

01174  
16



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**MODELO MATEMATICO PARA PREDECIR CONDICIONES  
DE FORMACION DE HIDRATOS DE GAS NATURAL**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA (PETROLERA)**

**P R E S E N T A:**

**ING. JESUS RUBIO CORONEL**



**DIRECTOR DE TESIS: M.I. NOEL E. SANTAMARIA GUEVARA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO, D.F.**

**2002**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

## AGRADECIMIENTOS

*Al Instituto Mexicano del Petróleo que me brindo la oportunidad de realizar estos estudios.*

*A mi asesor de tesis y profesor:*

*M. en I. Noel E. Santamaría Guevara.*

*A los profesores que me dieron clases:*

*Ing. Horacio Zúñiga puente, M. en I. Francisco Sánchez Arredondo, Dr. José Antonio González Guevara, Dr. Jesús Rivera Rodríguez, Dr. Daniel García Gavito, Dr. Fernando Samaniego Verduzco, Dr. Yuri Fairuzov y M. en I. Luzbel Napoleón Solórzano.*

*Del IMP:*

*Dr. Carlos Lira Galeana y Dr. Rosendo Monroy Loperena.*

*Muy en especial a mi esposa Mayela y mis hijos, Jesús y Mayela. Gracias por su amor, paciencia y comprensión. Los quiero mucho.*

*Gracias a Dios*

## CONTENIDO

	Resumen	1
Capítulo 1.	Introducción	3
Capítulo 2.	Generalidades de los hidratos	5
	2.1 Composición	6
	2.2 Clasificación	7
	2.3 Condiciones de formación	12
Capítulo 3.	Contenido de agua en el gas natural	14
Capítulo 4.	Comportamiento de fase	20
	4.1 Mezclas agua-gas natural	20
	4.2 Efecto del nitrógeno en la envolvente de fases	23
Capítulo 5.	Predicción de la formación de hidratos	25
	5.1 Métodos gráficos	25
	5.1.1 Método de densidad relativa del gas	27
	5.2 Método de la constante de equilibrio	28
	5.3 Método de la ecuación de estado	33
	5.4 Otros Métodos	33
Capítulo 6.	Inhibición de hidratos	38
	6.1 Tipos de aditivos	38
	6.2 Cálculo del requerimiento de inhibidor	39
Capítulo 7.	Integración del modelo matemático	43
	7.1 Teoría del modelo termodinámico	43
	7.2 Integración del modelo	47
	7.2.1 Ecuación de estado	51
	7.3 Diagrama de flujo	56
Capítulo 8.	Resultados y validación del modelo	60
Capítulo 9.	Conclusiones y recomendaciones	67
	Anexo	69
	Referencias	84

---

## RESUMEN

---

---

---

En la industria del gas natural se tienen problemas de taponamiento de líneas de conducción causado por la formación de hidratos. Los hidratos son compuestos muy parecidos al hielo y se forman por la reacción entre el agua líquida y gases más ligeros que el n-Butano. De los hidratos se conocen las estructuras I y II; la estructura I la forman el metano, etano, nitrógeno, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico; la estructura II la pueden formar el propano y el i-Butano, principalmente.

Para evitar la formación de hidratos existen diversas alternativas de aplicación como son: deshidratación por absorción, calentamiento del gas, inyección de aditivos (metanol), etc. La aplicación de una u otra alternativa es función de los costos.

Por lo anterior, es evidente la gran importancia de contar con un modelo matemático que nos permita conocer las condiciones de formación de los hidratos para poder prevenir su formación, o saber cuando se tiene que aplicar alguna solución al problema.

Existen diversos métodos para determinar las condiciones de formación de los hidratos: a partir de la densidad relativa del gas, utilizando constantes de equilibrio y método de la ecuación de estado, entre otros. Es evidente que cada método tiene su propia desviación respecto a datos reales. De los métodos descritos en este trabajo, el que se utilizó para el desarrollo de esta tesis fue el método de la ecuación de estado.

En la integración del modelo se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson para cálculo de fugacidades, que es una de las mejores ecuaciones para cálculo de propiedades de hidrocarburos.

El modelo requiere únicamente como datos la presión o temperatura y composición global del gas. Contiene un banco de datos con las propiedades de cada componente requeridas para el cálculo de las condiciones de formación de hidratos. El modelo supone primero, formación de hidratos de estructura I y después de estructura II.

El modelo calcula el gasto de metanol requerido para inhibir la formación de hidratos de acuerdo a la temperatura mínima esperada en la corriente de gas natural.

Para validación del modelo se realizó el cálculo para tres mezclas de gas natural cuyas diferencias entre datos experimentales y resultados del modelo fueron de 3.97, -4.37 y -5.93%.

Por último, se elaboró una grafica presión-temperatura para gases con densidad relativa de 0.6, 0.7 y 0.75 con una concentración de nitrógeno de 2% mol, de la que se puede tomar lectura de las condiciones de formación de hidratos con buena aproximación. A los gases mencionados en este párrafo se les incrementó el contenido de nitrógeno a 5 y 10% mol y se elaboraron también las gráficas de presión-temperatura. Se compararon condiciones de formación de hidratos para un mismo gas variando la concentración de nitrógeno desde 2 hasta 20% mol y se encontró que la temperatura de formación de hidratos disminuye con el aumento en la concentración de nitrógeno.

El modelo también calcula el requerimiento de metanol para inhibir la formación de hidratos de gas natural.

## INTRODUCCIÓN

---

---

El gas natural y el aceite normalmente se encuentran en el yacimiento en contacto con agua; en consecuencia, el gas natural contiene cantidades substanciales de vapor de agua cuando se está produciendo en los pozos.

En la industria petrolera es común encontrar taponamiento en líneas de conducción de gas natural por presencia de hidratos, que son compuestos cristalinos parecidos al hielo, producto de la reacción entre el agua líquida y moléculas más pequeñas que el *n*-butano del gas natural, en los que el agua constituye el 90% en peso y el 10% restante está compuesto por uno o más de los siguientes compuestos: metano, etano, propano, iso-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico.

La formación de hidratos se da primordialmente por la presencia de agua líquida, decremento de la temperatura sin caída brusca de presión (líneas de conducción) y expansión brusca del gas (estranguladores, placas de orificio, etc.).

El estudio de los hidratos ha causado gran interés en la industria del gas natural debido a los problemas que ocasiona principalmente en líneas de conducción. Existen métodos gráficos y analíticos para predicción de condiciones termodinámicas para su formación.

El manejo de gas natural a través de líneas de conducción demanda, en algunos casos, ciertos parámetros que son función de las condiciones de operación por las que atraviesa. El contenido de agua debe mantenerse dentro de cierta

especificación, de 7 libras de agua por cada millón de pie cúbico, aunque en la práctica oscila entre 3 y 10 libras de agua por cada millón de pie cúbico, para minimizar los problemas de corrosión y la formación de hidratos. Para cubrir esta especificación, generalmente el gas natural es sometido a un proceso de deshidratación con trietilenglicol (TEG). Cuando no es posible deshidratar el gas por los altos costos, se tiene como alternativa inhibir la formación de hidratos, para lo cual es necesario saber sus condiciones de formación.

Las alternativas que se tienen para prevención de la formación de hidratos son:

- Deshidratación por absorción.
- Deshidratación por adsorción.
- Calentamiento del gas, es decir, mantener temperaturas mayores a la de formación de hidratos.
- Inyección de aditivos. Disminuyen temperaturas de congelación y formación de hidratos (ejemplo, metanol, glicoles, etc.)

El modelo matemático está basado en el método de la ecuación de estado. Calcula las fugacidades de los componentes por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson y los potenciales químicos del agua en las fases existentes. Para la validación del modelo se tomaron datos experimentales para diferentes mezclas de gas natural.

### GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS

---

---

Como ya se mencionó anteriormente, los hidratos causan problemas de operación como bloqueo parcial o total de líneas de conducción o pozos de gas. Por otro lado, existen de manera natural los hidratos, que posiblemente sean la fuente de energía del futuro. Bajo el suelo marino en diferentes regiones del mundo se encuentran grandes depósitos de metano en forma de hidratos que en la actualidad no se explotan, pero ya se están realizando estudios que permitirán a mediano plazo su recuperación.

Los hidratos se forman fácilmente en pozos y líneas de conducción de gas o aceite siempre que se den las condiciones propicias para su formación, es decir, presencia de agua líquida, hidrocarburos de peso molecular bajo (menor que el n-butano), temperatura baja y presión alta. Para prevenir la formación de hidratos se requiere de inversiones considerables que van desde un 10 a un 15% de los costos de producción. El problema se tiene que atacar de raíz, o sea, inhibir la formación de hidratos, ya que después se tendrían que remover tapones en las líneas de conducción. Por lo anterior, siempre es mejor la prevención del problema a pesar de lo que pueda costar, obviamente hasta donde sea posible económicamente. Existen muchas formas para inhibir la formación de hidratos entre los que podemos mencionar el calentamiento del gas y el uso de polímeros antiadhesivos.

El gas natural está en contacto directo con la superficie del agua intersticial de yacimiento-roca, y por lo tanto, se encuentra saturado con vapor de agua antes de

entrar en los sistemas de producción. Si existen condiciones favorables de temperatura y presión, puede también ocurrir la formación de dichos compuestos.

Como ejemplo se pueden citar casos de pozos para controlar el nivel de agua de una formación, o por medio del efecto diferencial de temperatura entre el fondo y la superficie, o cuando el vapor de agua se condensa en la parte media o superior de la columna de producción, con las condiciones anteriores los hidratos posiblemente se formarán.

## **2.1. Composición**

Los hidratos son compuestos sólidos parecidos al hielo y se forman por la combinación del agua líquida y alguno de los siguientes componentes: metano, etano, propano, i-butano, ácido sulfhídrico, nitrógeno o dióxido de carbono. Las moléculas de los hidrocarburos se encuentran dentro de la estructura que forman las moléculas de agua y son más estables por inclusión del hidrocarburo. Las moléculas más pequeñas que el gas natural forman estructuras más estables y son del tipo cúbica centrada en el cuerpo, mientras que las moléculas como el propano e iso-butano forman estructuras menos estables. Los enlaces entre las moléculas de los hidrocarburos y las del agua no son enlaces fuertes, sin embargo, se produce la solidificación del agua a una temperatura por encima de la del punto de congelación del agua. Los hidrocarburos cuyas moléculas sean mayores o iguales al pentano ( $C_5^+$ ) no forman hidratos.

Los hidratos tienen densidad relativa alrededor de 0.98 que en consecuencia flotarán en el agua y se hundirán en hidrocarburos líquidos. Además de la presencia de agua, la formación de hidratos se favorece si existe flujo turbulento en la corriente de gas.

A los hidratos también se les llama "clatratos" que significa encerrar en una estructura y se les puede representar por la fórmula  $HC \cdot nH_2O$ , en donde  $n$  representa el número de moléculas de agua en reacción con el hidrocarburo.

#### Fórmulas de los hidratos

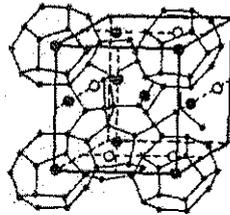
$CH_4 \cdot 6H_2O$	Metano
$C_2H_6 \cdot 8H_2O$	Etano
$C_3H_4 \cdot 17H_2O$	Propano
$C_4H_{10} \cdot 17H_2O$	Iso-butano
$N_2 \cdot 6H_2O$	Nitrógeno
$CO_2 \cdot 6H_2O$	Dióxido de carbono
$H_2S \cdot 6H_2O$	Ácido sulfhídrico

Los hidratos que se forman con el n-butano son inestables y los componentes hidrocarburos más pesados no forman hidratos.

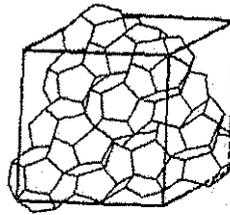
## 2.2. Clasificación

Los hidratos se pueden formar de la corriente de hidrocarburos que se encuentre, ya sea en fase líquida o en fase vapor en forma individual, o a partir de las dos fases presentes. Los hidratos se clasifican de acuerdo a su estructura cristalina en: estructura I y estructura II. De las cuales la más común es la estructura II, que es una estructura como un enrejado rodeado por moléculas de agua. Las cavidades en esta estructura son de dos clases: dodecaedros con 20 caras pentagonales, en donde el enlace del hidrógeno en las moléculas de agua son los vértices en el pentágono y 16-edros con 12 pentágonos y 4 hexágonos. Las cavidades dividen las caras, unas con otras, formando una estructura bastante complicada. En la Fig. 2.1 se muestran las estructuras I y II de los hidratos.

Configuración de celda unitaria de estructura I



Configuración de celda unitaria de estructura II



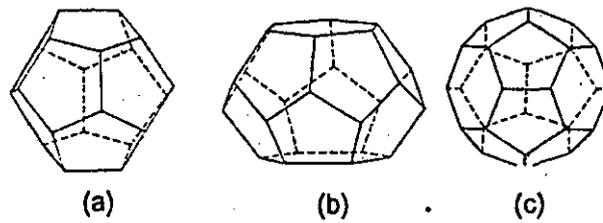
Círculos negros indican cavidades pequeñas  
Círculos blancos indican cavidades grandes

Fig. 2.1 Hidratos de estructura I y II <sup>19</sup>

Los hidratos de estructura I y II contienen al menos 85 por ciento de agua. En la Fig. 2.2 se muestran las tres cavidades básicas para las estructuras I y II. El vértice de cada ángulo representa una molécula de agua y las líneas entre ellas representan enlaces de hidrógeno.

Las estructuras I y II están compuestas de tres cavidades. La cavidad (a) se considera una cavidad pequeña y las otras dos, cavidades grandes. La cavidad (a) de la Fig. 2.2 esta compuesta de caras de cinco lados y en total son doce. Esta cavidad se denota como  $5^{12}$ . La cavidad (b) también tiene doce caras de cinco lados, pero además tiene dos caras de seis lados, una en la parte superior y otra en la inferior. Se denota como  $5^{12}6^2$ . La cavidad (c) tiene cuatro caras de seis lados además de doce caras pequeñas de cinco lados y se denota como  $5^{12}6^4$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Cavidad Pequeña

Cavidades Grandes

Fig. 2.2 Cavidades de agua enlazada por hidrógeno que forman clatratos de los hidratos<sup>12</sup>

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

Estas cavidades no son estables cuando se tiene agua pura. Son más grandes que las cavidades del hielo y se colapsan si no son soportadas por moléculas huésped en un gran porcentaje de las cavidades. Si los componentes que forman hidratos están disponibles, llenarán las cavidades y estabilizarán los cristales del hidrato.

La ocupación de las cavidades de los hidratos se determina en gran medida por el tamaño, naturaleza química, y forma de la molécula huésped que forma hidrato. La formación de los hidratos ocurre en la interfase del agua líquida y el fluido hidrocarburo. Ésta puede ser una interfase líquido-agua libre, una interfase agua líquida-hidrocarburo líquido, o una interfase agua absorbida-fluido hidrocarburo.

Las pequeñas cavidades deben ser llenadas por moléculas pequeñas tales como el metano, nitrógeno y ácido sulfhídrico. Como componentes puros, metano, etano, dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico, formarán cada uno hidratos de estructura I. En una mezcla, sin embargo, los hidratos de estructura II usualmente serán formados con moléculas más pequeñas que las cavidades pequeñas y estabilizarán los hidratos con moléculas más grandes tales como propano e isobutano en las cavidades más grandes.

La rapidez de formación de hidratos en equipos de proceso y tuberías es ampliamente desconocido. Los efectos de las velocidades del fluido y el régimen de flujo también continúan en investigación. Puesto que la formación de hidratos tiene lugar en la interfase fluido hidrocarburo-agua, el régimen de flujo afectará la tendencia de formación de hidratos.<sup>12</sup>

Uno de los factores importantes en la formación de los hidratos es la solubilidad de los hidrocarburos ligeros (de menor peso molecular que el n-butano) en el agua. Las moléculas del metano, por ser de tamaño muy pequeño, eluden el entrapamiento generando un movimiento desordenado y acelerado que de alguna manera afecta la velocidad de formación.

Los hidratos se forman en ambientes donde la presión es alta y la temperatura es baja. La Fig. 2.3 muestra de manera general la línea de formación de hidratos.

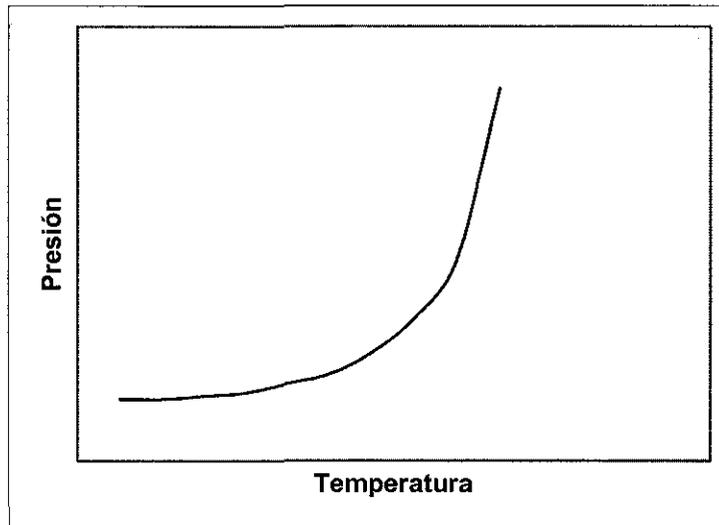


Fig. 2.3 Línea de formación de hidratos

Los hidratos son compuestos sólidos cuyas propiedades dependen de los valores de presión y temperatura. Cuando los hidratos se consolidan en rocas sedimentarias, los hidratos deberán cementar el material. Si la disociación de los hidratos no ocurre, la formación de las rocas llega sin firmeza y pierde fuerza. En estos casos, los hidratos de gas natural son peligrosos durante la construcción y operación de pozos, plataformas y tuberías, y otras estructuras en perforaciones costa afuera.

Los hidratos de gas tienen diferentes manifestaciones, se extienden en la naturaleza y se forman fácilmente en sistemas de producción, transporte y procesamiento de gas y algunos líquidos volátiles. Tienen seis diferentes formas:

1. Mineral molecular, caracterizado por la interconexión a través de pasajes en forma de cavidades.
2. Complejos canales cuando los hidratos forman moléculas con una estructura cristalina que presenta concavidades tubulares.
3. Complejos estrato formando entrapamientos (clatratos) con estratos moleculares intercalados.

4. Complejos que se forman con grandes moléculas presentando cavidades, espacios formados por inclusiones en los cuales reside una molécula.
5. Complejos polímeros lineales formados por moléculas atrapadas (clatratos) teniendo una forma semejante a un tubo.
6. Clatratos, los cuales se forman en casos cuando la inclusión molecular se halla en cavidades cerradas en forma de esfera. Los hidratos gases y líquidos volátiles se relacionan con este tipo de atrapamiento.

### 2.3. Condiciones de formación

La temperatura a la cual se forman los hidratos depende tanto de la composición como de la presión de la corriente de gas, condición que no se cumple para todos los casos, sin embargo, es muy común en las condiciones de manejo de mezclas de gas natural.

