente de torres de enfriamiento.

Las condiciones del agua en Límites de batería son las siguientes:

	PRESION (PSIG)	TEMPERATURA (°F)
ENTRADA	60	90
RETORNO	29	115

d) Agua para Servicios y Usos Sanitarios:

Se dispondrá, en forma ilimitada, de agua para servicios y usos sanitarios que se recibirá a 50 psig y 90°F en --

Límites de Batería.

e) Agua Potable:

El agua potable se suministrará en garrafones para su consumo.

f) Agua Contraincendio:

El agua para el servicio de contraincendio se recibirá a una presión de 170 psig y temperatura ambiente en Límites de Batería, siendo su disponibilidad ilimitada.

g) Aire de Instrumentos:

El aire de instrumentos se generará mediante un compresor localizado dentro de Límites de Batería. No se requerirá ninguna capacidad extra del compresor ni tampoco se integrará la red de aire a ningún sistema general fuera de Límites de Batería.

Presión del sistema, psig	125
Temperatura, °F	100
Punto de rocío, °F	-40
Impurezas (fierro, aceite)	Ninguna

h) Aire de Planta:

Se generará en un compresor dentro de Límites de Batería, el cual servirá como relevo del compresor de aire de instrumentos. La red de aire de planta no se integrará a ningún sistema fuera de Límites de Batería. No se requerirá ninguna capacidad extra del compresor:

Presión del sistema, psig	125
Temperatura, °F	100

i) Gas Combustible:

La demanda del gas combustible será cubierta con gas residual de baja presión de la misma planta. Este gas tendrá las siguientes características:

Composición: Idem gas residual de la Planta Criogénica (5.1.4.A).

Peso Molecular:	16.39
Densidad Relativa:	0.567
Poder Calorífico BTU/pie ³ :	925 (60°F, 1Kg/cm ²)
Presión:	220 psig
Temperatura:	85°F

j) Refrigeración:

Se utilizará como refrigerante propileno, el cual se recibirá de autotanques en Límites de Bateria a 212 psig (15 Kg/cm²) y 86°F (30°C), siendo su disponibilidad ilimitada.

La composición del refrigerante es como sigue:

COMPONENTE	% MOL
PROPILENO	95.28
ETANO	1.05
PROPANO	3.67
T o t a l	100.00

k) Desfogue:

La red de tubería de desfogue se diseñará hasta Lími-

tes de Batería. Los cabezales dentro de L.B. se unirán a los cabezales del complejo con las siguientes características:

	PRESION (PSIG)
Cabezal desfogue húmedo	30
Cabezal desfogue seco	30

5.1.9 Condiciones Climatológicas.

a) Temperatura:

Máxima Extrema	104	°F
Mínima Extrema	48.2	°F
Máxima Promedio	100	°F
Mínima Promedio	69.5	°F
Promedio	78.30	°F
Promedio del Mes Más Caliente	86.5	°F
Promedio del Mes Más Frío	51.8	°F
De Bulbo Húmedo Promedio	82	°F

b) Precipitación Pluvial:

Horario Máximo	83	mm
Máxima en 24 Horas	672	mm
Anual Media	2,242.5	mm

Número de tormentas en cada mes:

Enero	0	Julio	3
Febrero	0	Agosto	1
Marzo	0	Septiembre	0
Abril	3	Octubre	0
Mayo	5	Noviembre	0
Junio	3	Diciembre	0

c) Viento:

Dirección de los vientos dominantes: De Norte a Sur
 Dirección de los vientos reinantes: De Noreste a Suroeste
 Velocidad media: 20.7 km/hr
 Velocidad máxima: 240 km/hr

d) Humedad:

Máxima: 95 % a 83°F
 Mínima: 75 % a 100°F

e) Atmósfera:

La presión atmosférica en el sitio de la planta es de 1.03 kg/cm² abs (14.7 psia). La atmósfera es corrosiva y contiene como contaminantes CO, CO₂, Cl, H₂O, y H₂S.

5.1.10 Localización de la Planta.

a) Coordenadas de Límites de Batería:

N 55.000 a N 160.000
 E 79.50 a E 229.50

b) Elevación de la Planta sobre el Nivel del Mar:

10 m.

5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

5.2.1 Descripción General de la Planta.

a) Sección de Deshidratación del Gas de Carga.

El gas dulce proveniente de la planta estabilizadora de condensados III, se une a la corriente de gas dulce de plantas Girboto.

Ya unidas las corrientes a una temperatura de 43°C , y una presión de $67.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, constituyen la carga a la planta --criogénica. A estas condiciones de presión y temperatura, la corriente gaseosa se enfría en el enfriador de gas de carga --EA-2120 A/B hasta la temperatura de deshidratación de 35°C , pasando enseguida al separador de gas de alimentación FA-2101. En este separador se elimina el líquido que haya sido arrastrado por el gas. Generalmente es agua aunque puede contener hidrocarburos que se hayan condensado .

El agua se envía al drenaje, y los hidrocarburos son enviados a la unidad endulzadora y estabilizadora de hidrocarburos condensados.

La corriente gaseosa proveniente del FA-2101 continúa hacia --los deshidratadores que están empacados con alumina y mallas --moleculares, teniendo una capacidad global de adsorción de -- 4.3 kg de agua/ 100 kg de desecante. Estos equipos se identifican como DA-2102 A/D.

La deshidratación se lleva a cabo hasta lograr un contenido --de humedad menor de 0.1 ppm . Correspondiente a un punto de rocío de -101°C .

El sistema trabaja con dos recipientes en la etapa de adsorción, uno en la etapa de regeneración y otro en la etapa de enfriamiento.

Durante la etapa de regeneración, los deshidratadores operan a 293°C y 14.2 kg/cm² man, mientras que en la etapa de adsorción trabajan a 35°C y 66.8 kg/cm² máx.

Una vez que se ha deshidratado el gas, pasa a los trenes de enfriamiento.

b) Sección Criogénica.

b.1) Enfriamiento del Gas de Carga.

El gas seco proveniente de los deshidratadores a una presión de 65.7 kg/cm² man., se divide en dos corrientes. Los flujos deseados a través de los dos trenes de enfriamiento son: ---- 10.64 MMm³SD (EA-2102, EA-2104 y EA-2106) y 3.52 MMm³SD ---- (EA-2101, EA-2103 y EA-2105).

La corriente de gas se enfría a 19.5°C en el EA-2102 contra gas residual, a 4.4°C en el EA-2104 contra propileno refrigerante y a -1.5°C en el EA-2106 contra gas residual.