Un gas que forma hidratos debe satisfacer dos criterios: (1) el tipo de enlace debe ser covalente, con moléculas más pequeñas que  $8 \text{ \AA}$ ; y (2) el gas en estado líquido debe ser inmisible en el agua. El hidrato de gas que se ha formado será estable si el hidrato es resistente al agua y no surgen fuerzas de van der Waals entre las moléculas del hidrato. Si esas condiciones son conocidas, la formación del hidrato estable es posible bajo ciertas condiciones gobernadas por el comportamiento de equilibrio de la fase del hidrato. La primera condición necesaria para un gas natural que forma hidratos estables se puede resumir de la siguiente manera:

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

3. Altas presiones de operación, que pueden incrementar la temperatura de formación de hidratos.

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

1. Altas velocidades, agitación o pulsación de presión.
2. Presencia de una pequeña semilla de cristal de hidrato.
3. Presencia de  $H_2S$  y  $CO_2$  ayuda a la formación de hidratos, porque ambos gases ácidos son más solubles en agua que en hidrocarburos.<sup>16</sup>

### CONTENIDO DE AGUA EN EL GAS NATURAL

---

---

Una técnica confiable para estimar la saturación de agua en la fase vapor del gas natural es fundamental para diseño y operación de equipo de deshidratación. Varios de esos métodos están relacionados con el contenido de agua y punto de rocío y son:

1. La correlación de McKetta y Wehe<sup>23</sup> (Fig. 3.1) es muy similar a la de McCarthy, Boyd y Reid.<sup>22</sup> Incluye factores de corrección por salinidad de agua producida y densidad relativa del gas.
2. La correlación de McCarthy, Boyd y Reid (Fig. 3.2) se puede usar para la mayoría de las aplicaciones de deshidratación de gas natural y esto ayudará a tener resultados razonables de diseño.
3. A una presión cercana a la atmosférica, La ley de Dalton de las presiones parciales es válida y puede ser usada para estimar el contenido de vapor de agua en el gas.
4. El más riguroso acercamiento usa técnicas fisicoquímicas para considerar el efecto de las diferencias en la composición del gas con el contenido de vapor de agua.

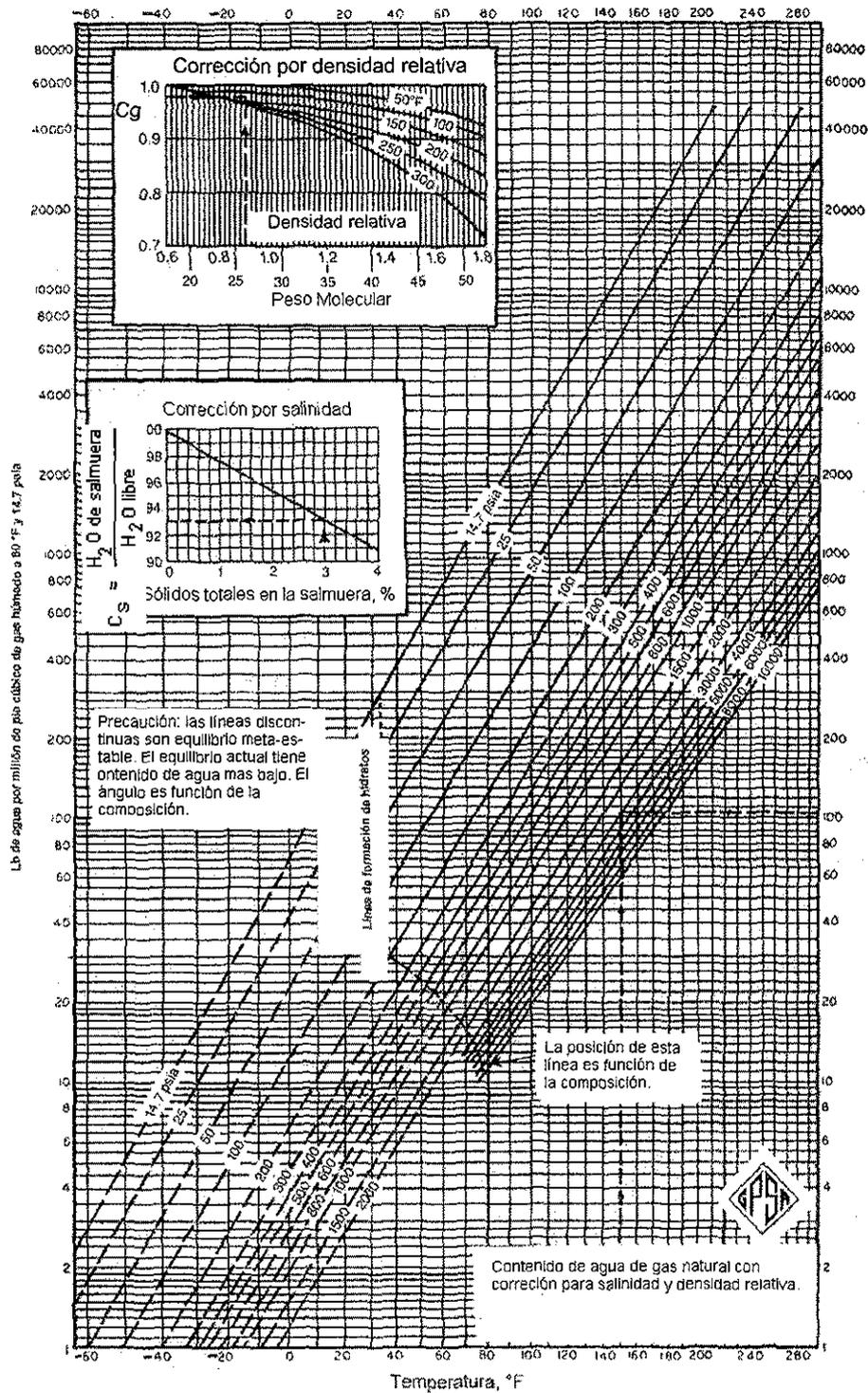


Fig. 3.1 Contenido de agua de gas natural con correcciones por salinidad y densidad relativa. (McKetta y Wehe)<sup>23</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

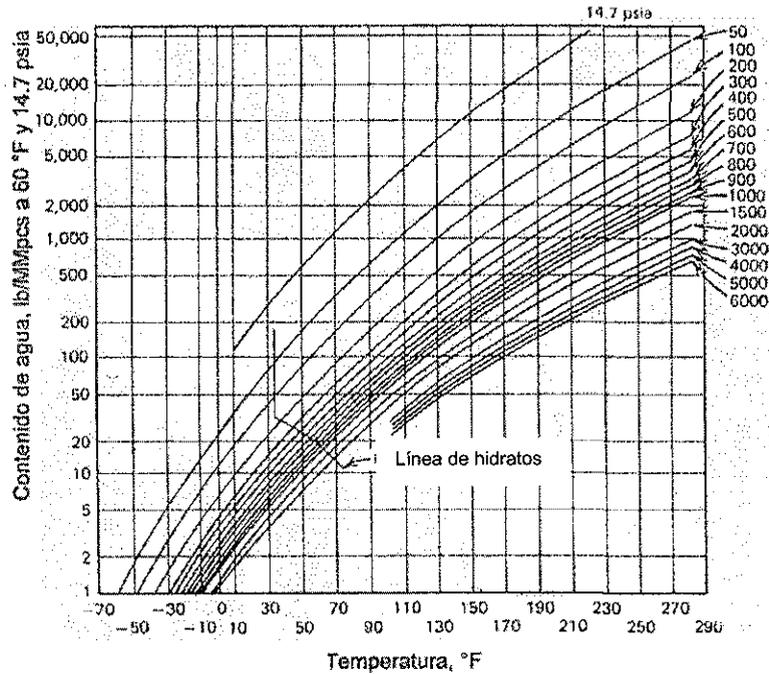


Fig. 3.2 Contenido de vapor de agua del gas natural saturado.<sup>14</sup>

De la Fig. 3.3 se puede obtener el contenido de agua en el gas saturado en libras de agua por MMpc a cualquier presión o temperatura. Dicha figura muestra una curva en la que se observa la temperatura a la cual los hidratos probablemente se formarán a cualquier presión, siendo mucho más probable su formación cuando la presión es muy elevada. Se sabe que, al enfriar un gas, el agua que se encuentra en la fase vapor se condensa quedando como agua líquida, hecho indeseable, debido a que los hidratos se forman mediante la reacción del agua líquida con los hidrocarburos más ligeros, en consecuencia, es necesario en algunos casos disminuir el contenido de agua hasta un valor tal que no cause problemas de formación de hidratos. A manera de ejemplo, de la Fig. 3.3 se observa que a 1500 psig, los hidratos se pueden formar a 70 °F, mientras que a 200 psig, los hidratos no se formarán a menos que el gas se enfríe alrededor de 39 °F.

Por otro lado, se sabe que los hidratos no se forman en la cabeza del pozo debido a que se tiene una temperatura de alrededor de 100 °C, sin embargo, después del



En el modelo se determina el contenido de humedad en el gas mediante la siguiente correlación y a partir de la cual se elaboraron las gráficas de las figuras 3.4 y 3.5<sup>21</sup>.

$$W = A / P + B \quad (3.1)$$

donde  $W$  es el contenido de humedad en lb/MMpcs,  $P$  es la presión en psia y

$$A = P_{v,H_2O} \frac{18(10^6)P_{sc}}{10.73(459.6 + T_{sc})Z_{sc}} \quad (3.2)$$

donde  $P_{v,H_2O}$  es la presión de vapor en psia a la temperatura de interés,  $P_{sc}$  y  $T_{sc}$  son las condiciones estándar (14.7 psia y 60 °F), y  $Z_{sc}$  es el factor de compresibilidad del gas a condiciones estándar ( $Z_{sc} = 1$ ).

El valor de  $B$  se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\log B = -3083.87(1/T) + 6.69449 \quad (3.3)$$

donde  $T$  es la temperatura en °R.

La presión de vapor del agua se obtiene mediante la ecuación de Antoine

$$\ln P_{H_2O}^V = ANTA - ANTB / (T + ANTC) \quad (3.4)$$

donde la presión es dada en mmHg y la temperatura en °K, y los valores de las constantes son los siguientes:

$$ANTA = 18.3036, \quad ANTB = 3816.44 \quad \text{y} \quad ANTC = -46.13$$

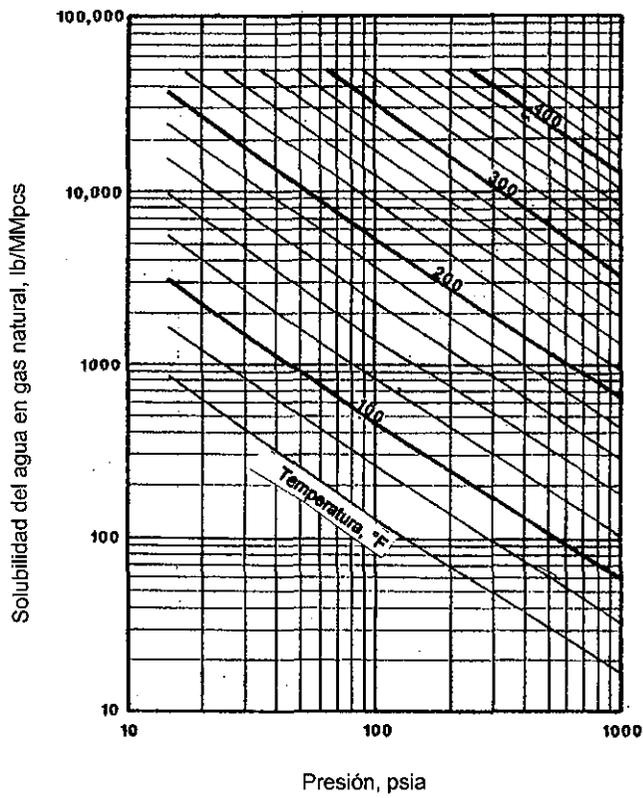


Fig. 3.4 Contenido de humedad de gas natural a baja presión.<sup>21</sup>

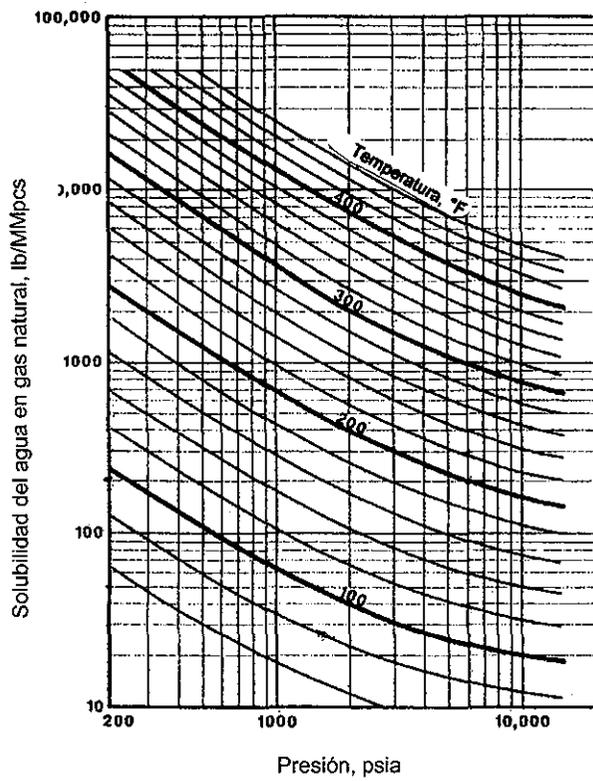


Fig. 3.5 Contenido de humedad de gas natural a alta presión.<sup>21</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### COMPORTAMIENTO DE FASE

---

---

#### 4.1. Mezclas agua-gas natural

En fase líquida el agua y los hidrocarburos son insolubles. El agua puede formar emulsiones con aceites y algunos hidrocarburos líquidos. Los diagramas de fases son de gran utilidad para describir el comportamiento de las mezclas de hidrocarburos que en su mayoría de los casos contienen cantidades significantes de agua.

Las Figs. 4.1 y 4.2 son diagramas de fases para el sistema hidrocarburo-agua y describen la curva del punto de rocío del agua y la curva de hidratos, sobreponiéndose al diagrama de fases gas (hidrocarburo) libre de agua. Es evidente que la presencia de agua modifica el diagrama de fases de los hidrocarburos y viceversa, sin embargo, la ecuación de estado de Maddox y Erbar que calcula tres fases indica que la línea de punto de rocío de los hidrocarburos y la línea del punto de rocío del agua no se ve afectada grandemente.

En la Fig. 4.1 se puede observar el comportamiento de la mezcla hidrocarburo-agua. Hay cinco regiones en las cuales pueden existir varias fases. A la derecha del punto de rocío solo está presente la fase gas (G). A presiones más grandes que las del punto A, el líquido rico de agua condensa primero ( $L_w + G$ ) cuando el gas es enfriado a presión constante. El punto de rocío del agua es el que controla. A presiones abajo del punto A, los líquidos ricos en hidrocarburos condensan primero ( $L_{hc} + G$ ) cuando el gas es enfriado. El que controla es el punto de rocío de los hidrocarburos. Un enfriamiento produce líquido rico en agua cuando la

curva del punto de rocío es alcanzada ( $L_{hc} + L_w + G$ ). Finalmente un enfriamiento adicional produce formación de hidratos ( $L_{hc} + L_w + G + H$ ).

La Fig. 4.2 muestra el diagrama de fases para una mezcla que contiene cantidades relativamente grandes de agua en el gas. En este caso la línea del punto de rocío del agua controla toda la presión. La zona  $L_{hc} + G$  no esta presente.

La principal utilidad de las Figs. 4.1 y 4.2 es indicar el comportamiento de fases de mezclas de agua y gas natural. Si se desean cantidades y composición de fases, se deben hacer cálculos de equilibrio de tres fases. Los diagramas de fases de las Figs. 4.1 y 4.2 son aplicables solamente si cantidades significantes de gases ácidos no están presentes.

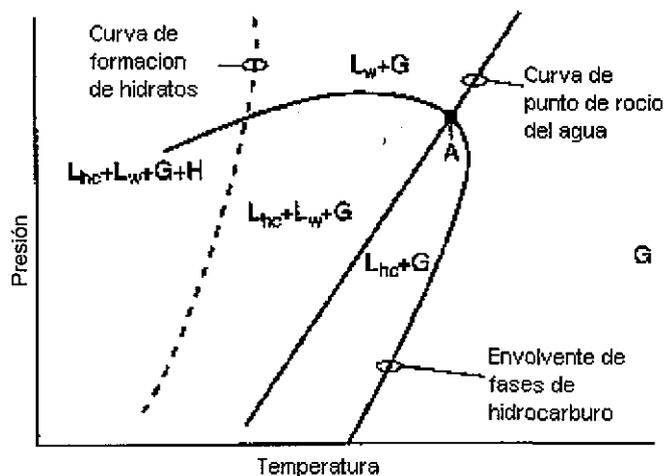


Fig. 4.1 Comportamiento de fase de mezclas de agua-gas natural.<sup>20</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

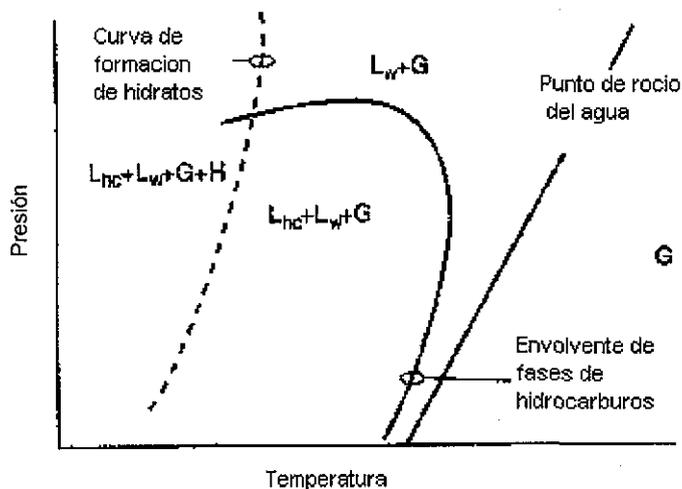


Fig. 4.2 Comportamiento de mezclas de agua-gas natural: alto contenido de agua.<sup>20</sup>

En la Fig. 4.3 se muestra el diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato-agua-gas. La línea ABCD representa la curva de hidratos, HFCl es la curva de presión de vapor para el gas hidrocarburo, y EBFg es la curva que representa el equilibrio sólido-líquido para agua (o curva del punto de congelación del agua). El hidrocarburo en fase gas se supone como componente simple para simplificar la representación del equilibrio de fases. Esas líneas delimitan diferentes regiones en el equilibrio de fases:

1. Los hidratos existen en la región de presión-temperatura arriba de la curva ABCD. Debajo de la curva de hidratos, y a su derecha, no se pueden formar hidratos.
2. Arriba de la curva de presión de vapor HFCl, el hidrocarburo existe en estado líquido.
3. Hacia la izquierda de la línea EBFg, el agua existe en fase sólida (como el hielo). A la derecha de EBFg, el agua estará en estado líquido. En la práctica, la región hacia la izquierda de la línea EBFg casi nunca se encontrará, excepto quizás en áreas sumamente frías.

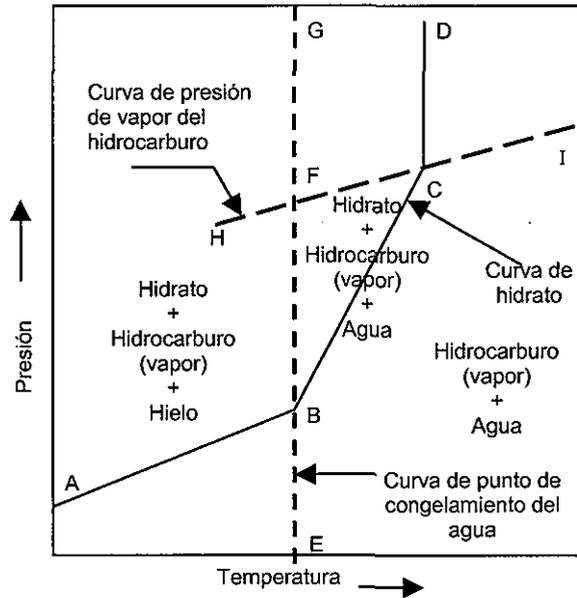


Fig. 4.3 Diagrama de equilibrio de fase para un sistema hidrato-agua-gas.<sup>16</sup>

## 4.2 Efecto del nitrógeno en la envolvente de fases

Los hidrocarburos son generalmente producidos con impurezas que no son hidrocarburos. Los más comunes son agua, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y nitrógeno. Ya que el agua tiene una presión de vapor baja y es virtualmente inmisible en la fase líquida de hidrocarburo, no tiene un efecto significativo en la forma de la envolvente de fases de los hidrocarburos excepto a altas temperaturas y bajas presiones.

El efecto del nitrógeno en la envolvente de fases se muestra en la Fig. 4.4. El nitrógeno incrementa la cricondenbara, disminuye la miscibilidad y es típicamente usado para mantener la presión del sistema.

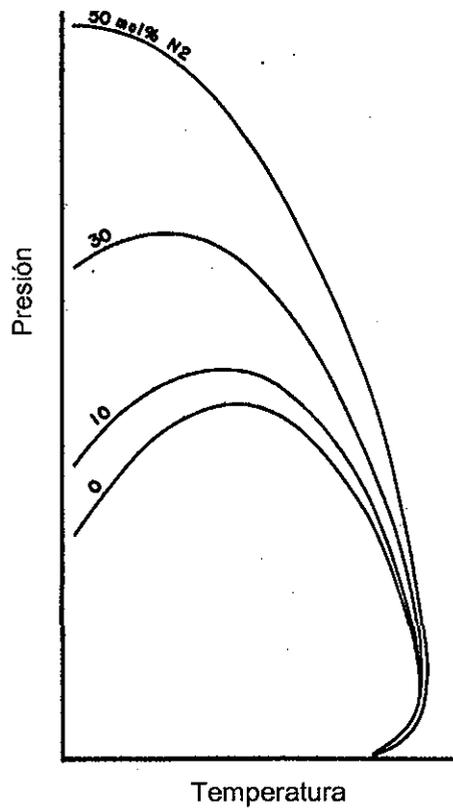


Fig. 4.4. Efecto del Nitrógeno en la envolvente del Gas Natural.<sup>3</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

---

**PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS**

---

---

**5.1 Métodos gráficos**

Los métodos gráficos permiten estimar la temperatura de formación de hidratos de manera rápida. De la Fig. 5.1 se puede obtener la temperatura de formación de hidratos para un rango de presión entre 100 y 4000 psia para gas natural conteniendo hasta 50% de H<sub>2</sub>S. La gráfica considera correcciones de temperatura de formación de hidratos por contenido de propano (C<sub>3</sub>). Para obtener la temperatura de formación de hidratos se procede de la siguiente manera:

- 1) Se obtiene la densidad relativa del gas.
- 2) Se entra a la gráfica con la presión en psia y se sigue horizontalmente hasta la línea de contenido de H<sub>2</sub>S (interpolación entre líneas), entonces se baja una vertical hasta encontrarse con la línea horizontal correspondiente a la densidad relativa del gas. Finalmente se lee la temperatura de formación de hidratos en °F.
- 3) Se obtiene la temperatura de ajuste por contenido de C<sub>3</sub>. En esta gráfica se entra en la escala de concentración de H<sub>2</sub>S y se mueve a la derecha a la concentración de C<sub>3</sub> y entonces bajar a la línea de presión. Finalmente se mueve a la derecha o izquierda, el lado más cercano, para obtener el ajuste en °F por contenido de C<sub>3</sub>.
- 4) El ajuste obtenido del paso 3 se suma algebraicamente a la temperatura obtenida en el paso 2.

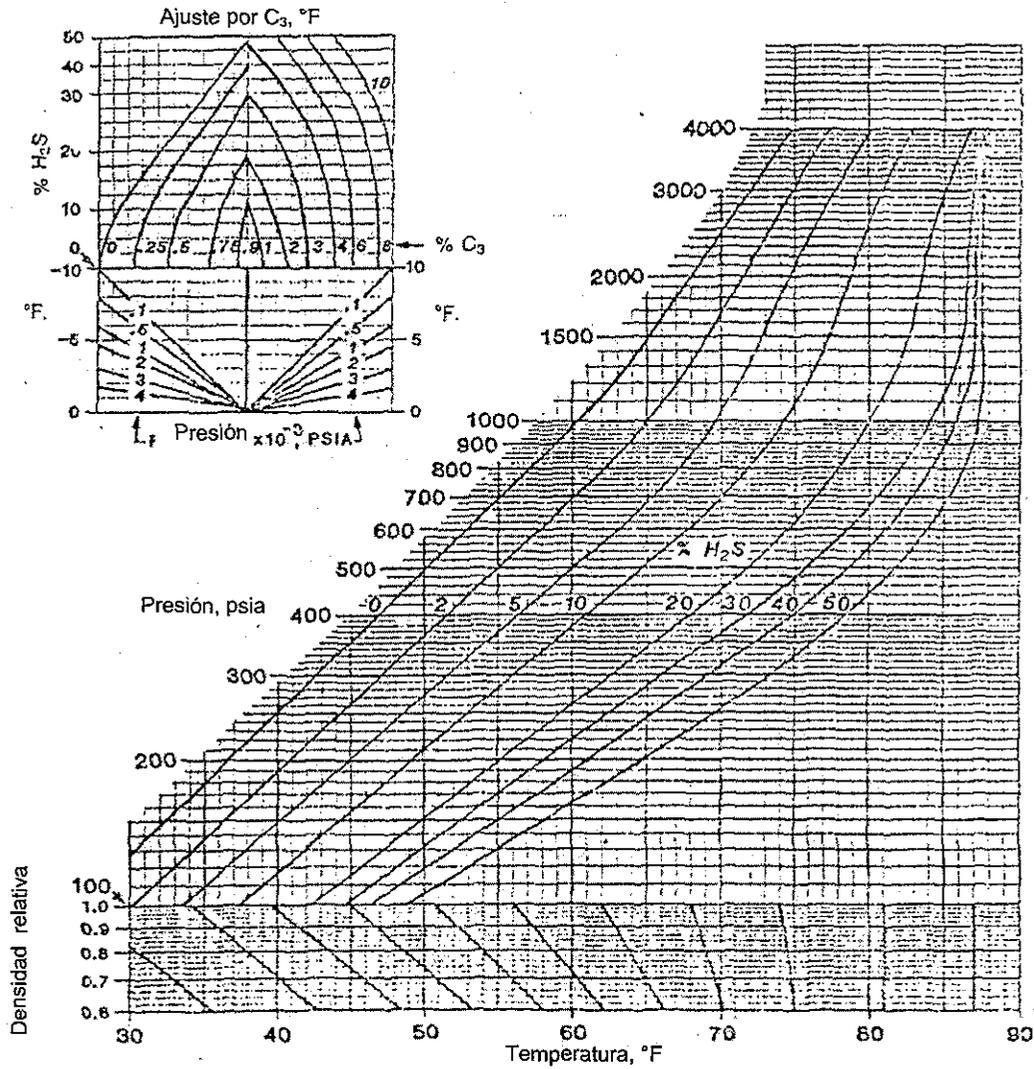


Fig. 5.1. Determinación de la temperatura de formación de hidratos para gas natural amargo.<sup>4</sup>

Como ejemplo, tenemos un gas con la siguiente composición:

Componente	Fracc. Mol
N <sub>2</sub>	0.020
CO <sub>2</sub>	0.060
H <sub>2</sub> S	0.050
C <sub>1</sub>	0.814
C <sub>2</sub>	0.045
C <sub>3</sub>	0.005
iC <sub>4</sub>	0.002
nC <sub>4</sub>	0.002
iC <sub>5</sub>	0.001
nC <sub>5</sub>	0.001
C <sub>6</sub>	0.000

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Presión (psia)
	500
Paso 1	0.688
Paso 2	61.7
Paso 3	-4.0
Paso 4	57.7

### 5.1.1 Método de densidad relativa del gas

En el método de densidad relativa del gas de Katz<sup>15</sup> (1945) la temperatura y/o la presión de formación de hidratos es leído directamente de la Fig. 5.2. El gas natural es caracterizado simplemente por la densidad relativa (o peso molecular promedio). Este método es una simple aproximación. Loh, Maddox y Erbar<sup>17</sup> (1983) compararon el método de Katz con predicciones usando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Se encontraron excelentes resultados para gases naturales con densidad relativa de 0.7 o menores. Diferencias considerables se observaron para gases naturales con densidades relativas entre 0.9 y 1.0.

El método de densidad relativa del gas se debe considerar como primera aproximación para la determinación de las condiciones de formación de hidratos. Para mayor precisión en la determinación de dichas condiciones es recomendable un método más exacto.

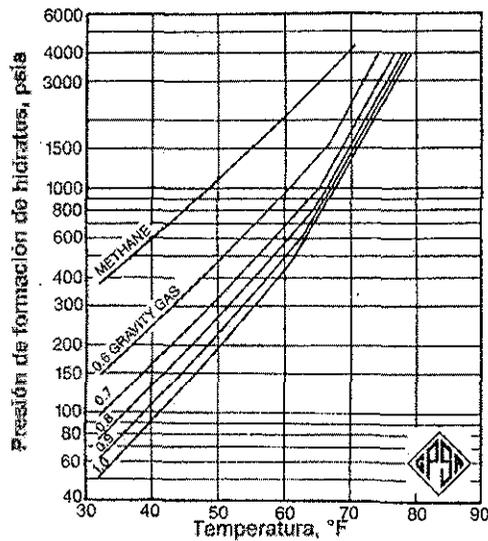


Fig. 5.2. Curvas presión-temperatura para predecir formación de hidratos (Katz, 1945, GPSA, 1987, p-20-8)<sup>15</sup>

## 5.2 Método de la constante de equilibrio

En el método de la constante de equilibrio o valor K, las condiciones de formación de hidratos son calculadas de manera análoga a los cálculos estándar de punto de rocío vapor-líquido. El valor K hidrato-vapor fue desarrollado por Wilcox, Carson y Katz<sup>37</sup> (1941), y Carson y Katz<sup>8</sup> (1942) para los siguientes gases que forman hidratos: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Robinson y Ng<sup>31</sup> (1975) presentaron una gráfica del valor K hidrato-vapor para i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, mientras que Poettmann<sup>29</sup> (1984) preparó una gráfica para n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Los valores de K vapor-hidrato se pueden leer en las Figs. 5.3 a 5.9.

Para determinar la temperatura de formación de hidratos, primero se supone un valor de ésta y se lee el valor de K vapor-hidrato para cada componente de la mezcla de gas en las Figs. 5.3 a 5.9. El proceso se repite hasta que

$$\sum z_i / K_{v-si} = 1.$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

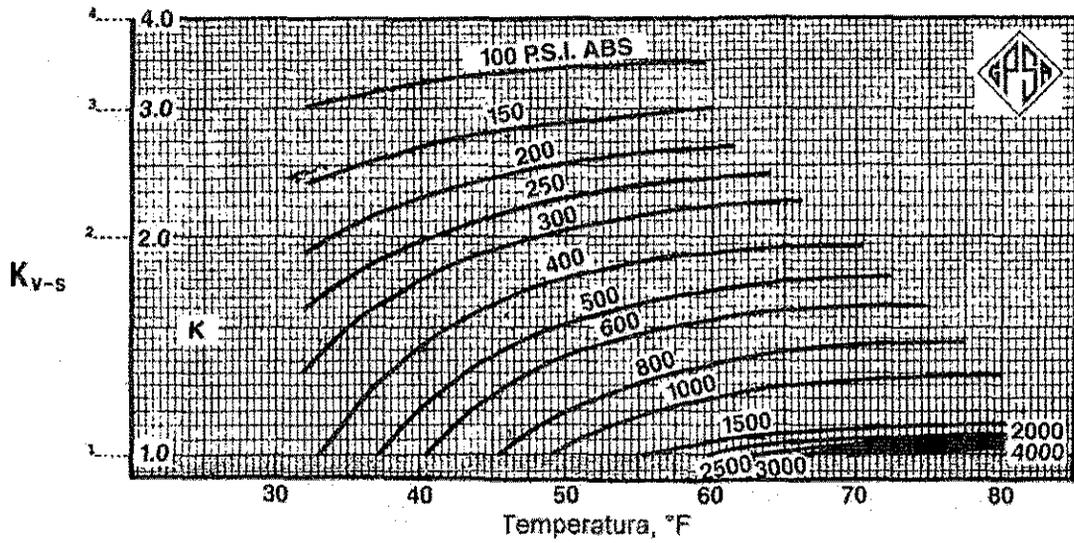


Fig. 5.3. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de metano (Carson and Katz, 1942; GPSA, p. 20-11).<sup>8</sup>

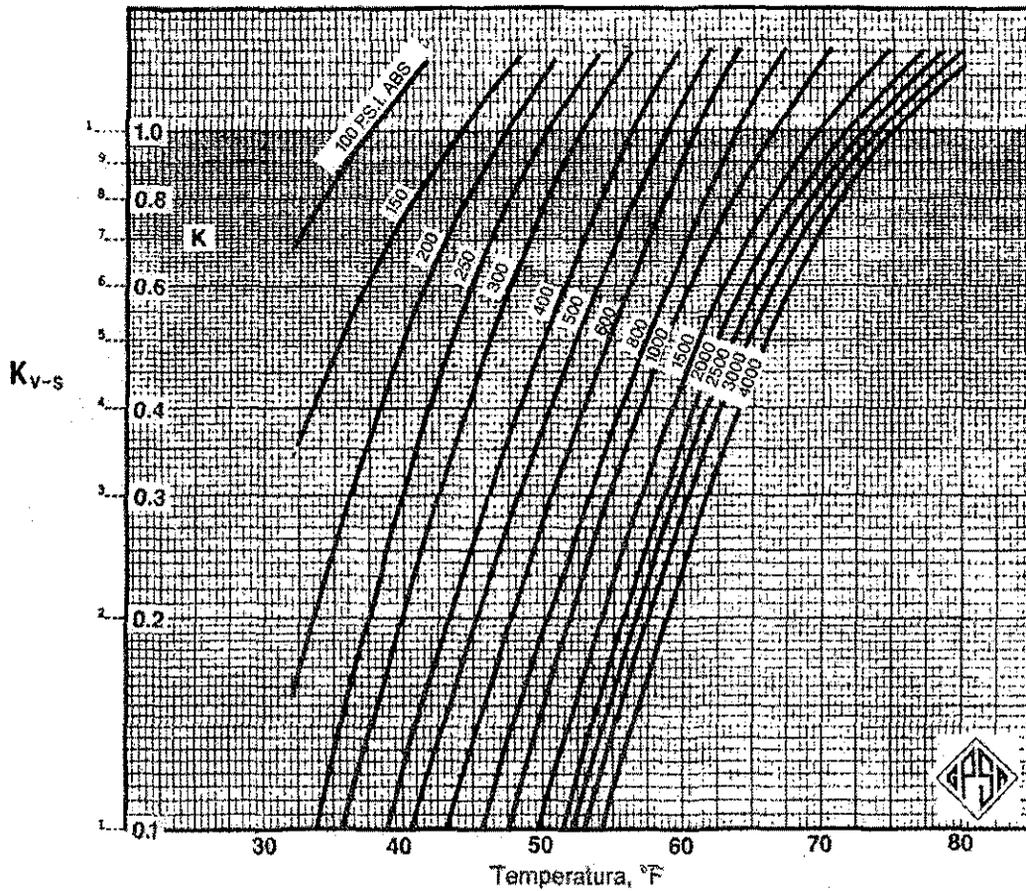


Fig. 5.4. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de etano (Carson and Katz, 1942; GPSA, p. 20-11).<sup>8</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

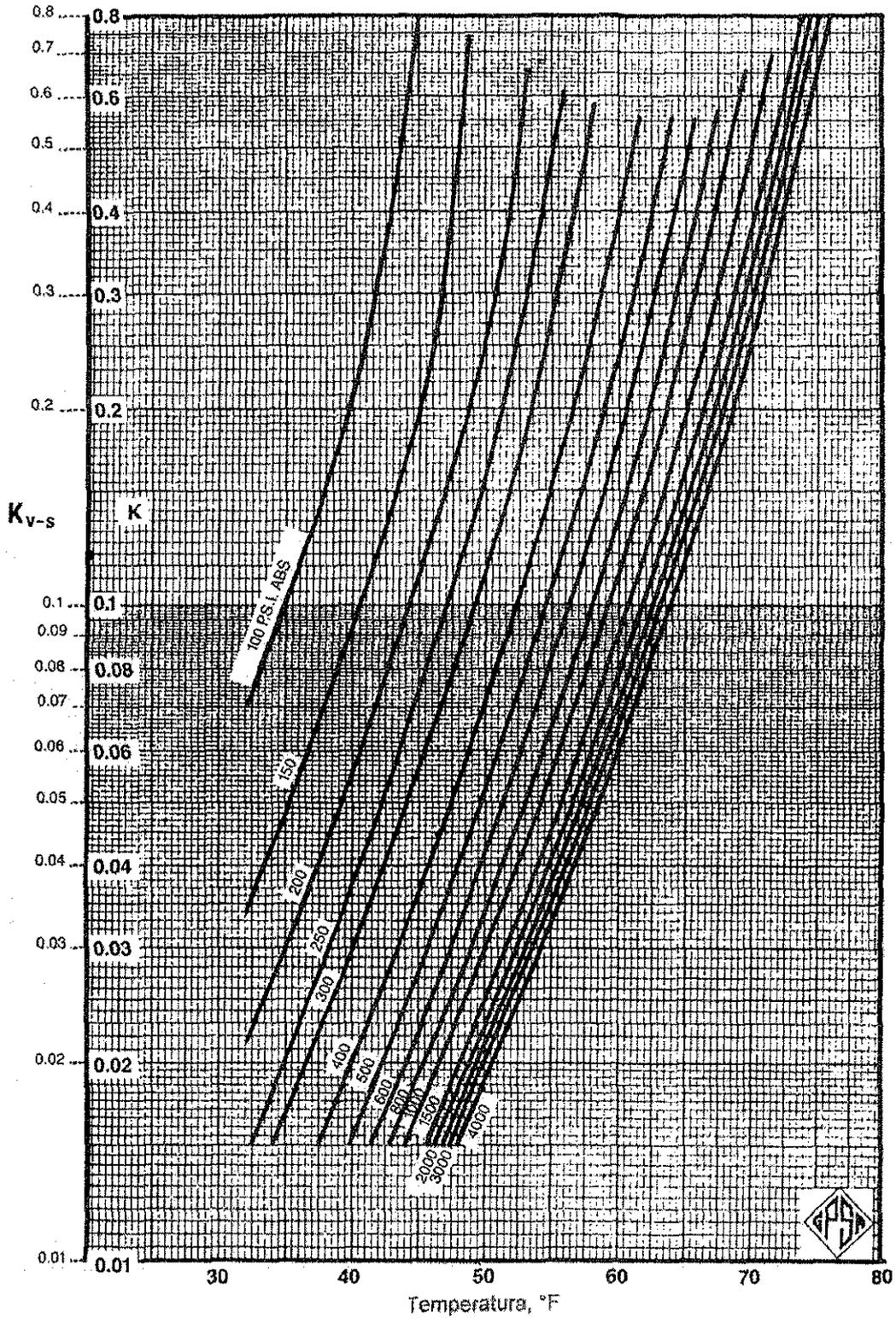


Fig. 5.5. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de propano (Carson and Katz, 1942; GP&S, p. 20-12).<sup>8</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