La corriente de gas que pasa al otro tren de enfriamiento se enfría a -14.5°C en el EA-2101 contra gas residual, a -17.8 °C en el EA-2103 contra propileno refrigerante y a -21.7°C en el EA-2105 contra gas residual.

Después de esta primera etapa de enfriamiento, las dos corrientes pasan al primer separador de gas deshidratado ---- FA-2102, donde se separan los hidrocarburos condensados, de las corrientes gaseosas.

Los líquidos recuperados en este separador se envían al primer separador de carga a torre desmetanizadora, FA-2103.

La fase gaseosa del FA-2102, a una temperatura de -6.7°C y una presión de $64 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, nuevamente se divide en dos corrientes, para ser enfriada, los flujos deseados son: --- $9.37 \text{ MMm}^3\text{SD}$ en el EA-2108 y 3.12 en el EA-2107, ambas corrientes se enfrían hasta -18.3°C contra propileno refrigerante. Estas corrientes no tienen mayor enfriamiento en el EA-2109 y EA-2110, ya que en estos equipos se desvía la corriente de gas residual, el directo solo se utiliza por requerimiento en la operación inicial de la planta.

Después de esta segunda etapa de enfriamiento las dos corrientes unidas pasan al FA-2104, segundo separador de gas deshidratado, en donde se separan los hidrocarburos condensados. Estos líquidos se envían hacia el FA-2105, segundo separador de carga a torre desmetanizadora.

El efluente gaseoso del FA-2104, a una temperatura de -18°C y una presión de $63 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, se alimenta al primer expansor.

b.2) Expansión del Gas de Carga.

La corriente gaseosa se somete a una expansión desde 63 hasta 17.5 kg/cm^2 , con el fin de lograr una mayor recuperación de los licuables presentes en el gas. Esta disminución de presión se logra con dos expansores en serie, GC-2101 y GC-2102, teniendo dos enfriadores intercalados.

La primera expansión se realiza de 63 a $39 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, en el GC-2101. La velocidad del expansor se ajusta automáticamente para controlar la presión que debe conservar el sistema de deshidratación.

La descarga de este expansor se une a la corriente líquida -- del FA-2104, para pasar al FA-2105, segundo separador de carga a desmetanizadora, el cual trabaja a -35°C y $39\text{ kg/cm}^2\text{ man.}$

Al efluente gaseoso de este separador se le une el efluente gaseoso del FA-2103, y ya unidas, se divide en dos corrientes; los flujos desados son: $3.56\text{ MMm}^3\text{SD}$, que pasan a través del EA-2111, que solo sufre enfriamiento en la operación inicial y $8.3\text{ MMm}^3\text{SD}$, que pasan a través del EA-2112 y se enfrían hasta -45.5°C contra gas residual efluente del cuarto separador de carga a desmetanizadora, FA-2107.

La corriente de estos enfriadores, se recibe en el FA-2106 -- tercer separador de carga a desmetanizadora, a -42.5°C .

De este separador se alimenta al segundo expansor, el GC-2102, en donde la corriente gaseosa completa su expansión. Al disminuir su presión de 38 a $17.5\text{ kg/cm}^2\text{ man.}$ La velocidad de este expansor se regula, controlando la presión en el FA-2106.

La carga al GC-2102 que es de $6.25\text{ MMm}^3\text{SD}$ de gas, se controla desviando $5.2\text{ MMm}^3\text{SD}$, hacia la línea de salida de vapores de la torre desmetanizadora, esto es con el fin de no sobrecargar el expansor, ya que el proceso trabaja a menor condensación de licuables durante la operación inicial.

Como consecuencia de la desviación de la corriente mencionada, será necesario tomar $2.46\text{ MMm}^3\text{SD}$ de gas de la línea de salida de gas residual del primer enfriador de carga contra gas residual de alta presión, EA-2101, para complementar la succión del compresor GB-2101.

La descarga de este expansor, a -67.7°C , pasa al FA-2107, -- cuarto separador de carga a desmetanizadora, de donde parte una de las corrientes de gas residual. Los líquidos recuperados, al igual que el de los separadores FA-2103 y FA-2105 y --

FA-2106, se alimenta a la torre desmetanizadora.

c) Torre Desmetanizadora.

Esta torre que para la operación inicial de la planta, trabaja como desmetanizadora, tiene por función separar el metano y etano del resto de los hidrocarburos licuables.

La torre es alimentada con licuables del FA-2107 mediante la bomba GA-2101/R, al plato 1; con licuables del FA-2106, por diferencia de presión, al plato 6; con licuables del FA-2103, por diferencia de presión, al plato 8 y con licuables del FA-2105 por diferencia de presión al plato 18.

Esta torre consta de 30 platos de tipo válvula de dos pasos. Sus condiciones de operación son: -12°C y $24.6 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, en el domo; 92°C y $24.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, en el fondo. Cuando opere como desmetanizadora las condiciones serán: -83°C y $24.6 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, en el domo; 27°C y $24.9 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, en el fondo. El calor requerido para su operación es suministrado a los fondos por los rehervidores EA-2113A/B y el EA-2114 de balance, los cuales utilizan vapor saturado de $4.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$ En los dos primeros el vapor se suministra libremente y el condensado se elimina por medio de trampas de vapor, mientras que en el último el vapor se suministra por control de temperatura del plato 30.

El nivel de fondo de la torre se controla con la descarga de las bombas GA-2102/R. Normalmente el paso de licuables de la torre al FA-2108, se efectúa por diferencia de presión.

Las bombas GA-2102/R se emplean únicamente cuando el tanque de licuables, que normalmente opera a 73°C y $16.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$ aumenta su presión hasta $25 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$ Por dejar de recibir la corriente proveniente de la planta endulzadora y estabilizadora de condensados, que abaten su presión de equilibrio. Los licuables de este tanque se envían a la unidad tratadora y fraccionadora de hidrocarburos III, por control de ----

nivel o se enviarán hacia almacenamiento, en la eventualidad de que la unidad tratadora y fraccionadora no los reciba. -- Las bombas GA-2103A/R, se utilizarán únicamente cuando se en vien licuables al complejo petroquímico de Morelos, Ver.

El FA-2108 recibe 15,584B/D de líquidos proveniente de la esta bilizadora de condensados.

El producto del domo de la torre DA-2101, que para el caso inicial esta constituido por metano y etano, pasa a formar parte del gas residual producto. Esta corriente a -12°C y $24.6 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$, es enfriada hasta -39°C al unirsele el flujo de $5.27 \text{ MMm}^3\text{SD}$ procedentes del tercer separador de carga a desmetanizadora, FA-2106; a esta temperatura, intercambia calor en el EA-2105 calentandose 1°C , luego intercambia calor en el EA-2101, calentandose hasta 4.5°C .

El control de presión de la desmetanizadora se efectua co rr iente ab ajo de EA-2101, y se lleva en intervalos escalonados, permitiendo el paso del gas hacia los compresores de gas residual de alta presión GB-2103A/B y R, y, para enviar a desfogue el gas que no pueda ser manejado por los compresores.

El efluente gaseoso del FA-2107, constituye la otra corriente de gas residual, esta corriente a -68°C y $17.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$ intercambia calor en el EA-2112, calentándose a -37°C ; en seguida pasa al EA-2106 para enfriar el gas de carga, en este intercambio adquiere la temperatura de -14°C y por último in ter cambia calor en el EA-2102, calentándose hasta 32°C . De esta corriente de gas residual, se toman: $0.67 \text{ MMm}^3\text{SD}$ para enfriar los deshidratadores después de la regeneración, y, $11.525 \text{ MMm}^3\text{SD}$ como combustible para el calentador de gas de regeneración, BA-2101. El resto del gas residual pasa al pri mer compresor GB-2101.

d) Sección de Compresión del Gas Residual.

La sección de compresión del gas residual esta constituida por los compresores GB-2101, GB-2102 y GB-2103A,B/R.

d.1) Primero y Segundo Compresor de Gas Residual, GB-2101 y GB-2102.

La compresión del gas residual se efectúa en las dos unidades en serie, los GB-2101 y GB-2102, tienen la finalidad de proporcionarle la presión necesaria al gas efluente del FA-2107, para que pueda unirse a la corriente gaseosa procedente de la desmetanizadora, que tiene una presión más alta, y así -- unidas ser succionadas por los compresores de gas residual de alta presión. Entre ambos compresores se incrementa la -- presión del gas residual desde 14.8 hasta 20.7 kg/cm², co--- rrespondiendo un incremento de 3.2 kg/cm² para el primero y 2.7 kg/cm², para el segundo. Para un flujo de 6.95 MMm³SD.

d.2) Compresores de Gas Residual de Alta Presión GB-2103 -- A,B/R.

Los compresores de gas residual de alta presión, se diseñaron para manejar el 50% del flujo normal (4.7 MMm³SD), cada uno, de manera que cuando se tenga recuperación de etano (a futuro), con dos máquinas bastará y se dispondrá de una tercera como relevo.

Durante la operación inicial, se requiere la utilización de -- las tres unidades para poder manejar el incremento del gas re -- sidual derivado del hecho de no recuperar el etano.

Los compresores son accionados por turbinas de vapor, succio -- nan a 20.8 kg/cm² y 31°C, y, descargan a 79.9 Kg/cm² y 108°C.

El cabezal de succión de estos compresores se mantiene a presión constante, enviando el exceso de gas a desfogue.

Se cuenta con tambores separadores de líquidos en la succión de la segunda etapa, así como del gas de recirculación en la descarga de las máquinas.

Para mantener las condiciones de temperatura del gas, el sistema dispone de interenfriadores y de enfriadores del gas de recirculación; en los enfriadores se regula el contenido de agua. La filosofía de este control es evitar la utilización de agua cuando no se tenga flujo mínimo o cuando sea necesario enfriar el gas residual, situación que se tendrá a futuro.

En la descarga de cada compresor y antes de su válvula MOV, se cuenta con una válvula de tres vías con objeto de inducir el paso del gas residual a través de los enfriadores de gas de recirculación durante la operación inicial, ya que en este caso, dicho gas no se empleará en los rehervidores de fondo de la DA-2101 por no poseer la cantidad de calor requerida para este tipo de operación. Por el contrario, la mencionada válvula se posicionará para no enfriar el gas residual, cuando se opere la planta con recuperación de etano, ya que entonces el contenido de calor del gas será suficiente para este tipo de operación y no será necesario utilizar vapor en los rehervidores EA-2113A/B.

El gas residual, después de haber sido manejado por los compresores GB-2103A,B/R, ya sea que se use como medio de calentamiento o no, se enfría en el EA-2115 hasta una temperatura de 44°C para ser enviado al gasoducto como gas residual de alta presión a 77.3 kg/cm².

e) Sección de Refrigeración.

La finalidad de esta sección es contribuir en el enfriamiento del gas de carga para lograr la recuperación de licuables y la condensación de los vapores de almacenamiento. Esta diseñada para emplear propileno como refrigerante en circuito cerrado, proporcionando a la planta dos niveles de refrigeración.

e.1) Primer Nivel de Refrigeración.

El ciclo de refrigeración se inicia en el acumulador de propileno refrigerante FA-2201, que opera a 43°C y 17 kg/cm^2 . De este equipo y por diferencia de presión, el propileno fluye hacia el primer enfriador de carga, EA-2103; segundo enfriador de carga, EA-2104; enfriador de licuables hacia almacenamiento, EA-2203; y debido a la expansión que sufre el propileno, se logra el primer nivel de refrigeración que es de -23°C a 1.7 kg/cm^2 .

Los vapores formados en los enfriadores como consecuencia de la expansión y del intercambio térmico con el proceso, pasan al FA-2202, tanque de succión de la segunda etapa del compresor GB-2201A,B/R.

e.2) Segundo Nivel de Refrigeración.

Del tanque de segunda etapa FA-2202, fluye propileno líquido al tercer enfriador de carga, EA-2107; cuarto enfriador de carga, EA-2108 y al condensador de vapores de almacenamiento, EA-2204; donde por control de nivel de los mismos, se logra el segundo nivel de refrigeración que es de -45°C al abatirse la presión de 1.7 a 0.09 kg/cm^2 . Los vapores producidos en estos enfriadores pasan al FA-2203, tanque de succión de la primera etapa del compresor.

El FA-2203 cuenta con un serpentín de calentamiento alimenta

do con propileno de 87°C y 18 kg/cm^2 , con el fin de evaporar el líquido que haya logrado acumularse. Asimismo, cuenta con la bomba de vaciado rápido GA- 2201 que permite desalojar -- cualquier nivel de líquido que se haya formado como conse--- cuencia de algún descontrol en la operación, mandándolo al - tanque acumulador de refrigerante.

e.3) Sistema de Compresión.

El sistema de compresión se diseñó para que operaran dos máquinas en paralelo y teniéndose otra como relevo. Cada unidad maneja el 50% del flujo normal.

En operación inicial de la planta, la sección de refrigera--- ción operará al 50% de su capacidad normal, por lo que única mente se requiere trabajar un solo compresor de refrigera--- ción.