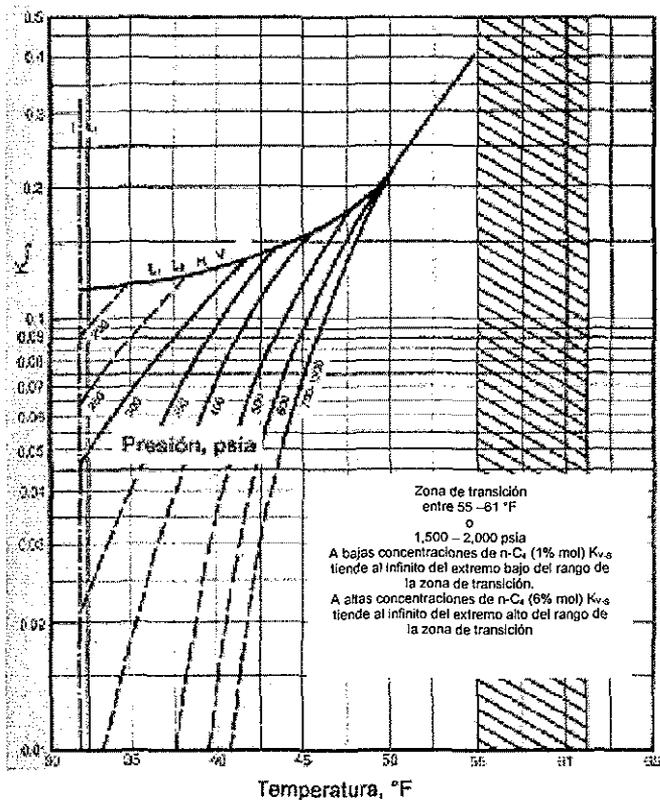


Fig. 5.6. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de n-butano (Poettmann, 1984; GPSA, 1987 p. 20-14).<sup>29</sup>

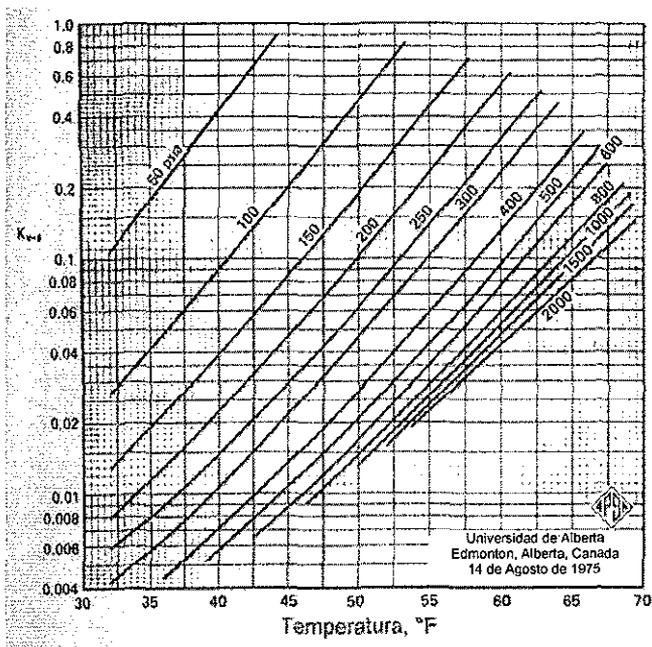


Fig. 5.7. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de iso-butano (Robinson and Ng, 1975).<sup>31</sup>

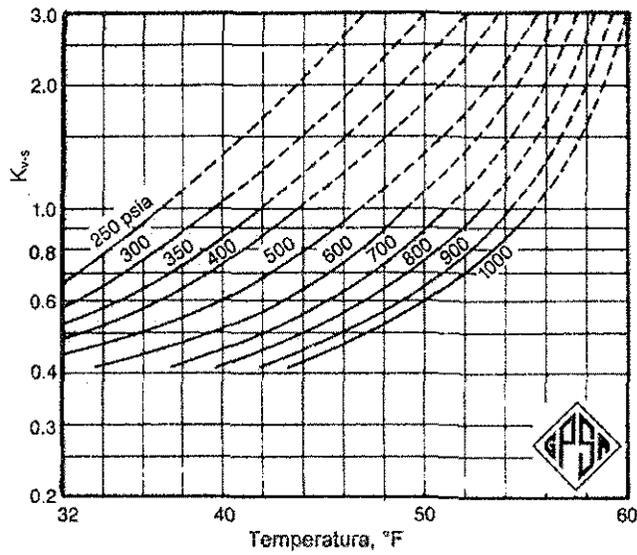


Fig. 5.8. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de dióxido de carbono (Unruh and Katz, 1949).<sup>35</sup>

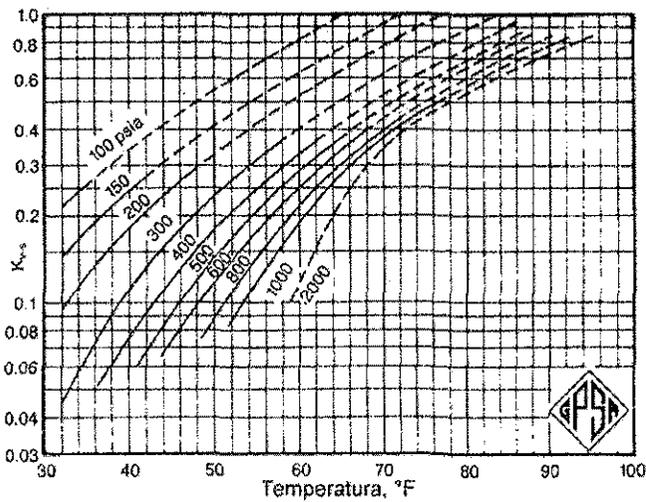


Fig. 5.9. Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de ácido sulfhídrico (Noaker and Katz, 1954; GPSP, 1987).<sup>25</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3 Método de la ecuación de estado

Este tipo de método está basado en ecuaciones de equilibrio de fases que cuando se forman los hidratos, la temperatura, presión y potencial químico del agua tienen el mismo valor en las fases del gas natural líquido-agua y sólido-hidrato. El potencial químico del agua en la fase del hidrato sólido se calcula usando el método de Platteeuw y van der Waals<sup>36</sup> así como el desarrollado por Saito y Kobayashi<sup>32</sup>, y extendido a fases multicomponentes por Parrish y Prausnitz<sup>18</sup>.

### 5.4 Otros métodos

Un método de cálculo de condiciones de formación de hidratos, hace uso de leyes de mecánica estadística<sup>19</sup>, el cual funciona con excelentes resultados para sistemas de gas multicomponente. Este método se basa en el uso de ecuaciones de caracterización de condiciones termodinámicas bajo las cuales los hidratos pueden existir en presencia de agua líquida o en presencia de hielo:

$$\ln \frac{\rho_L H_2O}{\rho_o H_2O} = \frac{m}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_1 \right) + \frac{1}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_2 \right) \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{\rho_{Hielo} H_2O}{\rho_o H_2O} = \frac{m}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_1 \right) + \frac{1}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_2 \right) \quad (5.2)$$

donde  $\rho_L H_2O$  y  $\rho_{Hielo} H_2O$ , son la presión de vapor de saturación de agua para el líquido y hielo respectivamente; y  $\rho_o H_2O$ , es la presión de vapor del agua de la estructura hipotética del hidrato vacío.

El valor de  $\rho_o H_2O$  con suficiente precisión se puede calcular para las estructuras I y II de las siguientes relaciones:

$$\log \rho_o H_2O_I = 20.224 \log T - \frac{299.84}{T} - 47.35 \quad (5.3)$$

$$\log \rho_o H_2O_{II} = 22.094 \log T - \frac{34.098}{T} - 52.715 \quad (5.4)$$

Una vez que se conocen las condiciones de equilibrio de formación de hidratos (P y T), el lado derecho de las ecuaciones anteriores se puede calcular, y siendo conocido  $\rho_o H_2O$ , se puede calcular  $\rho H_2O$  para diferentes temperaturas. Las ecuaciones 5.1 y 5.2 son la relación de cavidades grandes a pequeñas ( para la estructura I  $m = 3$ ; para la estructura II  $m = 2$ );  $n$  es el número de moléculas de agua en una estructura elemental necesarias para una molécula de gas formador de hidratos. Cuando las estructuras tienen completamente llenas todas sus cavidades, para la estructura I ,  $n = 5.75$ ; para la estructura II  $n = 5.666$ ;  $A, B, C, \dots$  son las moléculas que dan lugar al hidrato mixto.

Para la estructura I tenemos

$$n_I = \frac{46}{2\theta_1 + 6\theta_2} \quad (5.5)$$

Para la estructura II tenemos

$$n_{II} = \frac{136}{8\theta_1 + 16\theta_2} \quad (5.6)$$

En las ecuaciones 5.1 y 5.2,  $A\theta_1$  y  $A\theta_2$  están exentas de llenar cavidades grandes y pequeñas de los hidratos por las moléculas  $A$ .

Las ecuaciones 5.1 y 5.2 expresan condiciones de formación de hidratos cuando se tiene agua líquida ( $T > 0^\circ\text{C}$ ) y hielo ( $T < 0^\circ\text{C}$ )

El valor de  $\theta$  en las ecuaciones 5.1 y 5.2 es una variable que depende de la presión y la temperatura y se determina de las siguientes ecuaciones:

$$A\theta_1 = \frac{C_{A1}P_A}{1 + C_{A1}P_A + C_{B1}P_B + \dots} \quad (5.7)$$

$$A\theta_2 = \frac{C_{A2}P_A}{1 + C_{A2}P_A + C_{B2}P_B + \dots} \quad (5.8)$$

donde  $C_{A1}$  y  $C_{B1}$  son las constantes de Langmuir para los componentes  $A$  y  $B$  para cavidades pequeñas;  $C_{A2}$  y  $C_{B2}$  es lo mismo, pero para cavidades grandes;  $P_A$  y  $P_B$  son las presiones parciales de los componentes  $A$  y  $B$  en la mezcla de gas.

Las constantes de Langmuir para cada componente dependen de la temperatura y se pueden calcular de la siguiente ecuación:

$$\log C_i = 0.43429(A - BT) \quad (5.9)$$

donde la temperatura esta en °K y  $A$  y  $B$  son constantes, cuyos valores son mostrados en las tablas 5.1 y 5.2 .

Componente	Constantes $A$ y $B$ (Estructura I)			
	Cavidades Pequeñas		Cavidades Grandes	
	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
CH <sub>4</sub>	6.9153	0.03155	6.0966	0.07292
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.4892	0.04058	11.9410	0.04180
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.1735	0.07287	20.2959	0.07287
H <sub>2</sub> S	6.0658	0.01174	4.4568	0.01174
CO <sub>2</sub>	14.9976	0.05884	15.2076	0.05886
N <sub>2</sub>	3.2485	0.02622	3.0116	0.02475

Tabla 5.1 Valores de las constantes  $A$  y  $B$  de la ecuación 5.9<sup>19</sup>

Componente	Constantes $A$ y $B$ (Estructura II)			
	Cavidades Pequeñas		Cavidades Grandes	
	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
N <sub>2</sub>	3.2485	0.02622	3.0116	0.02475
H <sub>2</sub> S	4.8258	0.00934	2.4030	0.00633
CO <sub>2</sub>	23.035	0.09037	25.2710	0.09781
CH <sub>4</sub>	6.0499	0.02844	6.2957	0.02845
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.4892	0.04058	11.9410	0.04180
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.1735	0.07287	20.2959	0.07287
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	18.2760	0.04618
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	9.6250	0.01816
i=C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	13.6942	0.01773

Tabla 5.2 Valores de las constantes  $A$  y  $B$  de la ecuación 5.9<sup>19</sup>

Una vez que se determinó  $\rho_{H_2O} / \rho_o H_2O$  y el valor de

$$\frac{m}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_1 \right) + \frac{1}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_2 \right) \quad (5.10)$$

es posible determinar la temperatura de formación de hidratos para una presión dada, y la presión para una temperatura dada, para cualquier gas natural, mientras se cumpla con la igualdad de las ecuaciones 5.1 y 5.2. Este método tiene la ventaja de que considera los cambios de composición tanto en el hidrato como en la fase de gas libre, en respuesta a los cambios de presión y temperatura. Sin embargo, no se consideran los efectos de los componentes más pesados que C<sub>4</sub>.

### INHIBICIÓN DE HIDRATOS

---

---

Una solución definitiva para los problemas de formación de hidratos es la deshidratación del gas a puntos de rocío considerablemente bajos. En los métodos de deshidratación generalmente incluyen deshidratación por absorción usando un líquido que tenga afinidad por el agua, deshidratación por adsorción usando un sólido desecante, y una operación simultánea, deshidratación y separación líquido-gas.

En el pozo se pueden aplicar dos técnicas, una de las cuales consiste en calentar la corriente de gas llegando a ser bajosaturado, y manteniendo líneas de flujo y equipo a temperaturas por arriba del punto de hidratos; la otra técnica consiste en inyectar aditivos que inhiban tanto la temperatura de congelamiento como la de formación de hidratos.

#### 6.1 Tipos de aditivos

Los aditivos mas comunes son: metanol, etilenglicol (EG) y dietilenglicol (DEG). De estos aditivos, el metanol es el mas usado, debido a que se dispersa bien en la corriente de gas, esta disponible en grandes cantidades, es menos caro y no se requiere recuperarlo. Por otro lado el metanol puede causar problemas de contaminación en las plantas.

Cuando el volumen de la corriente de gas es muy pequeño es conveniente inyectar metanol en lugar de utilizar una planta deshidratadora.

## 6.2 Cálculo del requerimiento de inhibidor

La concentración del inhibidor en % peso en la fase acuosa  $w$ , requerido para disminuir el punto de congelamiento del hidrato, es dado por la siguiente ecuación<sup>19</sup>:

$$w = \frac{(dM)(100)}{K + dM} \quad (6.1)$$

donde  $M$  = peso molecular del inhibidor

$K$  = es una constante, 2355 para metanol, 4000 para los glicoles.

De la ecuación 6.1 se puede despejar  $d$  para calcular el punto de congelación mas bajo del hidrato de gas para un por ciento en peso de inhibidor en la fase acuosa:

$$d = \frac{wK}{100M - wM} \quad (6.2)$$

La ecuación 6.1 es la que predice los requerimientos de inyección de metanol por MMpc de gas. En la mayoría de los casos se puede utilizar alrededor de 1 a 1.25 galones por MMpc. El proceso de inhibición es poco económico si la cantidad mínima requerida es inyectada.

Para calcular el gasto de metanol requerido para inhibir la formación de hidratos, primero se determina el contenido de humedad del gas con la ecuación 3.1 del capítulo 3 para las temperaturas, de operación y mínima esperada, a la presión de operación.

Con el modelo se determina la temperatura de formación de hidratos y se le resta la temperatura mínima esperada. Con el valor de ésta diferencia ( $d$ ) y con la presión de operación, de la fig. 6.1 se determinan las pérdidas de metanol a la fase vapor:

$$\text{Pérdidas de MeOH a la fase vapor} = \frac{\text{lb de MeOH/MMpc (14.7 psia y 60°F)}}{\% \text{ en peso de MeOH en fase acuosa}} \quad (6.3)$$

La ecuación 6.3 representa la relación entre la concentración del metanol (lb de MeOH/MMpc) en la fase gas y la concentración en la fase líquida (% en peso de MeOH) a la temperatura mínima y la presión correspondiente.