Los compresores de refrigeración GB-2201A,B/R, succionan en - su primera etapa, vapores del FA-2203 a una presión de 0.09 kg/cm^2 y en su segunda etapa, vapores del FA-2202 a una presión de 1.7 kg/cm^2 y descargan el propileno a una presión de 18 kg/cm^2 y 87°C . El gas pasa a continuación a los condensadores EA-2202 A/F en donde cede el calor latente al enfriarse contra agua y el propileno condensado pasa al acumulador de propileno, cerrándose así el ciclo de refrigeración.

f) Almacenamiento.

La sección de almacenamiento esta constituida por la esfera FA-2205 de 20,000 barriles de capacidad, el paquete de refri geración PA-2201, el condensador de vapores de almacenamien- to EA-2204, el enfriador de licuables a almacenamiento ---- EA-2203. El tanque de condensados a almacenamiento FA-2204 y la bomba de licuables de almacenamiento GA-2202. La esfera -

opera a -18°C y 7 kg/cm^2 , esta presión se mantiene por medio del paquete de refrigeración, que arranca automáticamente por la acción de su propio sensor de presión.

Tanto la esfera como el tanque de condensados FA-2204, cuentan con controladores de presión, que enviarán vapores hacia el desfogue en caso de que los sistemas de refrigeración, -- por alguna causa, llegaran a ser insuficientes.

Como sabemos la formación de hidratos, se lleva a cabo en los puntos más fríos del proceso, en el tren de enfriamiento y en los turboexpansores. En este caso solo mostraremos el cálculo en el tren de enfriamiento "A", debido a que el procedimiento es el mismo para todos los casos.

5.3 PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA LA INYECCION DE INHIBIDORES DE FORMACION DE HIDRATOS.

- 1.- Calcular las condiciones de presión y temperatura a las que se espera que se formen los hidratos.

En este caso se utilizarán los métodos gráficos para la obtención de estos datos.

- 2.- Determinar la cantidad de agua condensada, en el tren de enfriamiento "A".

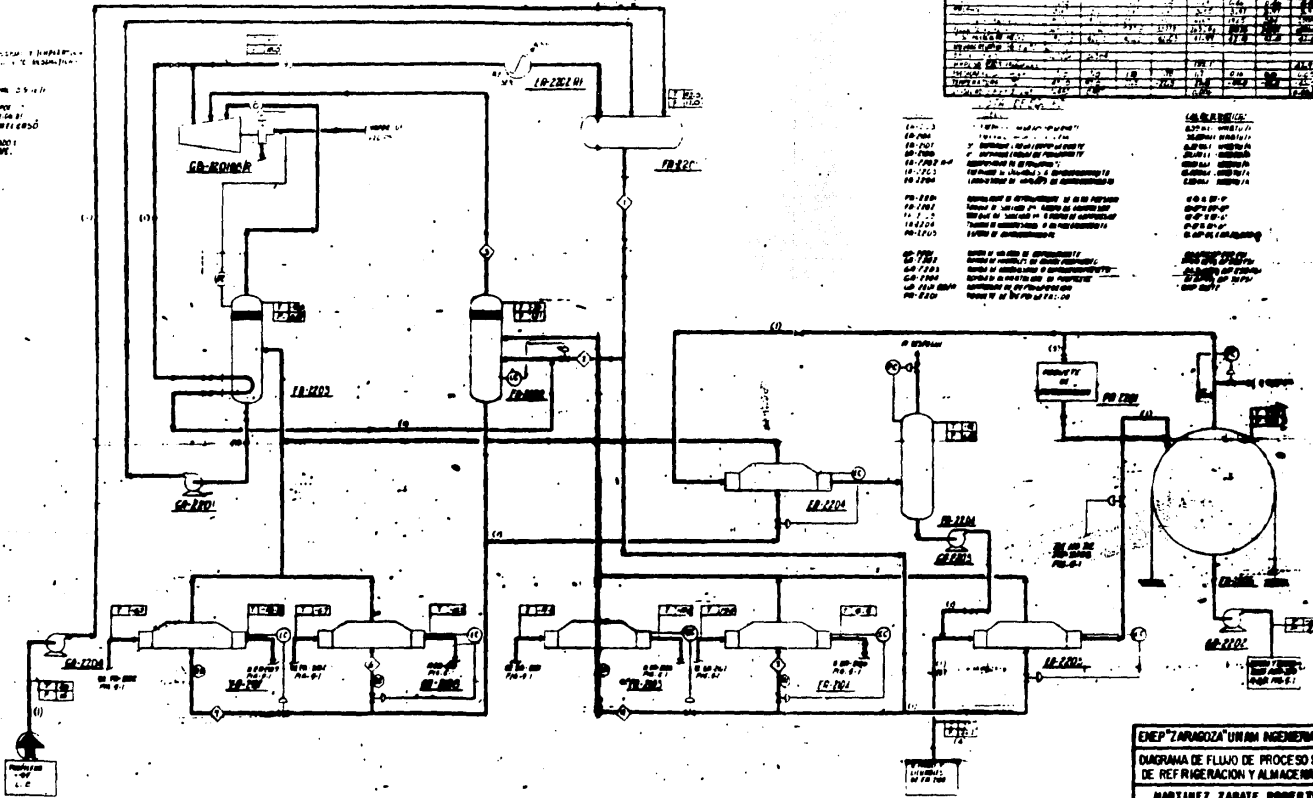
Como se mencionó anteriormente, si los deshidratadores trabajan correctamente no existe la posibilidad de tener formación de hidratos, según el balance de materia y energía fig. (5.1) no hay agua líquida presente en la corriente de alimentación a los trenes de enfriamiento. Para fines de este ejemplo, se supone que el gas que se alimenta a los trenes de enfriamiento, contiene 50 ppm de agua.

- 3.- Cálculo de la cantidad de inhibidor a inyectar.

En este caso se tiene temperaturas abajo de 0°C , y no se requiere inyección continua, por lo que se recomienda el uso de metanol.

NOTAS:

- (1) Verificar el nivel de aceite en el compresor.
- (2) Verificar el nivel de aceite en el condensador.
- (3) Verificar el nivel de aceite en el evaporador.
- (4) Verificar el nivel de aceite en el acumulador.
- (5) Verificar el nivel de aceite en el filtro-receptor.
- (6) Verificar el nivel de aceite en el vaso de expansión.
- (7) Verificar el nivel de aceite en el vaso de seguridad.
- (8) Verificar el nivel de aceite en el vaso de arranque.
- (9) Verificar el nivel de aceite en el vaso de control.
- (10) Verificar el nivel de aceite en el vaso de regulación.
- (11) Verificar el nivel de aceite en el vaso de protección.
- (12) Verificar el nivel de aceite en el vaso de aislamiento.
- (13) Verificar el nivel de aceite en el vaso de protección.
- (14) Verificar el nivel de aceite en el vaso de aislamiento.
- (15) Verificar el nivel de aceite en el vaso de protección.
- (16) Verificar el nivel de aceite en el vaso de aislamiento.
- (17) Verificar el nivel de aceite en el vaso de protección.
- (18) Verificar el nivel de aceite en el vaso de aislamiento.
- (19) Verificar el nivel de aceite en el vaso de protección.
- (20) Verificar el nivel de aceite en el vaso de aislamiento.



COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CA-2101									
CA-2102									
CA-2103									
CA-2104									
CA-2105									
CA-2106									
CA-2107									
CA-2108									
CA-2109									

CA-2101: COMPRESOR
 CA-2102: CONDENSADOR
 CA-2103: EVAPORADOR
 CA-2104: ACUMULADOR
 CA-2105: FILTRO-RECEPTOR
 CA-2106: VASO DE EXPANSION
 CA-2107: VASO DE SEGURIDAD
 CA-2108: VASO DE ARRANQUE
 CA-2109: VASO DE CONTROL

PT-2101: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2102: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2103: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2104: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2105: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2106: TRANSMISOR DE PRESION
 PT-2107: TRANSMISOR DE PRESION

TE-2101: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2102: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2103: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2104: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2105: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2106: SENSOR DE TEMPERATURA
 TE-2107: SENSOR DE TEMPERATURA

ENEP "ZARAZO" UNAM INGENIERIA QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO SECCION
DE REFRIGERACION Y ALMACENAMIENTO
MARTINEZ ZARATE ROBERTO
 EDC. 200 AOT. 200 PAG. 8.2

Procedimiento.

- 1.- Cálculo de las condiciones de presión y temperatura a las que se formarán los hidratos.

Del balance de materia y energía fig. (5.1) tenemos que:

COMPONENTE	SIMBOLO	FRACCION MOL
METANO	CH ₄	0.7656
ETANO	C ₂ H ₆	0.1396
PROPANO	C ₃ H ₈	0.0578
n-BUTANO	C ₄ H ₁₀	0.0159
i-BUTANO	C ₄ H ₁₀	0.0081
n-PENTANO	C ₅ H ₁₂	0.0035
i-PENTANO	C ₅ H ₁₂	0.0033
HEXANO (+)	C ₆ H ₁₄	0.0047
DIOXIDO DE CARBONO	CO ₂	0.0015
Peso Molecular Promedio =	21.39	
Densidad Relativa =	0.737	

Si el gas tiene una presión de 950 psia, a qué temperatura se espera que se formen hidratos?.

De la fig. (3.1), tenemos que para una presión de 950 psia y una densidad relativa de 0.70, la temperatura de formación -- de hidratos es de aproximadamente 65°F (18.33°C), y, para 950 psia y una densidad relativa de 0.8, la temperatura de forma-

ción de hidratos es de aproximadamente 66°F (18.88°C). No se hace necesaria la interpolación ya que solo es, 1°F la diferencia.

Si calculamos la temperatura mínima de formación de hidratos utilizando las constantes de equilibrio vapor-sólido:

COMPONENTE	PARA 60°F			PARA 70°F	
	Yi	K	Yi/K	K	Yi/K
METANO	0.7656	1.20	0.638	1.3	0.588
ETANO	0.1396	0.63	0.22158	1.6	0.08725
PROPANO	0.0578	0.135	0.428	0.55	0.1050
n-BUTANO	0.0159	Inf.	0.00	Inf.	0.00
i-BUTANO	0.0081	0.055	0.147	0.22	0.0368
n-PENTANO	0.0035	Inf.	0.0	Inf.	0.0
i-PENTANO	0.0033	Inf.	0.0	Inf.	0.0
HEXANO (+)	0.0047	Inf.	0.0	Inf.	6.0
DIOXIDO DE CARBONO	0.0015	3.00	0.0005	3.0	0.0005
			1.435		0.8175

K se obtiene de las figs. (3.7 a 3.11) para metano, etano, propano, isobutano y dióxido de carbono.

Con este método se obtiene que la temperatura de formación de los hidratos es de aproximadamente 67°F (19.5°C), que es similar a la temperatura obtenida por el método anterior.

2.- Como se observa en el balance de materia y energía fig. (5.1), el flujo que sale de los deshidratadores se divide en dos trenes para ser enfriado. Los llamaremos tren "A" y "B".

El tren "A" esta formado por el EA-2101, 2103 y 2105, donde el gas se enfría desde 35°C hasta -21.7°C, este tren maneja 3.52 MMm³SD (124.3 MMSCFD).

El tren "B" esta formado por el EA-2102, 2104 y 2106, donde el gas se enfría desde 35°C hasta -1.5°C, este tren maneja - 10.64 MMm³SD (375.7 MMSCFD).

A través del tren "A", condensan 69,006 lb/hr, y por el tren "B", 208,562 lb/hr.

Para determinar la disminución del punto de formación del hidrato (ΔT), tomaremos la temperatura más baja del tren de enfriamiento "A", que es -29.8°F, así pues, de la ec.(4.1.a) tenemos que:

$$\Delta T = 67 - (-29.8) = 96.8^{\circ}\text{F}$$

Se recomienda agregar 35°F, al ΔT calculado, como margen de seguridad:

$$\Delta T = 96.8 + 35 = 132^{\circ}\text{F}$$

De acuerdo a la Tabla (4.3), se necesita inyectar una solución con una fracción mol de aproximadamente 0.635 de metanol, para evitar la formación de hidratos en el tren "A".

En la mayoría de los casos se decide ajustar la composición de la solución, a una fracción mol de metanol de 0.835, como una segunda medida de seguridad, este caso no será la excepción.