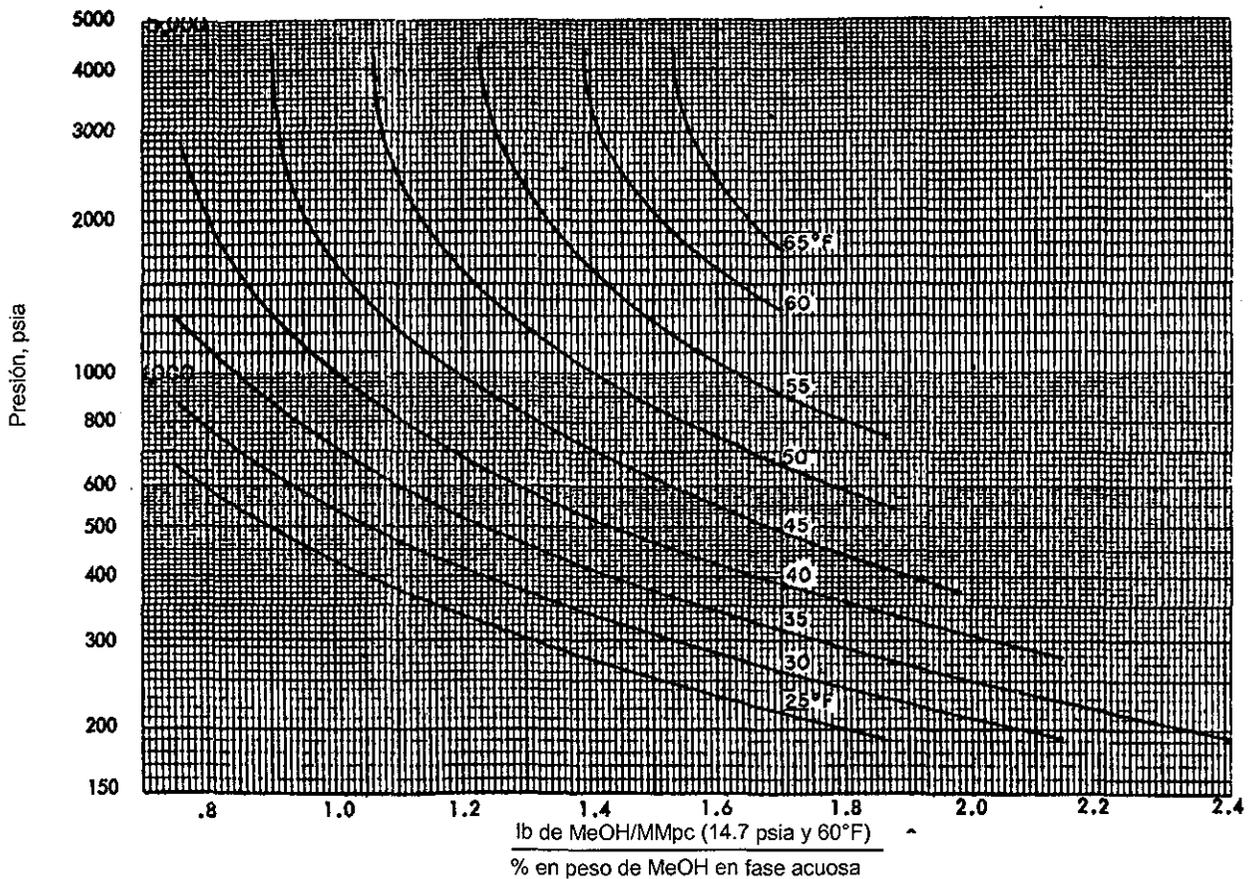


Fig. 6.1 Pérdidas de metanol a la fase vapor<sup>20</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De la fig. 6.1 se obtuvo que la ecuación  $y = ax^b$  representa a cada isoterma, donde  $y$  es la presión en psia,  $x$  las pérdidas de metanol a la fase vapor en lb/MMpc y  $a$  y  $b$  son las constantes para cada isoterma, las cuales se dan en la tabla 6.1.

Temperatura, °F	$a$	$b$
65	111271.8309	-7.995074614
60	19946.12807	-5.329459509
55	6705.729334	-3.793190654
50	3348.663896	-3.177343608
45	1882.722765	-2.639288458
40	1128.545363	-2.019139266
35	735.5662489	-1.576052544
30	553.2585716	-1.414651488
25	433.3879253	-1.329134127

Tabla 6.1. Constantes para determinar las pérdidas de metanol en la fase vapor.

Para determinar valores de pérdidas de metanol a la fase vapor, para temperaturas entre las que figuran en la tabla 6.1, se obtienen mediante la siguiente interpolación logarítmica:

$$\frac{\ln x - \ln T_1}{\ln x_2 - \ln x_1} = \frac{\ln T - \ln T_1}{\ln T_2 - \ln T_1} \quad (6.4)$$

donde  $T$  es la temperatura de interés,  $x$  es la incógnita (pérdida de metanol a la fase gas) y  $x_1$  y  $x_2$  se obtienen de la ecuación  $y = ax^b$  ( $y$  es la presión) con los valores de  $a$  y  $b$  de la tabla 6.1 para las temperatura  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente.

Después de obtener las pérdidas de metanol a la fase vapor, de la ecuación 6.3 se calcula la concentración de metanol (lb de MeOH/MMpc) en la fase gas.

La cantidad de metanol requerida en el líquido saturado se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\text{MeOH requerido en el líquido saturado} = \frac{\Delta W * \% \text{ de MeOH en la fase acuosa}}{100 - \% \text{ de MeOH en la fase acuosa}} \quad (6.5)$$

donde  $\Delta W$  es la diferencia entre el contenido de humedad a la temperatura de operación y el contenido de humedad a la temperatura mínima esperada en la corriente de gas en lb de H<sub>2</sub>O/MMpc.

El gasto de metanol requerido para inhibir la formación de hidratos es la suma de la concentración de metanol en la fase gas y el metanol requerido en el líquido saturado en lb de MeOH/MMpc. Éste valor se divide entre 6.56 para obtener el gasto de metanol requerido en gal/MMpc.

### INTEGRACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

---

---

#### 7.1 Teoría del modelo termodinámico

El modelo está basado en el método de la ecuación de estado y es usado para predecir las condiciones de formación de hidratos. La primer forma básica del modelo fue presentada por van der Waals y Platteeuw<sup>36</sup> y esta basado en la teoría de absorción clásica. Usando este modelo, Saito<sup>32</sup> y colaboradores desarrollaron un método que mas tarde fue generalizado por Parrish y Prausnitz<sup>26</sup> para predecir condiciones de equilibrio de hidratos, cuyas ecuaciones fueron tomadas para la integración del modelo de este trabajo.

El modelo original propuesto por van der Waals y Platteeuw se basó en las siguientes suposiciones:

- 1) Cada cavidad puede contener a lo mucho una molécula de gas.
- 2) La interacción entre un gas y la molécula de agua se puede describir mediante la función potencial par, y la cavidad puede ser tratada como una esfera perfecta.
- 3) Las moléculas de gas pueden rotar libremente dentro de la cavidad.
- 4) No hay interacción entre las moléculas de gas en las diferentes cavidades, y las moléculas de gas interactúan solamente con las moléculas de agua vecinas más cercanas.
- 5) La contribución de la energía libre de las moléculas de agua es independiente del modo de los gases disueltos (el gas no distorsiona la estructura del hidrato).

El método para predecir el equilibrio esta basado en los criterios de que en el equilibrio  $\mu_W^H = \mu_W^L$ , donde  $\mu_W^H$  es el potencial químico del agua en la fase del hidrato, y  $\mu_W^L$  es el potencial químico del agua en la fase de agua rica. Usando  $\mu_W^\beta$ , para el potencial químico de una estructura de hidrato vacía, como estado de referencia, la condición de equilibrio se puede escribir como

$$\Delta\mu_W^L = \Delta\mu_W^H \quad (7.1)$$

donde

$$\Delta\mu_W^L = \mu_W^\beta - \mu_W^L \quad (7.2)$$

y

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H \quad (7.3)$$

Calculo de  $\Delta\mu_W^H$

La diferencia entre  $\mu_W^\beta$ , el potencial químico del agua en la estructura del hidrato vacío y  $\mu_W^H$ , el de la estructura del hidrato lleno, se calcula con la siguiente ecuación

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = -RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad (7.4)$$

donde  $\nu_m$  es el número de cavidades de tipo  $m$  por molécula de agua en la estructura. La fracción de cavidades de tipo  $m$  ocupadas por el componente gas  $l$  es

$$\theta_{ml} = C_{ml} f_l / (1 + \sum_j C_{mj} f_j) \quad (7.5)$$

donde  $C_{ml}$  es la constante de Langmuir, y  $f_l$  es la fugacidad del componente gas  $l$ . Esta fugacidad está relacionada a  $y_l$ , la fracción mol en la fase gas del componente  $l$  y la presión total  $P$ , mediante la siguiente ecuación

$$f_l = \phi_l y_l P \quad (7.6)$$

donde  $\phi_l$  es el coeficiente de fugacidad. La constante de Langmuir calcula la interacción gas- $H_2O$  en la cavidad. Usando la celda teórica de Lennard-Jones-Devonshire, van der Waals y Platteeuw mostraron que la constante de Langmuir es

$$C(T) = 4\pi / kT \int_0^\infty \exp(-w(r) / kT) r^2 dr \quad (7.7)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $w(r)$  es el potencial de la celda simétricamente esférica, la cual es función del radio de la celda, número de coordinación y naturaleza de la interacción gas- $H_2O$ . El potencial de Kihara con un centro esférico es

$$\Gamma(r) = \infty, r \leq 2a$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right] \quad r > 2a \quad (7.8)$$

donde  $\varepsilon$  es la energía característica,  $a$  es el radio central, y  $\sigma + 2a$  es el diámetro de colisión. La ecuación 7.8 describe la interacción entre la molécula de gas y una molécula de agua en la pared de la cavidad. Sumando todas las interacciones gas- $H_2O$  en la celda, entonces se obtiene el potencial de Kihara (Mckoy y Sinanoglu)

$$W(r) = 2z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (7.9)$$

donde

$$\delta^N = \left[ (1 - r/R - a/R)^{-N} - (1 + r/R - a/R)^{-N} \right] / N \quad (7.10)$$

donde  $N$  es 4, 5, 10 o 11 en la ecuación 7.10;  $z$  y  $R$  son el número de coordinación y el radio de la celda de la cavidad respectivamente.

Los parámetros de Kihara que caracterizan la interacción gas- $H_2O$  son obtenidos de datos experimentales de presión de disociación del hidrato, comparando las diferencias entre lo experimental y lo calculado entre los potenciales químicos del  $H_2O$  en la estructura del hidrato vacío y en la otra fase coexistente. En la tabla 7.1 se dan los valores de los parámetros de Kihara.

En el equilibrio el potencial químico del  $H_2O$  en la fase del hidrato es igual al de cada una de las otras fases coexistentes. Con la presencia del agua líquida

$$\mu_w^H(T, P, \theta) = \mu_w^L(T, P) + RT \ln x_w \quad (7.11)$$

donde  $\mu_w^L(T, P)$  es el potencial químico del agua líquida pura a  $T$  y  $P$ , y  $x_w$  es la fracción mol del agua en la fase líquida ( $x_w$  es muy cercana a la unidad).

Se define

$$\Delta\mu_w^L = \mu_w^\beta + \mu_w^L \quad (7.12)$$

Gas	$2a, \text{Å}$	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon / k, ^\circ\text{K}$
Metano	0.600	3.2398	153.17
Etano	0.800	3.3180	174.97
Etileno	0.940	3.2910	172.87
Propano	1.360	3.3030	200.94
Propileno	1.300	3.2304	202.42
Ciclopropano	1.000	3.4559	210.58
i-Butano	1.600	3.1244	220.52
Nitrógeno	0.700	3.6142	127.95
Oxígeno	0.720	2.7673	166.37
Dióxido de carbono	0.720	2.9681	169.09
Acido Sulfhídrico	0.720	3.1558	205.85
Argón	0.368	2.9434	170.50
Kriptón	0.460	2.9739	198.34
Xenón	0.560	3.1906	201.34
Hexafloruro de azufre	1.620	3.1379	220.73

Tabla 7.1. Parámetros de Kihara para interacciones gas-hidrato.<sup>26</sup>

## 7.2. Integración del modelo

Usando un hidrato de referencia, se calcula una diferencia de potencial químico experimental  $[\Delta\mu_W^L(T, P)]$  en dos pasos: Primero, para el hidrato de referencia,  $\Delta\mu_W^L(T, P_R)$  a una temperatura dada  $T$  y presión de disociación del hidrato de referencia  $P_R$ , se encuentra mediante la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} \Delta\mu_W^L(T, P_R) / RT = \Delta\mu_W^L(T_0, P_0) / RT_0 - \int_{T_0}^T (\Delta h_W^a + \Delta h_W^f) / RT^2 dT + \\ + \int_{T_0}^T [(\Delta v_W^a + \Delta v_W^f) / RT] (dP / dT) dT \end{aligned} \quad (7.13)$$

donde  $P_0$  es la presión de disociación del hidrato de referencia a la temperatura de punto del hielo  $T_0$ ;  $\Delta h_w^\alpha$  y  $\Delta v_w^\alpha$  son la diferencia molar de entalpía y volumen respectivamente entre la estructura del hidrato vacío y el hielo. Se tiene que  $(dP/dT)dT$  reemplaza  $dP$  en la segunda integral donde  $dP/dT$  es la pendiente de la curva presión-temperatura para el hidrato de referencia. De la ec. 7.15 se deriva para obtener  $dP/dT$  y se sustituye en la integral de la ec. 7.13 la cual se resuelve mediante las fórmulas de cuadratura gaussiana para diez puntos, cuyos valores se encuentran en el anexo.  $\Delta h_w^f$  y  $\Delta v_w^f$  son la diferencia molar en entalpía y volumen entre el hielo y el agua líquida cuyos valores son 1435.94 cal/mol y 19.63 cm<sup>3</sup>/mol respectivamente.

En el segundo paso, se obtiene  $\Delta\mu_w^\alpha$  a  $T$  y  $P$  mediante la siguiente ecuación<sup>26</sup>

$$\Delta\mu_w^L(T, P) = \Delta\mu_w^L(T, P_R) + (\Delta v_w^\alpha + \Delta v_w^f)(P - P_R) \quad (7.14)$$

Para la estructura I el hidrato de referencia es el hidrato de xenón<sup>5</sup> para temperaturas debajo de 0°C y el hidrato de metano para temperaturas arriba de 0°C. Para hidratos de estructura II, el hidrato de bromoclorodifluorometano<sup>9</sup> es el hidrato de referencia para temperaturas debajo de 0°C y los hidratos de mezclas de gas natural<sup>7</sup> son los hidratos de referencia para temperaturas arriba de 0°C. Las curvas presión-temperatura para hidratos de referencia son calculados mediante la siguiente ecuación empírica

$$\ln P_R = A_R + B_R / T + C_R \ln T \quad (7.15)$$

donde  $A_R$ ,  $B_R$  y  $C_R$  son las constantes de ajuste para representar los datos, cuyos valores se encuentran reportados en la tabla 7.2.

	$A_R$	$B_R$	$C_R$	Rango de Temp., °K
<b>Estructura I</b>				
Xenón	23.0439	-3357.57	-1.8500	211-273
Metano	-1212.2	44344.0	187.719	273-300
<b>Estructura II</b>				
Bromoclorodifluorometano	11.5115	4092.37	0.316033	253-273
Mezclas de Gas Natural	-1023.14	34984.3	159.923	273-291

Tabla 7.2. Constantes para calcular la presión de disociación del hidrato de referencia

$$P_R, \text{ atm}; T, \text{ }^\circ\text{K}^{26}$$

En la tabla 7.3 se dan las propiedades termodinámicas (relativas al hielo) de la estructura del hidrato vacío y el agua; esos valores son necesarios en las ecuaciones 7.13 y 7.14.

	Estructura I	Estructura II
$\mu_W^\beta - \mu_W^\alpha$ , cal/mol	167*	222
$h_W^\beta - h_W^\alpha$ , cal/mol	275	193
$v_W^\beta - v_W^\alpha$ , cm <sup>3</sup> /mol	3.0	3.4

Tabla 7.3. Propiedades termodinámicas del hidrato vacío (fase  $\beta$ ) y agua líquida relativa al hielo (fase  $\alpha$ ) a 0°C y presión cero.<sup>26</sup>

Para mezcla de gases de  $n$  componentes, la diferencia de potencial químico entre el agua líquida pura y el hidrato vacío es

$$\Delta\mu_W^L(T, P) = RT \sum_m v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} \phi_j y_j P \right) + RT \ln x_W \quad (7.16)$$

\* Valor reportado por Holder<sup>13</sup>.

Las ecuaciones 7.14 y 7.16 son el criterio de convergencia del programa, es decir, cuando la diferencia entre ambas es menor o igual a 0.1, la temperatura estimada es la de formación de hidratos a la presión dada.

La constante de Langmuir para un rango de temperatura de 260-300 °K se calcula mediante la siguiente ecuación<sup>26</sup>

$$C_{ml}(T) = (A_{ml} / T) \exp(B_{ml} / T) \quad (7.17)$$

donde  $A_{ml}$  y  $B_{ml}$  son constantes de ajuste cuyos valores se reportan en la tabla 7.4 para los gases formadores de hidratos de estructura I y II. En este rango de temperaturas la desviación máxima entre las ecuaciones 7.7 y 7.17 es de 0.2% o menor para cada gas. En el modelo se utilizó la ecuación 7.17 debido a su precisión en el rango de temperaturas dado y es en ese rango donde se forman los hidratos en campo.

Gas	Cavidades pequeñas, °K		Cavidades grandes, °K	
	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$
Estructura I				
Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379
Etano	0.0000	0.0000	0.6906	3.6316
Etileno	0.0830	2.3969	0.5448	3.6638
Propano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Propileno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ciclopropano	0.0000	0.0000	0.1449	4.5796
i-Butano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrógeno	3.8087	2.2055	1.8420	2.3013
Oxígeno	17.3629	2.2893	5.7732	1.9354
Dióxido de carbono	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779
Acido sulfhídrico	3.0343	3.7360	1.6740	3.6109
Argón	25.7791	2.2270	7.5413	1.9181
Kriptón	16.8620	2.8405	5.7202	2.4460
Xenón	4.0824	3.6063	2.0657	3.4133
Hexafluoruro de azufre	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 7.4. Parámetros para calcular la constante de Langmuir entre 260° y 300°K<sup>26</sup>

Continuación tabla 7.4

Gas	Cavidades pequeñas, °K		Cavidades grandes, °K	
	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$
Estructura II				
Metano	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
Etano	0.0000	0.0000	4.0818	3.0384
Etileno	0.0641	2.0425	3.4940	3.1071
Propano	0.0000	0.0000	1.2353	4.4061
Propileno	0.0000	0.0000	2.0174	4.0057
Ciclopropano	0.0000	0.0000	1.3136	4.6534
i-Butano	0.0000	0.0000	1.5730	4.4530
Nitrógeno	3.0284	2.1750	7.5149	1.8606
Oxígeno	14.4306	2.3826	15.3820	1.5187
Dióxido de carbono	0.9091	2.6954	4.8262	2.5718
Acido sulfhídrico	2.3758	3.7506	7.3631	2.8541
Argón	21.8923	2.3151	186.6043	1.5387
Kriptón	13.9926	2.9478	154.7221	1.9492
Xenón	3.2288	3.6467	8.3580	2.7090
Hexafloruro de azufre	0.0000	0.0000	1.4122	4.5653

Tabla 7.4. Parámetros para calcular la constante de Langmuir entre 260° y 300°K<sup>26</sup>

### 7.2.1 Ecuación de estado.

Los coeficientes de fugacidad para los gases se calculan con la ecuación de estado de Peng-Robinson\*.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (7.18)$$

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \frac{2 \sum_{j=1}^c y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \quad (7.19)$$

$$Z^3 - [1 - (u-1)B]Z^2 + (A - uB - uB^2 + wB^2)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (7.20)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= 1 - (u-1)B \\ \beta &= A - uB - uB^2 + wB^2 \\ \gamma &= AB + wB^2 + wB^3 \\ C &= 3\beta - \alpha^2 \\ D &= -\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma \\ Q &= C^3 + D^2 \end{aligned} \right\} \quad (7.21)$$

Si  $Q \leq 0$  se tienen dos fases y calculamos

$$\theta = \arccos\left(-D\sqrt{-C^3}\right) \quad (7.22)$$

para el líquido

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120\right) \right] \quad (7.23)$$

para el vapor

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right] \quad (7.24)$$

En el caso de que  $Z$  del líquido sea menor que  $B$ , entonces se tiene que realizar el cálculo como si fuera vapor.

Si  $Q > 0$  tenemos una sola fase y  $Z$  se calcula con la siguiente ecuación

---

\* Las ecuaciones fueron tomados de las notas del curso "Equilibrio Físico" (ver referencia 6).