El metanol que se inyectará en la corriente gaseosa tendrá una pureza del 96% en peso.

$$\text{Me OH que entra} = 0.96 X$$

CANTIDAD DE METANOL QUE SE DISUELVE EN HIDROCARBUROS EN FASE VAPOR (A CONDICIONES ESTANDAR, 60°F y 14.7 PSIA).

$$\frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}} = \left[\begin{array}{l} \text{Fracción mol} \\ \text{de MeOH a In} \\ \text{yectar} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Solubilidad} \\ \text{del MeOH en} \\ \text{hidrocarburos en fase} \\ \text{vapor} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Gas efuente} \\ \text{del tren} \\ \text{"A"} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Volumen molar} \\ \text{a condiciones} \\ \text{estándar} \end{array} \right]$$

$$\text{Fracción mol de MeOH, a inyectar} = 0.835.$$

La solubilidad del metanol en hidrocarburos en fase gaseosa, se obtiene en las figs. (4.5, 4.6 y 4.7), para -29.8°F y 924.3 psia, de la fig. (4.6), el valor es:

$$(20 \text{ lb MeOH/MMSCF}) / \text{Fracción mol de MeOH en fase acuosa.}$$

$$\text{La cantidad de gas que sale del tren "A", es: } 278,229 \text{ lb/hr} \\ 13,007.5 \frac{\text{Moles}}{\text{hr}}$$

Volumen molar, a condiciones estándar (520°R, 14.7 psia)

$$PV = nRT \quad V = \text{Volumen molar}$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$\bar{V} = \left(10.73 \frac{\text{Psia} \cdot \text{ft}^3}{\text{Mol} \cdot \text{R}} \right) \left(\frac{520 \text{ R}}{14.7 \text{ Psia}} \right) = 379.56 \frac{\text{ft}^3}{\text{Mol}}$$

$$(0.835) \frac{20 \text{ lb MeOH}}{106 \text{ ft}^3} (13,007.5 \frac{\text{Moles}}{\text{hr}}) 379.56 \frac{\text{ft}^3}{\text{Mol}} = 82.45 \frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}}$$

Cantidad de Metanol que se Disuelve en Hidrocarburos en Fase Líquida:

$$\frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}} = \left[\begin{array}{l} \text{Solubilidad del MeOH} \\ \text{en hidrocarburos lí-} \\ \text{quidos} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Líquido Efluente} \\ \text{del tren "A"} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Peso Molecu-} \\ \text{lar del} \\ \text{MeOH} \end{array} \right]$$

De la fig. (4.8), se puede obtener la solubilidad del metanol en hidrocarburos líquidos, el valor es:

6 Moles de MeOH / 100 Moles de Hidrocarburo

Una decisión conservativa es usar los datos obtenidos de la fig. (4.8) usando un margen de seguridad del 20%, así pues, tenemos:

7.2 Moles de MeOH / 100 Moles de Hidrocarburos

El líquido efluente del tren "A" es: 69,006 lb/hr
1982 mol/hr

$$\frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}} = \left(\frac{7.2 \text{ Moles de MeOH}}{100 \text{ Moles Hidrocarburo}} \right) \left(\frac{1982 \text{ Mol Hidrocarburo}}{\text{hr}} \right) *$$

$$\left(\frac{32 \text{ lb MeOH}}{\text{Mol de MeOH}} \right) = 4,566.528 \frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}}$$

Cantidad de Metanol que se Disuelve en el Agua Condensada en el Tren "A".

50 ppm = 0.0050 Fracción Mol.

$$0.0050 \left(13007.5 \frac{\text{Mol}}{\text{hr}} \right) = \frac{65 \text{ Moles Agua}}{\text{hr}} * \frac{18 \text{ lb}}{1 \text{ Mol Agua}} = 1170 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \text{ Agua}$$

$$\frac{0.9 \text{ (1170 lb/hr Agua)}}{0.1} = 10,536 \frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}}$$

Si hacemos un balance de metanol en el tren "A", tenemos que:

Metanol que entra = Metanol que sale

$$0.96 X = 82.45 + 4566.528 + 10,536$$

$$0.96 X = 15,185.053$$

$$X = \frac{15,185.053}{0.96} = 15,817.8 \frac{\text{lb MeOH}}{\text{hr}}$$

Así pues, se requieren, 15,817.8 lb de metanol al 96% en peso, para evitar la formación de hidratos en el tren "A".

C A P I T U L O VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El principal objetivo de este trabajo fue, el seleccionar y determinar la cantidad adecuada de inhibidor, para evitar la formación de hidratos. Las conclusiones obtenidas en este trabajo son las siguientes:

La deshidratación del gas es el método más efectivo de prevención de hidratos. Si los deshidratadores proporcionan un gas con un punto de rocío de 0.1 ppm, es difícil que se formen hidratos.

Si se tiene un gas natural con un punto de rocío mayor de 0.1 ppm, que se someta a procesamiento criogénico, se hace posible la formación de hidratos en este caso se deben calcular las condiciones de presión y temperatura a las cuales el hidrato comienza a formarse, con el fin de manejar adecuadamente estas variables.

Existen dos clases de métodos de predicción de las condiciones de formación de hidratos; los métodos empíricos y los métodos teóricos:

El método empírico no es de aplicación general, los resultados que de él se obtienen son muy alejados de la evidencia experimental, esto sucede cuando la mezcla gaseosa está constituida por más de tres componentes. Las curvas (3.11 y 3.12) están limitadas a 68 atm., para no ser extrapoladas y la curva (3.12) ha sido probada hasta una concentración máxima de aproximadamente 20% mol de H_2S , en el orden de 20-30% mol de H_2S , no se ha probado su validez y para un 30% mol de H_2S , se recomienda que las condiciones de formación, se calculen como si fuera H_2S puro.

El método teórico propuesto por Van Der Waals y Platteeuw, junto con las aportaciones que a él se han hecho, fue condensado en el programa "EHMY". El programa resultó ser de aplicación general, es decir, no importando el número de --

compuestos que forme la mezcla gaseosa, se obtienen resultados de predicción que en la gran mayoría de los casos superarán las predicciones de otros investigadores, debido a la mejor selección de correlaciones auxiliares.

Debido a esto, se recomienda el uso del programa "EHMY" para obtener las condiciones de presión y temperatura a las que se forman los hidratos.

Una vez que se conocen las condiciones de presión y temperatura a las que se formarán los hidratos, se procede a seleccionar el método para prevenir su formación.

Actualmente existen algunas medidas que evitan la formación de los hidratos:

- a) Aplicación de calor.
- b) Reducir la presión de operación.
- c) Inyección de inhibidores.

La adición de calor en los puntos donde se formen los hidratos no es práctica, ni económicamente recomendable en líneas de regular longitud.

Reducir la presión de operación, puede causar problemas más graves en la línea y equipos, que los causados por los hidratos.

La inyección de inhibidores es la técnica más adecuada para prevenir la formación de hidratos, por su flexibilidad, efectividad y bajo costo.

Los inhibidores son sustancias que reducen la presión de vapor del agua, previniendo la formación de hidratos, o, provocando el desequilibrio y descomposición de estos. Los más em

pleados en la industria son el metanol, el etilen, y el dietilen glicol.

La inyección de metanol, se recomienda en sistemas de recolección de gas natural, o en líneas de transmisión cortas, debido a que su uso es muy costoso en sistemas grandes, o donde se requiere protección durante una considerable porción del año, ya que se deben inyectar grandes volúmenes que no se recuperan económicamente.

La inyección de glicol, se recomienda en sistemas donde se trabaja con gas húmedo, o donde se requiera protección durante una considerable porción del año, como es el caso de los sistemas de separación a baja temperatura.

El amoniaco puede ser utilizado como inhibidor de formación de hidratos, solo que si existe un contenido de CO_2 mayor de 0.1% en volumen, el amoniaco reacciona con el CO_2 , en presencia de agua, para formar carbonato con el CO_2 , en presencia de agua, para formar carbonato de amonio, que también obstruye las líneas de proceso.

Se ha observado experimentalmente que la presencia de hidrocarburos líquidos inhibe la formación de hidratos, por lo que se recomienda mantener el condensado dentro del sistema.

Para el caso de una planta criogénica, se recomienda la inyección de metanol, debido a que se cuenta con equipo de deshidratación y su inyección no es continua.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

ARTICULOS

- 1.- Amirajafari and Campbell
"Solubility of Gaseous Hydrocarbures in Water"
Society of Petroleum Engineers Journal, February 21,
1972.
- 2.- Anaya, D.A. e Ibarra, R. M.A.
"Principales Factores Involucrados en el Diseño de Pro
ceso de Una Planta de Recuperación de Etano del Tipo
Criogénico"
Revista del IMIQ, Octubre 1975, pp. 64-78.
- 3.- Arnold, J. L. and Pearce, R.L.
"Let Glycols Help Inhibit Hydrate Formation", Part I
Oil and Gas Journal, June 19, 1961, pp. 92-95.
- 4.- Arnold, J.L. and Pearce, R.L.
"Let Glicols Help Inhibit Hydrate Formation", Part 2
Oil and Gas Journal, July 3, 1961, pp. 125-129.
- 5.- Bernal, G. J.M.
"Predicción de la Temperatura de Formación de los
Hidratos del Gas Natural"
Revista del IMP, Vol. XV, No. 4, Octubre 1984, pp. 78-88.
- 6.- Bernal, G. J.M. y Acosta, G.R.
"Predicción de las Condiciones de Formación de Hidratos
en el Gas Natural, en la Región: Líquida Rica en Agua-
Hidrato-Gas"
Revista del IMP, Vol. XV, No. 3, Julio 1982, pp. 15-25.

- 7.- Backhurst, J.R. and Harker, J.H.
"Natural Gas and Hydrocarbon Hydrates"
Journal of Institute of Fuel, October 1970, pp. 405-406.
- 8.- Byk, S. SH. and Fomina, V.I.
"Gas Hydrates"
Russian Chemical Reviews, Vol. 37, No. 6, 1968,
pp. 469-491.
- 9.- Ceccotti, P.J.
"Cristallization of Gas Hydrates from the Vapor Phase"
I. & E.C. Fundamentals, Vol. 5, No. 1, February 1966,
pp. 106-109.
- 10.- Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M.
"Vapor-Liquid Equilibria at High Pressure"
Eng. Chem. Fundamentals, Vol. 6, 1967, pp. 492.
- 11.- Claussen, W.F.
"A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates"
J. Chem. Phys., Vol. 19, 1951, pp. 1425-1426.
- 12.- Clarke, E.C., Ford, R.W. and Glew, D.N.
"Propylene Gas Hydrate Stability"
Canadian Journal of Chemistry, Vol. 42, 1964,
pp. 2027-2029.
- 13.- Connealy, L.E.
"Solving Gas-Hydrate Problems"
Oil and Gas Journal, October 3, 1960, pp. 116-121.

- 14.- Cooper, L.S.
"Dew Point Control and Prevention of Hydrate Formation in British Gas High Pressure Transmission System"
Institution of Chemical Engineer's Symposium Series, Vol. 44, No. 1, 1976.
- 15.- Dharmawardhana, P.B., Parrish, W.R. and Sloan, E.D.
"Experimental Thermodynamic Parameters for the prediction of Natural Gas Hydrate Dissociation Conditions"
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 19, No. 4, 1980, pp. 410-414.
- 16.- Falabella, B.J. and Robinson, D.B.
"Experimental Determination of Gas Hydrate Equilibrium Below the Ice Point"
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 13, No. 3, 1974, pp. 228-231.
- 17.- Hafemann, D.R. and Miller, S.L.
"The Clathrate Hydrate of Cyclopropane"
Journal of Physical Chemistry, Vol. 73, No. 6, 1969, pp. 1392-1397.
- 18.- Deaton, W.M. and Frost, F.M.
"Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines"
U.S. Bureau of Mines Monograph, Vol. 8, 1946.
- 19.- Holder, G.D. and Hand, J.H.
"Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures"
A.I.C.H.E. Journal, Vol. 28, No. 3, May 1982, pp. 440-447.

- 20.- Ibarra, M.A., Merino, M.E. y Santos, P.G.
"Simulación y Análisis de Plantas Criogénicas"
Revista del IMP, Vol. XII, No. 1, Enero 1980, pp. 47-58.
- 21.- John, V.T., Papadopoulos, K.D. and Holder, G.D.
"A Generalized Model for Predicting Equilibrium
Conditions for the Gas Hydrates"
A.I.C.H.E. Journal, Vol. 31, No. 2, February 1985,
pp. 252-259.
- 22.- Knox, W.G., Hess, M., Jones, Jr. G.E. and Smith, Jr.
H.B.
"The Process Hydrate"
Chemical Engineering Progress, Vol. 57, No. 2,
February 1961, pp. 66-71.
- 23.- Marshall, D.R., Saito, S. and Kobayashi, R.
"Hydrates at High Pressures", Part I
A.I.C.H.E. Journal, March 1964, pp. 202-205.
- 24.- Mendez, G.M.
"Procedimientos para Evitar la Formación de Hidratos"
Revista del IMP, Abril 1969, pp. 40-53.
- 25.- McKoy, V. and Sinanoglu
"Theory of Dissociation Pressure of Some Gas Hydrates"
J. Chem. Phys., Vol. 38, No. 12, June 1963,
pp. 2946-2956.
- 26.- Nagata, I. and Kobayashi R.
"Calculation of Dissociation Pressures of Gas Hydrates
Using the Kihara Model"
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 5, 1966, pp. 466.