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + (-D + \sqrt{Q})^{\frac{1}{3}} + (-D - \sqrt{Q})^{\frac{1}{3}} \right] \quad (7.25)$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})$$

$$b_i = \Omega_b RT_{Ci} / P_{Ci}$$

$$a_i = \Omega_a \frac{(RT_{Ci})^2}{P_{Ci}} \alpha_i$$

(7.26)

para  $T \leq T_{Ci}$

$$\alpha_i = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T/T_{Ci}} \right) - q_i \left( 1 - T/T_{Ci} \right) \left( 0.7 - T/T_{Ci} \right) \right]^2 \quad (7.27)$$

para  $T > T_{Ci}$

$$\alpha_i = \exp \left\{ \frac{2(C_i - 1)}{C_i} \left[ 1 - (T/T_{Ci})^{C_i} \right] \right\} \quad (7.28)$$

$$C_i = 1 + 0.5m_i + 0.3q_i \quad (7.29)$$

$$m_i = r_1 + r_2 \omega_i + r_3 \omega_i^2 + r_4 \omega_i^3 \quad (7.30)$$

Los siguientes valores varían de acuerdo a la ecuación de estado que se esté usando, así para Peng-Robinson se tiene

$$\begin{aligned}
 u &= 2 \\
 w &= -1 \\
 \Omega_a &= 0.457235530 \\
 \Omega_b &= 0.077796074 \\
 r_1 &= 0.378893 \\
 r_2 &= 1.4897153 \\
 r_3 &= -0.17131848 \\
 r_4 &= 0.0196554
 \end{aligned}$$

$$A_i = \frac{a_i P}{(RT)^2} = \Omega_a \left( \frac{P}{P_{Ci}} \right) \left( \frac{T_{Ci}}{T} \right)^2 \alpha_i \quad (7.31)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} = \Omega_b \left( \frac{P}{P_{Ci}} \right) \left( \frac{T_{Ci}}{T} \right) \quad (7.32)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{ij} \quad (7.33)$$

$$A_{ij} = \frac{a_{ij} P}{(RT)^2} = \sqrt{A_i A_j} (1 - K_{ij}) \quad (7.34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \sum_i x_i B_i \quad (7.35)$$

Se tomaron de la literatura las propiedades de cada componente: la temperatura y presión críticas  $T_{Ci}$  y  $P_{Ci}$ , factor acéntrico  $\omega_i$ , parámetro de Matías  $q_i$  y parámetro de interacción binaria  $K_{ij}$ .

Las solubilidades del gas en agua son calculadas usando la ecuación 7.36 y utilizando las constantes dadas en la tabla 7.5 para la ecuación 7.37.

Gas	A	B	$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> / mol)
Metano	15.826277	-1559.0631	32
Etano	18.400368	-2410.4807	32
Propano	20.958631	-3109.3918	32
n-Butano	22.150557	-3407.2181	32
i-Butano	20.108263	-2739.7313	32
Etileno	18.057885	-2627.6108	60
Ciclopropano	---	---	32
Nitrógeno	17.934347	-1933.3810	32
Oxígeno	17.160634	-1914.1440	32
Acido Sulfhídrico	15.103508	-2603.9795	32
Dióxido de carbono	14.283146	-2050.3269	32

Tabla 7.5. Constantes usadas para calcular solubilidades de gas en agua  
(H en atm. y T en °K)<sup>13</sup>

$$X_g = \frac{f_g}{H \exp\left(\frac{P\bar{V}}{RT}\right)} \quad (7.36)$$

de donde

$$H = \exp(A + B/T) \quad (7.37)$$

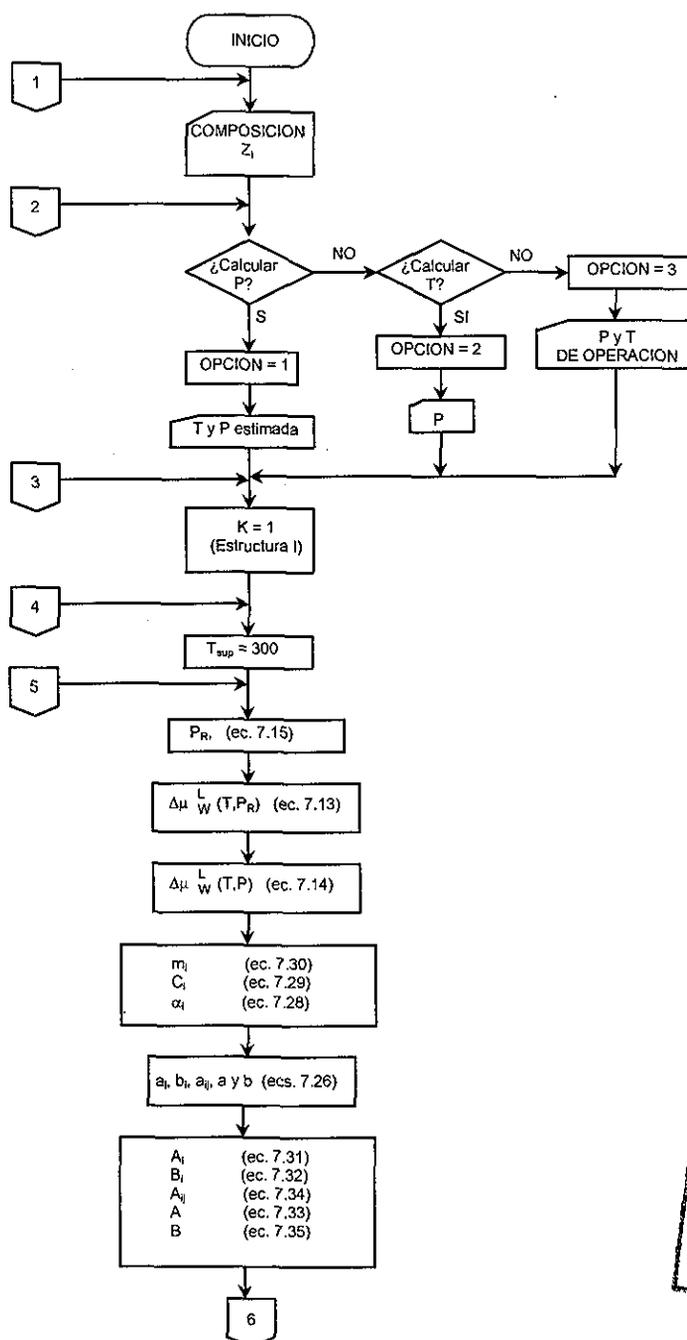
donde  $X_g$  es la fracción mol del gas en la fase líquida rica en agua,  $f_g$  es la fugacidad de la fase gas calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson,  $H$  es la constante de Henry para el gas,  $P$  es la presión,  $\bar{V}$  es el volumen molar parcial del gas,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura bajo consideración, y  $A$  y  $B$  son las constantes de ajuste. Finalmente se sabe que

$$X_w = 1 - X_g$$

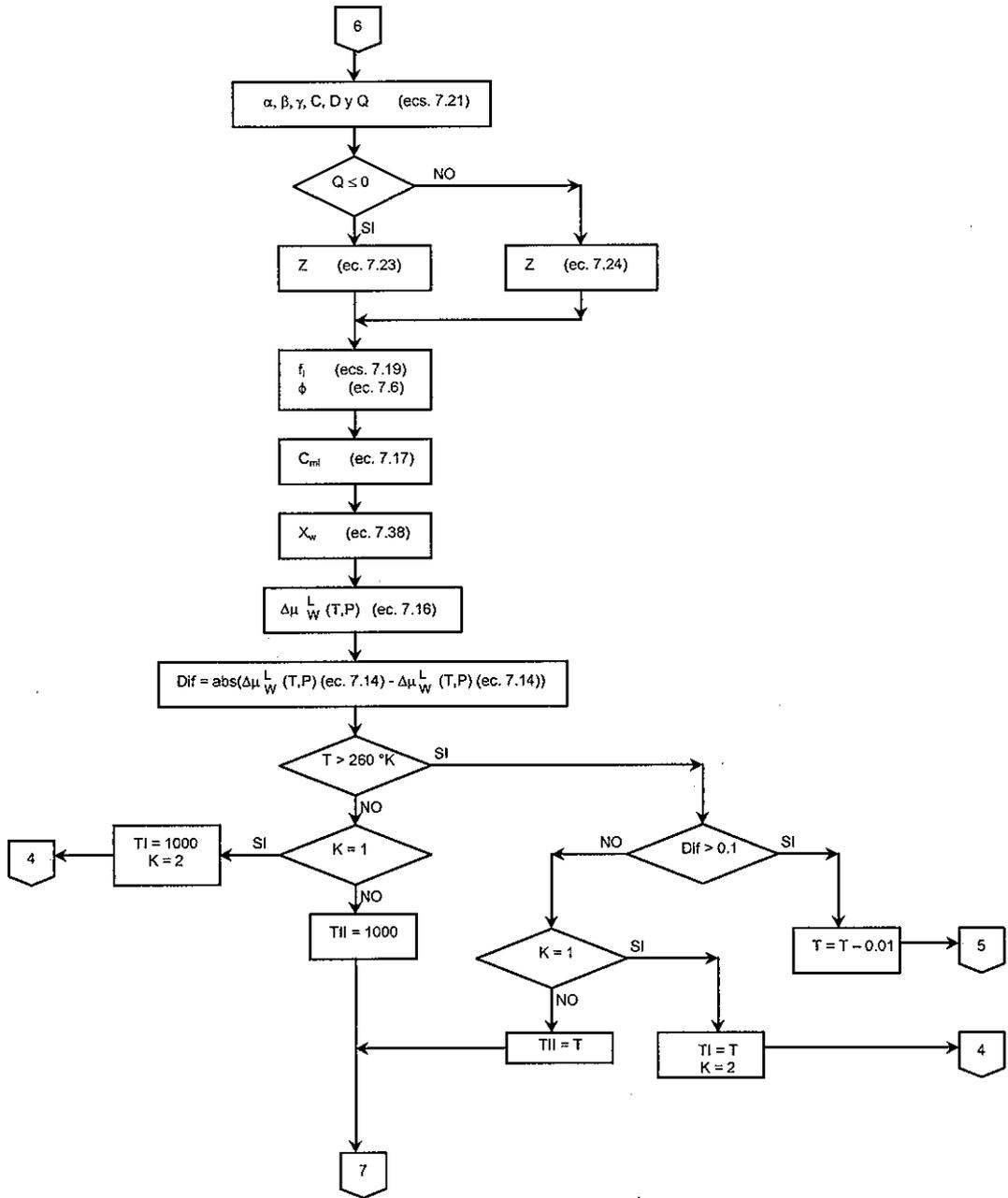
(7.38)

### 7.3 Diagrama de flujo

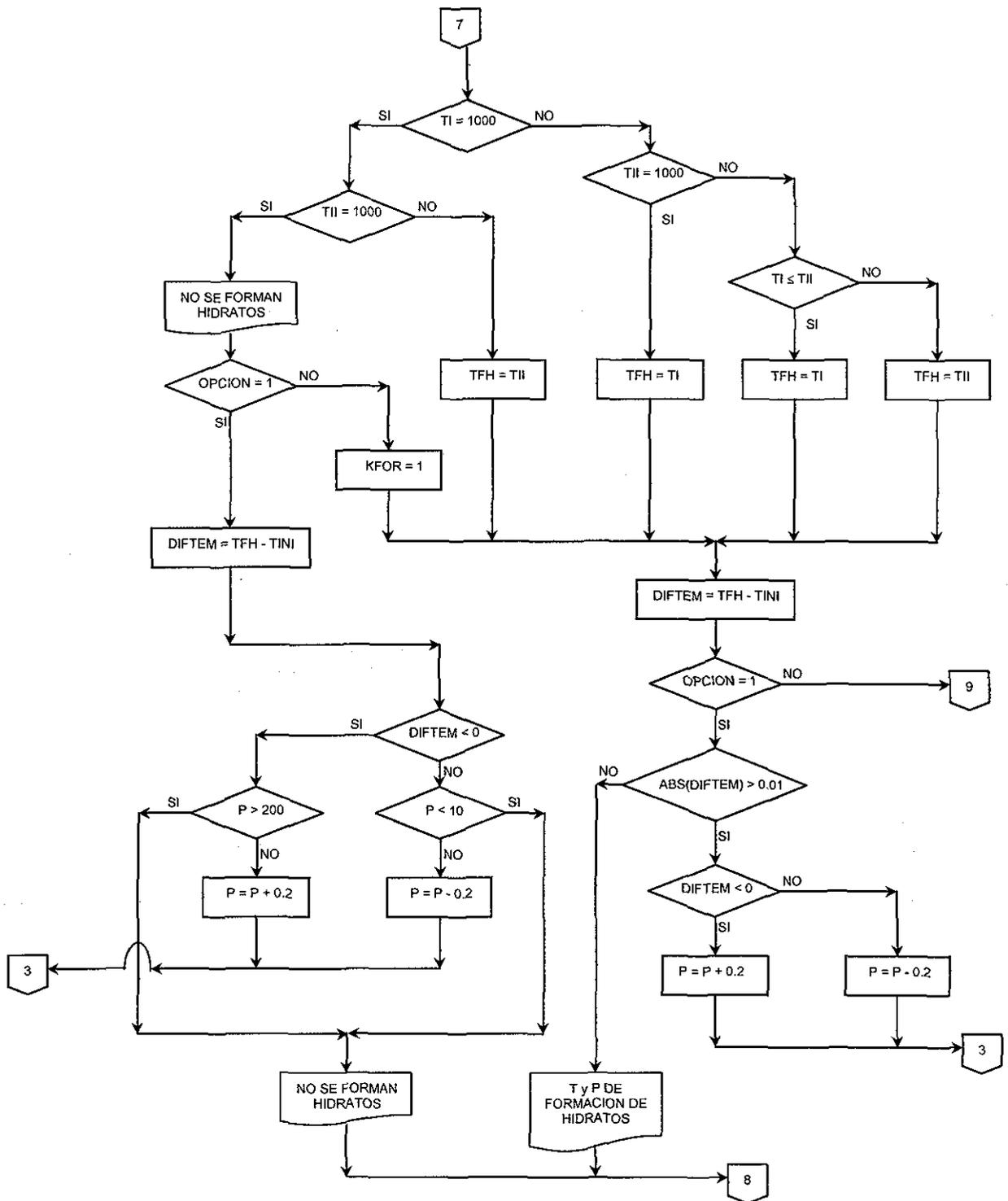
A continuación se da el diagrama de flujo del modelo termodinámico integrado en este trabajo para el cálculo de las condiciones de formación de hidratos de gas natural.



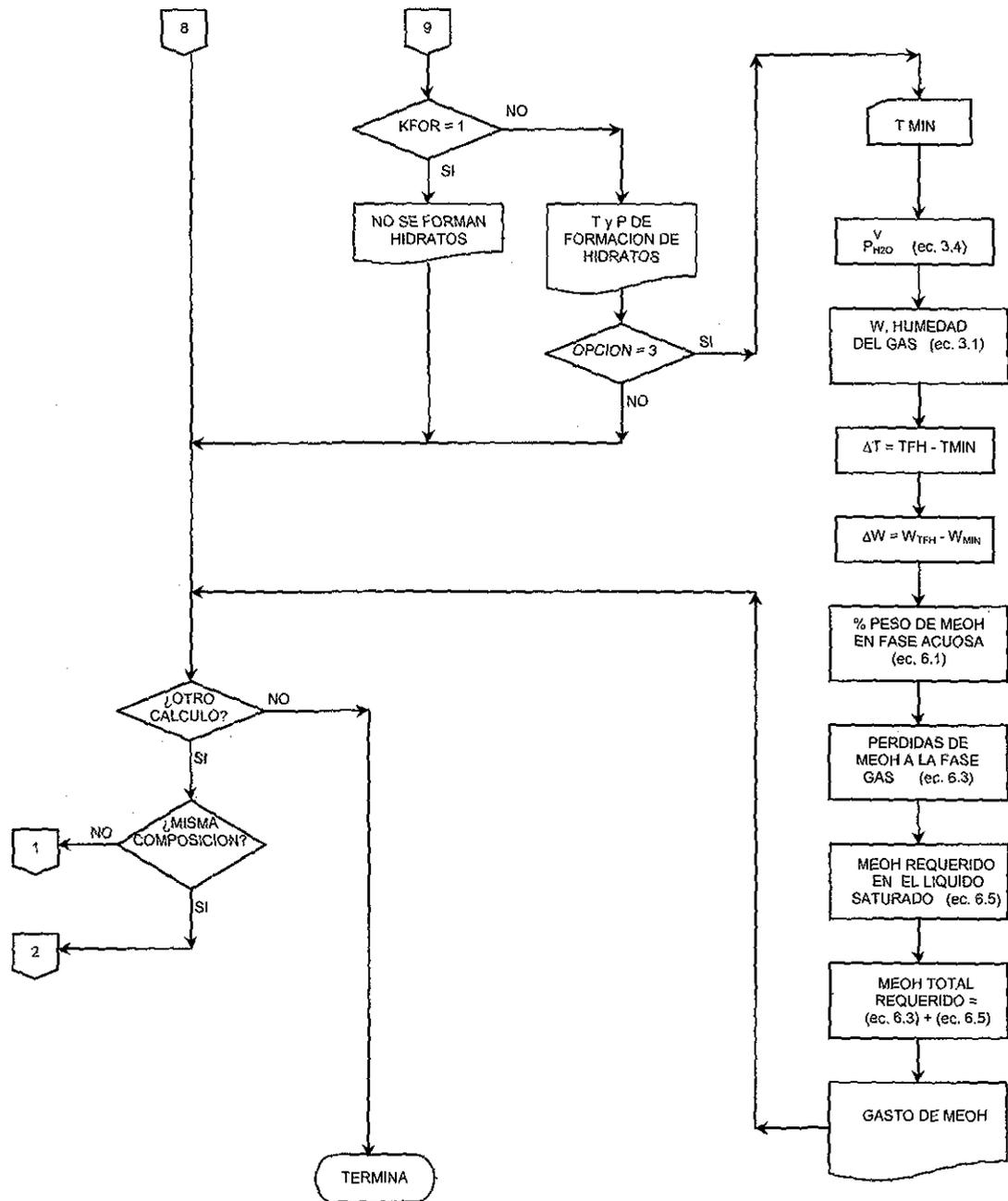
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

---

---

**RESULTADOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO**

---

---

En la tabla 8.1 se muestran la composición de tres mezclas típicas de gas natural, mismas que se tomaron para llevar a cabo la validación del modelo.

Componente	Mezcla de gas		
	1	2	3
Metano	73.189	69.249	66.990
Etano	14.478	13.428	12.282
Propano	7.507	13.280	17.479
n-Butano	2.504	2.023	1.414
n-Pentano	0.536	0.357	0.212
n-Hexano	0.075	0.039	0.021
Nitrógeno	1.711	1.624	1.602
Total	100.000	100.000	100.000

Tabla 8.1. Composición en fracción mol de tres mezclas de gas natural<sup>26</sup>

En la tabla 8.2 se dan las condiciones de formación de hidratos de las mezclas de gas natural de la tabla 8.1 y los resultados de este trabajo.