- 27.- Ng, H-J and Robinson, D.B.
"The Measurement and Prediction of Hydrate Formation
in Liquid Hydrocarbon Water Systems"
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No. 4, 1976,
pp. 293-298.
- 28.- Ng, H-J. and Robinson, D.B.
"The Role of n-Butane in Hydrate Formation"
A.I.Ch.E. Journal, Vol. 22, No. 4, July 1976,
pp. 656-661.
- 29.- Nielsen, R.B. and Bucklin, R.W.
"Why Not Use Methanol for Hydrate Control?"
Hydrocarbon Processing, April 1983, pp. 71-78.
- 30.- Parrish, W.R. and Prausnitz, J.M.
"Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas
Mixtures"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 11 No. 1,
1972, pp. 26-35.
- 31.- Peng, D-Y, and Robinson, D.B.
"A New Two-Constant Equation of State"
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, 1976, pp. 59.
- 32.- Polderman, L.D.
"The Glycols as Hydrate Point Depressants in Natural
Gas Systems"
Carbide Chemical Company, New York, New York,
- 33.- Robinson, D.B. and Metha, B.R.
"Hydrates in the Propane-Carbon Dioxide-Water System"
Journal of Canadian Petroleum, Vol. 10, No. 1, 1971,
pp. 33-35.

- 34.- Robinson, D.B. and Ng, H-J.
"Improve Hydrate Predictions"
Hydrocarbon Processing, December 1975, pp. 95-96.
- 35.- Robinson, D.B., Peng, D-Y and Ng, H-J.
"Capabilities of the Peng-Robinson Programs, Part 2:
Three Phase and Hydrate Calculations"
Hydrocarbon Processing, September 1979, pp. 269.
- 36.- Russell, T.H.
"Improve Glycol Deshydrator Operation"
Oil and Gas Journal, November 5, 1962, pp. 94-99.
- 37.- Saito, S. and Kobayashi, R.
"Hydrates at High Pressures: Part III"
A.I.C.H.E. Journal, Vol. 11, No. 1, January 1965,
pp. 96-98.
- 38.- Selleck, F.T., Carmichael, L.T. and Sage, B.H.
"Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System"
Industrial and Engineering Chemistry, September 1952,
pp. 2219-2226.
- 39.- Stackelberg, M.V. and Muller, H.G.
"On the Structure of Gas Hydrate"
J. Chem. Phys., Vol. 19, 1951 pp. 1319.
- 40.- Van der Waals and Platteeuw, J.C.
"Advances in Chemical Physics, Vol. 2, 1959,
pp. 1-57.
- 41.- Wilhelm, E.R., Battino, R. and Wilcock, R.J.
"Low Pressure Solubility of Gases in Liquid Water"
Chemical Reviews, Vol. 77, 1977, pp. 219.

- 42.- Williams, V.C.
"Cryogenics"
Chemical Engineering, November 16, 1970, pp. 92-108.

LIBROS

- 43.- McCabe and Smith
"Unit Operations of Chemical Engineering"
3rd. Edition, Ed. Mc Graw Hill
- 44.- Campbell, J.M.
"Gas Conditioning and Processing", Vols. 1-2,
6Th Edition, Campbell Petroleum Series, USA, 1976.
- 45.- Castellan, G.W.
"Fisicoquímica"
2da. Edición, Fondo Educativo Interamericano.
- 46.- Kohl, A. and Riesenfeld.
"Gas Purification"
3rd. Edition, Gulf Publishing Company.
- 47.- Ludwig, E.E.
"Applied Process for Chemical and Petrochemical Plants",
Vol. 1, 2nd. Edition, Gulf Publishing Company.
- 48.- Perry and Chilton
"Chemical Engineer's Handbook"
5Th Edition, Ed. Mc Graw Hill
- 49.- Smith y Van Ness
"Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"
3a. Edición, Ed. Mc Graw Hill.

TESIS

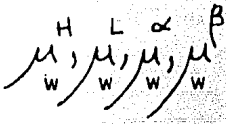
- 50.- Bernal, G.J.M.
"Predicción de las Condiciones de Formación de Hidratos en el Gas Natural, en la Región Líquida Rica en Agua---Hidrato-Gas"
Tesis de M.C., IPN, México 1974.
- 51.- Holder, G.D.
"Multi-Phase Equilibria in Methane-Ethane-Propane-Water Hydrate Forming Systems"
Ph. D. Tesis, University of Michigan, USA 1976.
- 52.- John, V.T.
"Improved Predictions of Gas Hydrate Phase Equilibria"
Ph. D. Tesis, University of Columbia, USA 1982.

NOMENCLATURA

$C_{m,i}$	Constante de Langmuir para el componente i , en la cavidad m .
dP/dT	Pendiente de la curva presión-temperatura, para el hidrato de referencia, Ec. 3.31.
H	Fase hidrato.
h	Entalpía molar (cal/mol).
$h_w^L, h_w^\alpha, h_w^\beta$	Entalpía molar de agua líquida pura, hielo y de enrejado vacío de gas, respectivamente --- (cal/mol).
K	Constante de proporcionalidad propuesta por Ng y Robinson, Ec. 3.11.
\bar{K}	Constante de Boltzman, Ec. 3.8.
P	Presión (atm.).
P_0	Presión de disociación del hidrato de referencia, a la temperatura de 0°C (atm.).
P_r	Presión de disociación del hidrato de referencia a la temperatura T . (atm.).
r	Coordenada radial (A°), Ec. 3.8.
R	Constante de los gases (1.987 cal/mol $^\circ\text{K}$).
T	Temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$).
T_0	Temperatura, en el punto del hielo (273.15 $^\circ\text{K}$)
V	Volumen molar (cm 3 /mol).
$V_w^L, V_w^\alpha, V_w^\beta$	Volumen molar de agua líquida pura, hielo y de enrejado vacío de gas respectivamente (cm 3 /mol).
w	Fase agua.
$w(r)$	Potencial de celda esféricamente simétrica --- (ergs).
X_w	Fracción mol del agua en la fase líquida.
Y_i	Composición del componente i en la fase gaseosa.

θ_m, j

Fracción de cavidades tipo m, ocupada por el componente j, Ec. 3.5.



Potencial químico del agua en las fases hidrato, líquido, hielo e hidrato vacío respectivamente.

m

Número de cavidades de tipo m, por molécula de agua en el hidrato.

SUPRAINDICES

f

Congelamiento.

H

Fase hidrato.

L

Fase agua líquida.

 α

Fase hielo.

 β

Fase hidrato vacío.

SUBINDICES

o

Propiedades en el punto cero.

i, j

Componente.

m

Cavidad de tipo m.

w

Componente agua.