	Experimental (°C)	Este trabajo (°C)
Gas 1	15.6	16.22
Gas 2	16.7	15.97
Gas 3	16.7	15.71

Tabla 8.2. Temperatura de formación de hidratos (Presión = 42.9 Kg/cm<sup>2</sup> abs.)<sup>26</sup>

Comparando los resultados experimentales y los calculados de la tabla 8.2 para los gases 1, 2 y 3 se tienen las desviaciones en la temperatura de formación de hidratos de 3.97, -4.37 y -5.93% respectivamente. Con lo anterior podemos observar que el modelo puede ser usado con seguridad para determinación de condiciones de formación de hidratos en mezclas de gas natural.

Utilizando el modelo se obtuvieron condiciones de formación de hidratos para tres gases con densidades relativas de 0.6, 0.7 y 0.75, con un contenido de nitrógeno del 2% mol, para un rango de presiones de 21 a 210 kg/cm<sup>2</sup>. En la Fig. 8.1 se puede ver el comportamiento similar en las condiciones de formación de hidratos para los gases mencionados. Para validar esta grafica sólo se tienen los valores reportados en la tabla 8.2, que de acuerdo con los resultados del modelo, el porcentaje de error es aceptable, por lo que se puede utilizar el gráfico con buena aproximación.

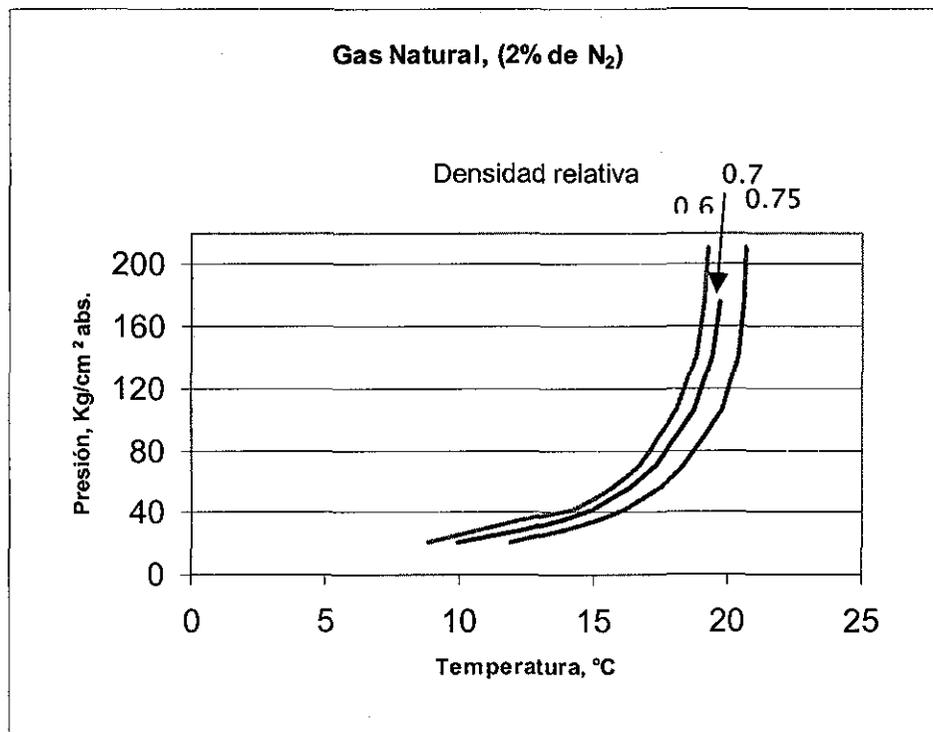


Fig. 8.1. Condiciones de formación de hidratos para mezclas de gas natural con densidad relativa de 0.6, 0.7 y 0.75.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 8.3 se dan las composiciones de los gases tomados para elaborar la gráfica de la Fig. 8.1.

Componente	Densidad relativa		
	0.6	0.7	0.75
Metano	0.91213	0.83787	0.72974
Etano	0.04743	0.06578	0.14435
Propano	0.00851	0.03774	0.07485
n-Butano	0.00341	0.02265	0.02497
i-Butano	0.00341	0.00755	0.00000
n-Pentano	0.00122	0.00000	0.00534
i-Pentano	0.00122	0.00000	0.00000
n-Hexano	0.00243	0.00863	0.00075
Nitrogeno	0.02025	0.01979	0.02000
Dióxido de Carbono	0.00000	0.00000	0.00000
Acido Sulfhídrico	0.00000	0.00000	0.00000

Tabla 8.3. Composición en fracción mol de mezclas de gas natural con 2% mol de N<sub>2</sub>.

En el gas natural que proviene de yacimientos con inyección de nitrógeno se incrementa la concentración de éste a medida que pasa el tiempo. Debido a que el nitrógeno forma hidratos, las condiciones de su formación se ven alteradas con la concentración del mismo en el gas natural.

Para elaborar las curvas de las Figs. 8.2 y 8.3 se tomó de base las composiciones de los gases de la tabla 8.3, y como se puede observar en las tablas 8.4 y 8.5, se modifica la densidad relativa de los gases al aumentar la concentración de nitrógeno a 5 y 10% mol. Como se vio en el capítulo 4, el nitrógeno es una impureza que contienen los hidrocarburos producidos, que al aumentar su concentración, la envolvente de fases cambia. En las mezclas de gas natural (composiciones reportadas en la tablas 8.3, 8.4 y 8.5), para concentraciones de 2, 5 y 10% mol de N<sub>2</sub>, no es muy notable el cambio en la temperatura de formación de hidratos aunque sí disminuye conforme aumenta la concentración de nitrógeno. La temperatura disminuye en 2.3% cuando la concentración de nitrógeno cambia de 2 a 10% mol para una presión de 42.9 kg/cm<sup>2</sup> abs. (ver tabla 8.6).

Componente	Densidad relativa		
	0.62	0.7	0.76
Metano	0.88443	0.81205	0.70741
Etano	0.04599	0.06375	0.13993
Propano	0.00825	0.03658	0.07256
n-Butano	0.00330	0.02195	0.02420
i-Butano	0.00330	0.00732	0.00000
n-Pentano	0.00118	0.00000	0.00518
i-Pentano	0.00118	0.00000	0.00000
n-Hexano	0.00236	0.00836	0.00072
Nitrogeno	0.05000	0.05000	0.05000
Dióxido de Carbono	0.00000	0.00000	0.00000
Acido Sulfhídrico	0.00000	0.00000	0.00000

Tabla 8.4. Composición en fracción mol de mezclas de gas natural con 5% mol de N<sub>2</sub>.

Componente	Densidad relativa		
	0.64	0.72	0.77
Metano	0.83789	0.76931	0.67017
Etano	0.04357	0.06040	0.13256
Propano	0.00782	0.03465	0.06874
n-Butano	0.00313	0.02079	0.02293
i-Butano	0.00313	0.00693	0.00000
n-Pentano	0.00112	0.00000	0.00491
i-Pentano	0.00112	0.00000	0.00000
n-Hexano	0.00223	0.00792	0.00069
Nitrogeno	0.10000	0.10000	0.10000
Dióxido de Carbono	0.00000	0.00000	0.00000
Acido Sulfhídrico	0.00000	0.00000	0.00000

Tabla 8.5. Composición en fracción mol de mezclas de gas natural con 10% mol de N<sub>2</sub>.

Densidad relativa	Nitrógeno (% mol)	Temperatura (°C)
0.60	2	14.20
0.62	5	14.02
0.64	10	13.44

Tabla 8.6. Temperatura de formación de hidratos (P=42.9 kg/cm<sup>2</sup> abs.) para las mezclas de gas natural reportadas en las tablas 8.3, 8.4 y 8.5.

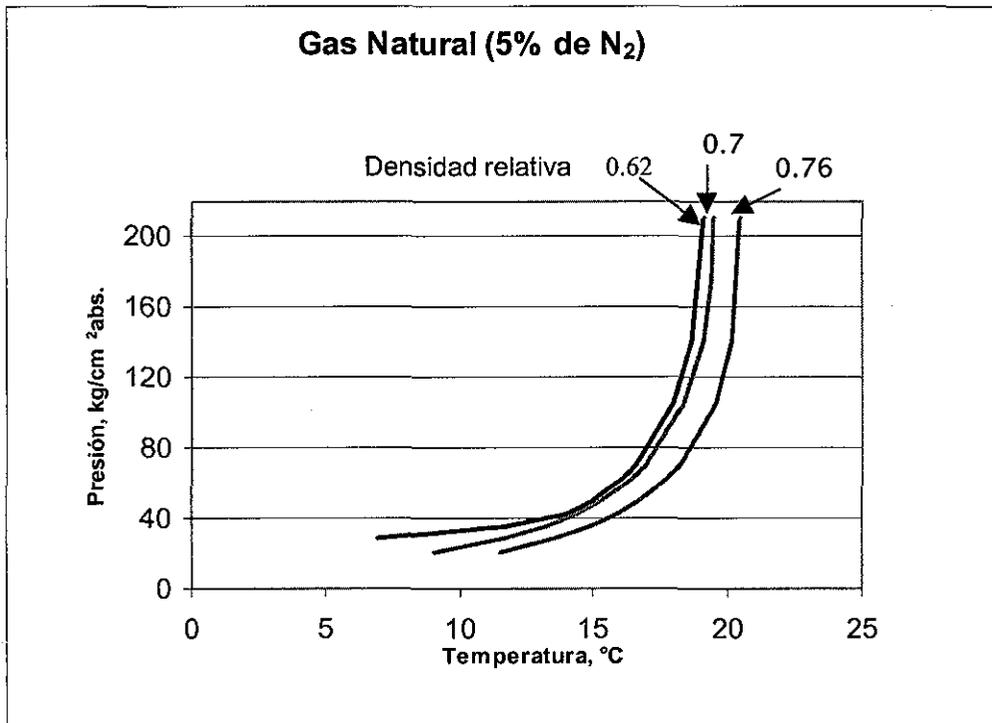


Fig. 8.2. Condiciones de formación de hidratos para mezclas de gas natural con densidades relativas de 0.62, 0.7 y 0.76

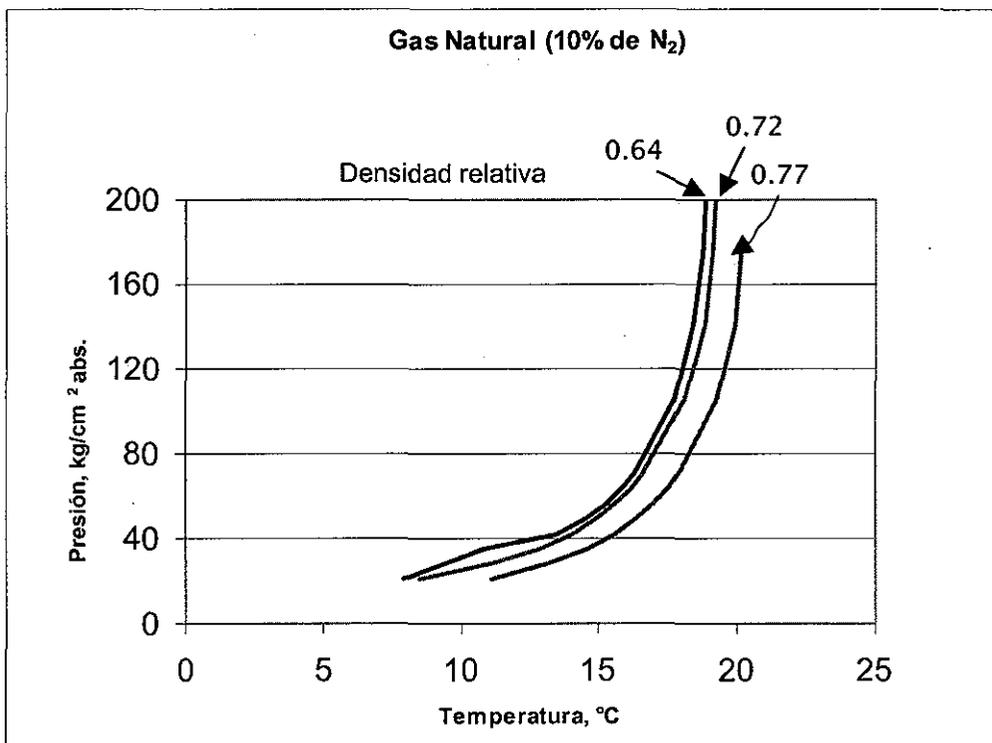


Fig. 8.3. Condiciones de formación de hidratos para mezclas de gas natural con densidades relativas de 0.64, 0.72 y 0.77

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Utilizando el modelo propuesto, se determinó la temperatura de formación de hidratos a una presión de 42.9 Kg/cm<sup>2</sup> abs., para una mezcla de gas natural, a la cual se modificó la concentración de nitrógeno desde 2 hasta 20% mol (tabla 8.7).

En la gráfica de la Fig. 8.4 se puede observar que la temperatura de formación de hidratos disminuye con la concentración de nitrógeno.

Componente	% mol de Nitrógeno									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Metano	72.974	71.485	69.995	68.506	67.017	65.528	64.039	62.549	61.060	59.570
Etano	14.435	14.141	13.846	13.552	13.257	12.962	12.668	12.373	12.079	11.784
Propano	7.485	7.332	7.179	7.027	6.874	6.721	6.568	6.416	6.263	6.110
n-Butano	2.497	2.446	2.395	2.344	2.293	2.242	2.191	2.140	2.089	2.038
i-Butano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-Pentano	0.534	0.524	0.513	0.502	0.491	0.480	0.469	0.458	0.447	0.436
i-Pentano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-Hexano	0.075	0.073	0.072	0.070	0.069	0.067	0.066	0.064	0.063	0.061
Nitrogeno	2.000	4.000	6.000	8.000	10.000	12.000	14.000	16.000	18.000	20.000
Dióxido de Carbono	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Acido Sulfhidrico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 8.7. Composición en % mol de una mezcla de gas natural, variando la concentración de nitrógeno desde 2 hasta 20% mol.

Para elaborar la tabla 8.7 se tomó como base la composición de la mezcla del gas 1 de la tabla 8.1.

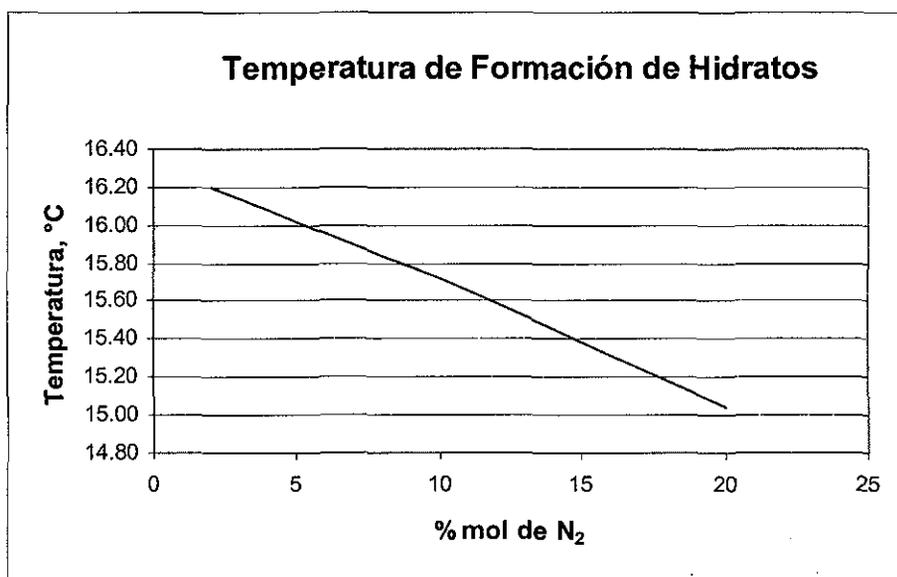


Fig. 8.4 Temperatura de formación de hidratos de una mezcla de gas natural cuando la concentración de nitrógeno varía desde 2 hasta 20% mol.

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

---

Se integró un modelo matemático para predecir condiciones de formación de hidratos para mezclas de gas natural con el método de la ecuación de estado y determinar el gasto de aditivo (metanol) requerido para inhibir la formación de hidratos. El método está basado en la teoría de van der Waals y Platteeuw y datos gas-hidrato experimentales tomados de la literatura.

Se validó el modelo con datos experimentales de tres mezclas de gas natural a una presión de  $42.9 \text{ kg/cm}^2$  abs. Las desviaciones de las temperaturas de formación de hidratos calculadas, con respecto a los datos experimentales para las tres mezclas de gas fueron 3.97, -4.37 y -5.93%. Por los resultados, el modelo se puede usar para predecir condiciones de formación de hidratos de gases con alto porcentaje de nitrógeno, con un grado de confiabilidad aceptable.

La inyección de nitrógeno en los yacimientos, y por lo tanto el incremento en el contenido del mismo en la corriente de gas producido, reduce la temperatura de formación de hidratos.

Es recomendable realizar pruebas en laboratorio de medición de condiciones de formación de hidratos para mezclas con diferentes porcentajes de nitrógeno y un amplio rango de presiones y temperaturas, para establecer ajustes y mejorar el modelo propuesto.

Se recomienda utilizar el modelo propuesto para predecir las condiciones de formación de hidratos, y con esto disminuir los gastos tan fuertes en la compra o renta de simuladores comerciales.

## **ANEXO**

Código del modelo elaborado en el lenguaje de programación Fortran.

C PROGRAMA PARA PREDECIR CONDICIONES  
C DE FORMACION DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

REAL A,ACH,ACERO,AI(20),AIJ(20,20),  
\*ALFA(20),ALFAZ,AM(20,20),AMI(20),AREF,AS(10),  
\*B,BCH,BETAZ,BI(20),BM(20,20),BMI(20),BREF,BS(10),  
\*C(20),CM(20,20),COEF(10),CREF,CZ,DH,DMU,DMU11,DZ,DV,DVF,  
\*F1,F2,F3,FI(20),FUGA(20),GAMAZ,H(10),KIJ(20,20),  
\*M(20),OMEGA(20),OMEGAA,OMEGAB,P,PC(20),PR1,PR(20),Q(20),QZ,  
\*R,R1,R2,R3,R4,ROCERO,SUMAF,SUMAB,SUMAY,SUMAY1,SUMAL,SUMA2,  
\*SUMAX,TCERO,TETAZ,  
\*T,TC(20),TR(20),U,VMS(10),VM(5),W,WINT(20),ZC(20)

REAL Z,ZL,TFH,TINI,DIFTEM,TSIS,TMIN,TMI,RELA,RELA1,RELA2,  
\*BAGUA,AAGUA,AGUA,TAGUA,PVAPOR,ANTA,ANTB,ANTC,ANTT,PCE,TCE,  
\*CONGAS,LIQSAT,SMEOH

DOUBLE PRECISION XG(10),XW,Y(20),XINT,TINT(20),  
\*INT1,INTI1,INTI2

INTEGER I,J,K,IOPCION,KFOR,ICAL,ICAL2,CONTADOR,KR2

```
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,""===== "  
PRINT *,""===== "  
PRINT *,"" == UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO == "  
PRINT *,"" == FACULTAD DE INGENIERIA == "  
PRINT *,"" == UNIDAD DE POSGRADO == "  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" == CALCULO DE CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS == "  
PRINT *,"" == DE GAS NATURAL == "  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" == ING. JESUS RUBIO CORONEL == "  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" == PROFR. M. en I. NOEL E. SANTAMARIA GUEVARA == "  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" ==  
PRINT *,"" ===== "  
PRINT *,"" ===== "  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PAUSE  
CALL SYSTEM("CLS")  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,""  
PRINT *,"" SI SE REQUIERE DETERMINAR LA PRESION DE FORMACION"  
PRINT *,""  
PRINT *,"" DE HIDRATOS, SE SUGIERE DETERMINAR PRIMERO,"  
PRINT *,""  
PRINT *,"" LA TEMPERATURA DE FORMACION DE HIDRATOS (OPCION 2)"  
PRINT *,""  
PRINT *,"" PARA UNA PRESION DE OPERACION ESPERADA, MISMA QUE"  
PRINT *,""  
PRINT *,"" DEBE TOMARSE COMO BASE PARA UNA TEMPERATURA A LA"  
PRINT *,""  
PRINT *,"" QUE SE ESPERA FORMACION DE HIDRATOS"
```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

```

PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, " PARA CANCELAR LOS CALCULOS PRESIONAR Ctrl + C"
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PAUSE
1 CALL SYSTEM("CLS")
101 CALL SYSTEM("CLS")
100 FORMAT (3X,"TEMPERATURA=",2X,F6.2,1X,"oC")
102 FORMAT (3X,"PRESION=",2X,F6.2,1X,"Kg/cm2 abs")
103 FORMAT (7X,F6.2,1X,"Galones/MMpc")
PRINT *, ""
PRINT *, " ¿COMPOSICION GLOBAL, FRACCION MOL?"
PRINT *, ""
C SE LEE LA COMPOSICION EN FRACCION MOL
DO I=1,11

IF (I.EQ.1) THEN
PRINT *, "METANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.2) THEN
PRINT *, "ETANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.3) THEN
PRINT *, "PROPANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.4) THEN
PRINT *, "N-BUTANO ?"
GOTO 3
ELSE
IF (I.EQ.5) THEN
PRINT *, "i-BUTANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.6) THEN
PRINT *, "N-PENTANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.7) THEN
PRINT *, "i-PENTANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.8) THEN
PRINT *, "N-HEXANO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.9) THEN
PRINT *, "NITROGENO ?"
GOTO 3
ELSE

IF (I.EQ.10) THEN

```

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



```

PRINT *, ""
PRINT *, " TEMPERATURA, °C ?"
READ *, TSIS
GOTO 30
7 CALL SYSTEM("CLS")
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, " CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS"
PRINT *, ""
PRINT *, ""
WRITE (6,100) TFH
PRINT *, ""
WRITE (6,102) P*1.033
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, " DAME LA TEMPERATURA MINIMA ESPERADA, °C ?"
PRINT *, " (MENOR A LA DE FORMACION DE HIDRATOS)"
PRINT *, ""
PRINT *, ""
READ *, TMIN
TAGUA=TSIS*1.8+32.0 !°F
ANTT=TSIS+273.15
ANTA=18.3036
ANTB=3816.44
ANTC=-46.13
TCE=60 !°F CONDICIONES
PCE=14.7 !psia ESTANDAR
DO I=1,2
BAGUA=10.0**(-3083.87/(TAGUA+459.67)+6.69449)
PVAPOR=(EXP(ANTA-ANTB/(ANTT+ANTC)))*14.7/760 !psia
AAGUA=PVAPOR*1800000.0*PCE/(10.73*(459.67+TCE))
AGUA=AAGUA/(P*14.7)+BAGUA
IF (I.EQ.1) THEN
W1=AGUA
TAGUA=TMIN*1.8+32 !°F
ANTT=TMIN+273.15 !°K
ELSE
W2=AGUA
ENDIF
ENDDO
DELTAT=(TFH-TMIN)*1.8 !°F
DELTAW=W1-W2
! % EN PESO DE METANOL
MEOH1=DELTAT*32.0*100.0/(DELTAT*32.0+2335.0)
TMI=TMIN*1.8+32.0
IF (TMI.EQ.65.0) GOTO 8
IF (TMI.LT.65.0.AND.TMI.GT.60.0) GOTO 9
IF (TMI.EQ.60.0) GOTO 11
IF (TMI.LT.60.0.AND.TMI.GT.55.0) GOTO 12
IF (TMI.EQ.55.0) GOTO 13
IF (TMI.LT.55.0.AND.TMI.GT.50.0) GOTO 14
IF (TMI.EQ.50.0) GOTO 15
IF (TMI.LT.50.0.AND.TMI.GT.45.0) GOTO 16
IF (TMI.EQ.45.0) GOTO 17
IF (TMI.LT.45.0.AND.TMI.GT.40.0) GOTO 18
IF (TMI.EQ.40.0) GOTO 19
IF (TMI.LT.40.0.AND.TMI.GT.35.0) GOTO 21
IF (TMI.EQ.35.0) GOTO 22
IF (TMI.LT.35.0.AND.TMI.GT.30.0) GOTO 23
IF (TMI.EQ.30.0) GOTO 24
IF (TMI.LT.30.0.AND.TMI.GT.25.0) GOTO 25
RELA=(P*14.7/433.3879253)**(-1.0/1.329134127)
GOTO 31

```

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

```

8   RELA=(P*14.7/111271.8309)**(-1.0/7.995074614)
   GOTO 31
9   RELA1=(P*14.7/19946.12807)**(-1.0/5.329459509)
   RELA2=(P*14.7/111271.8309)**(-1.0/7.995074614)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(60.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(65.0)-LOG(60.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
11  RELA=(P*14.7/19946.12807)**(-1.0/5.326459509)
   GOTO 31
12  RELA1=(P*14.7/6705.729334)**(-1.0/3.793190654)
   RELA2=(P*14.7/19946.12807)**(-1.0/5.329459509)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(55.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(60.0)-LOG(55.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
13  RELA=(P*14.7/6705.729334)**(-1.0/3.793190654)
   GOTO 31
14  RELA1=(P*14.7/3348.663896)**(-1.0/3.177343608)
   RELA2=(P*14.7/6705.729334)**(-1.0/3.793190654)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(50.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(55.0)-LOG(50.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
15  RELA=(P*14.7/3348.663896)**(-1.0/3.177343608)
   GOTO 31
16  RELA1=(P*14.7/1882.722765)**(-1.0/2.639288458)
   RELA2=(P*14.7/3348.663896)**(-1.0/3.177343608)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(45.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(50.0)-LOG(45.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
17  RELA=(P*14.7/1882.722765)**(-1.0/2.639288458)
   GOTO 31
18  RELA1=(P*14.7/1128.545363)**(-1.0/2.019139266)
   RELA2=(P*14.7/1882.722765)**(-1.0/2.639288458)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(40.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(45.0)-LOG(40.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
19  RELA=(P*14.7/1128.545363)**(-1.0/2.019139266)
   GOTO 31
21  RELA1=(P*14.7/735.5662489)**(-1.0/1.576052544)
   RELA2=(P*14.7/1128.545363)**(-1.0/2.019139266)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(35.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(40.0)-LOG(35.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
22  RELA=(P*14.7/735.5662489)**(-1.0/1.576052544)
   GOTO 31
23  RELA1=(P*14.7/553.2585716)**(-1.0/1.417651488)
   RELA2=(P*14.7/735.5662489)**(-1.0/1.576052544)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(30.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(35.0)-LOG(30.0))+LOG(RELA1))
   GOTO 31
24  RELA=(P*14.7/553.2585716)**(-1.0/1.417651488)
   GOTO 31
25  RELA1=(P*14.7/433.3879253)**(-1.0/1.329134127)
   RELA2=(P*14.7/553.2585716)**(-1.0/1.417651488)
   RELA=EXP((LOG(TMI)-LOG(25.0))*(LOG(RELA2)-LOG(RELA1)))/
   *(LOG(30.0)-LOG(25.0))+LOG(RELA1))
31  CONGAS=MEOH1*RELA           !LB/MMPC
   LIQSAT=(DELTAW*MEOH1)/(100.0-MEOH1) !LB/MMPC
   SMEOH=(CONGAS+LIQSAT)/6.56 !GAL/MMPC
   PRINT *, ""
   PRINT *, ""
   PRINT *, "GASTO DE METANOL, GAL/MMPC"
   PRINT *, ""
   WRITE (6,103) SMEOH

```

```

GOTO 60
C *****
C *****
10 PRINT *, ""
PRINT *, " DAME LA TEMPERATURA, °C".
READ *, TINI
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, " PRESION DE OPERACION ESTIMADA, Kg/CM2 ABS?"
READ *, P
C P=45.0
GOTO 30
20 PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, ""
PRINT *, " PRESION EN Kg/cm2 abs?"
READ (*, *) P
P=P/1.033
C PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES Tc(°R), P(psia)
30 TC(1)=343.1 ; PC(1)=667.2 ; OMEGA(1)=0.008 ! METANO
TC(2)=549.7 ; PC(2)=707.8 ; OMEGA(2)=0.098 ! ETANO
TC(3)=665.4 ; PC(3)=616.4 ; OMEGA(3)=0.152 ! PROPANO
TC(4)=765.4 ; PC(4)=551.1 ; OMEGA(4)=0.193 ! N-BUTANO
TC(5)=734.6 ; PC(5)=529.4 ; OMEGA(5)=0.176 ! i-BUTANO
TC(6)=845.3 ; PC(6)=488.8 ; OMEGA(6)=0.251 ! N-PENTANO
TC(7)=828.7 ; PC(7)=490.2 ; OMEGA(7)=0.227 ! i-PENTANO
TC(8)=913.3 ; PC(8)=430.8 ; OMEGA(8)=0.296 ! N-HEXANO
TC(9)=227.2 ; PC(9)=491.7 ; OMEGA(9)=0.040 ! NITROGENO
TC(10)=547.6 ; PC(10)=1070.4 ; OMEGA(10)=0.225 ! CO2
TC(11)=671.8 ; PC(11)=1296.6 ; OMEGA(11)=0.100 ! H2S
TC(12)=1165.1 ; PC(12)=3198.1 ; OMEGA(12)=0.344 ! AGUA

! Q de Matías
Q(1)=0.00857 ! METANO
Q(2)=-0.01181 ! ETANO
Q(3)=-0.00658 ! PROPANO
Q(4)=-0.01668 ! N-BUTANO
Q(5)=0.0 ! i-BUTANO
Q(6)=0.0 ! N-PENTANO
Q(7)=0.0 ! i-PENTANO
Q(8)=-0.01157 ! N-HEXANO
Q(9)=-0.01996 ! NITROGENO
Q(10)=-0.04285 ! CO2
Q(11)=-0.0316 ! H2S
Q(12)=0.06635 ! AGUA

C PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA DONDE K(I,J)=K(J,I)

KIJ(1,1)=0.0 ; KIJ(1,2)=-0.0026 ; KIJ(1,3)=0.0330
KIJ(1,4)=0.0133 ; KIJ(1,5)=0.0256 ; KIJ(1,6)=0.0230
KIJ(1,7)=-0.0056 ; KIJ(1,8)=0.0422 ; KIJ(1,9)=0.0311
KIJ(1,10)=0.0919 ; KIJ(1,11)=0.0000 ; KIJ(1,12)=0.0000

KIJ(2,1)=-0.0026 ; KIJ(2,2)=0.0 ; KIJ(2,3)=0.0011
KIJ(2,4)=0.0096 ; KIJ(2,5)=-0.0067 ; KIJ(2,6)=0.0078
KIJ(2,7)=0.0000 ; KIJ(2,8)=-0.01 ; KIJ(2,9)=0.0515
KIJ(2,10)=0.1322 ; KIJ(2,11)=0.0833 ; KIJ(2,12)=0.0000

```

```

KIJ(3,1)=0.033 ; KIJ(3,2)=0.0011 ; KIJ(3,3)=0.0
KIJ(3,4)=0.0033 ; KIJ(3,5)=-0.0078 ; KIJ(3,6)=0.0267
KIJ(3,7)=0.0111 ; KIJ(3,8)=0.0007 ; KIJ(3,9)=0.0852
KIJ(3,10)=0.1241 ; KIJ(3,11)=0.0878 ; KIJ(3,12)=0.0000

KIJ(4,1)=0.0133 ; KIJ(4,2)=0.0096 ; KIJ(4,3)=0.0033
KIJ(4,4)=0.0 ; KIJ(4,5)=-0.0004 ; KIJ(4,6)=0.0174
KIJ(4,7)=0.0000 ; KIJ(4,8)=-0.0056 ; KIJ(4,9)=0.0800
KIJ(4,10)=0.1333 ; KIJ(4,11)=0.0000 ; KIJ(4,12)=0.0000

KIJ(5,1)=0.0256 ; KIJ(5,2)=-0.0067 ; KIJ(5,3)=-0.0078
KIJ(5,4)=-0.0004 ; KIJ(5,5)=0.0 ; KIJ(5,6)=0.0000
KIJ(5,7)=0.0000 ; KIJ(5,8)=0.0000 ; KIJ(5,9)=0.1033
KIJ(5,10)=0.120 ; KIJ(5,11)=0.0474 ; KIJ(5,12)=0.0000

KIJ(6,1)=0.023 ; KIJ(6,2)=0.0078 ; KIJ(6,3)=0.0267
KIJ(6,4)=0.0174 ; KIJ(6,5)=0.0000 ; KIJ(6,6)=0.0
KIJ(6,7)=0.0600 ; KIJ(6,8)=0.0000 ; KIJ(6,9)=0.1000
KIJ(6,10)=0.1222 ; KIJ(6,11)=0.063 ; KIJ(6,12)=0.0000

KIJ(7,1)=-0.0056 ; KIJ(7,2)=0.0000 ; KIJ(7,3)=0.0111
KIJ(7,4)=0.000 ; KIJ(7,5)=0.0000 ; KIJ(7,6)=0.0600
KIJ(7,7)=0.0 ; KIJ(7,8)=0.0000 ; KIJ(7,9)=0.0922
KIJ(7,10)=0.1219 ; KIJ(7,11)=0.0000 ; KIJ(7,12)=0.0000

KIJ(8,1)=0.0422 ; KIJ(8,2)=-0.010 ; KIJ(8,3)=0.0007
KIJ(8,4)=-0.0056 ; KIJ(8,5)=0.0000 ; KIJ(8,6)=0.0000
KIJ(8,7)=0.0000 ; KIJ(8,8)=0.0 ; KIJ(8,9)=0.1496
KIJ(8,10)=0.110 ; KIJ(8,11)=0.0000 ; KIJ(8,12)=0.0000

KIJ(9,1)=0.0311 ; KIJ(9,2)=0.0515 ; KIJ(9,3)=0.0852
KIJ(9,4)=0.080 ; KIJ(9,5)=0.1033 ; KIJ(9,6)=0.10
KIJ(9,7)=0.0922 ; KIJ(9,8)=0.1496 ; KIJ(9,9)=0.0
KIJ(9,10)=-0.017 ; KIJ(9,11)=0.1797 ; KIJ(9,12)=0.0000

KIJ(10,1)=0.0919 ; KIJ(10,2)=0.1322 ; KIJ(10,3)=0.1241
KIJ(10,4)=0.1333 ; KIJ(10,5)=0.1200 ; KIJ(10,6)=0.1222
KIJ(10,7)=0.1219 ; KIJ(10,8)=0.1100 ; KIJ(10,9)=-0.017
KIJ(10,10)=0.0 ; KIJ(10,11)=0.0974 ; KIJ(10,12)=0.0000

KIJ(11,1)=0.0000 ; KIJ(11,2)=0.0833 ; KIJ(11,3)=0.0878
KIJ(11,4)=0.0000 ; KIJ(11,5)=0.0474 ; KIJ(11,6)=0.0630
KIJ(11,7)=0.0000 ; KIJ(11,8)=0.0000 ; KIJ(11,9)=0.1797
KIJ(11,10)=0.0974 ; KIJ(11,11)=0.0 ; KIJ(11,12)=0.0000

KIJ(12,1)=0.0000 ; KIJ(12,2)=0.0000 ; KIJ(12,3)=0.0000
KIJ(12,4)=0.0000 ; KIJ(12,5)=0.0000 ; KIJ(12,6)=0.0000
KIJ(12,7)=0.0000 ; KIJ(12,8)=0.0000 ; KIJ(12,9)=0.0000
KIJ(12,10)=0.0000 ; KIJ(12,11)=0.0000 ; KIJ(12,12)=0.0000

```

C

```

-----
K=1
32 T=300.0
2 IF (K.EQ.1) THEN
  DMU=167.0
  DH=275.0
  DV=4.6
  IF (T.GT.273.15) THEN
    AREF=-1212.2
    BREF=44344.0
    CREF=187.719
  ELSE
    AREF=23.04390

```

```

    BREF=-3357.57
    CREF=-1.85000
  ENDIF
ELSE
  DMU=222.0
  DH=193.0
  DV=5.0
  IF (T.GT.273.15) THEN
    AREF=-1023.14
    BREF=34984.3
    CREF=159.923
  ELSE
    AREF=11.5115
    BREF=4092.37
    CREF=0.316033
  ENDIF
ENDIF
PR1=EXP (AREF+BREF/T+CREF*LOG(T))
DVF=19.63
DHF=1435.94
RGAS=1.987 ! cte de los gases
TCERO=273.15 !oK TEMPERATURA DE REFERENCIA
CONTADOR=CONTADOR+1
IF (CONTADOR.EQ.KR2) THEN
  PRINT *, "CALCULANDO"
  KR2=KR2+5000
ELSE
  IF (CONTADOR.EQ.KR2-2500) THEN
    CALL SYSTEM("CLS")
  ELSE
  ENDIF
ENDIF
C FACTORES PARA INTEGRACION CUADRATICA GAUSSIANA
  TINT(1)=0.148874338981631 ; WINT(1)=0.295524224714753
  TINT(2)=0.433395394129247 ; WINT(2)=0.269266719309996
  TINT(3)=0.679409568299024 ; WINT(3)=0.219086362515982
  TINT(4)=0.865063366688985 ; WINT(4)=0.149451349150581
  TINT(5)=0.973906528517172 ; WINT(5)=0.066671344308688
  TINT(6)=-0.973906528517172 ; WINT(6)=0.066671344308688
  TINT(7)=-0.865063366688985 ; WINT(7)=0.149451349150581
  TINT(8)=-0.679409568299024 ; WINT(8)=0.219086362515982
  TINT(9)=-0.433395394129247 ; WINT(9)=0.269266719309996
  TINT(10)=-0.148874338981631 ; WINT(10)=0.295524224714753
  INTI=0.0
  DO I=1,10
    XINT=((T-TCERO)*TINT(I)+T+TCERO)/2.0
    INTI1=(DV+DVF)/XINT*(-BREF/XINT**2.0+CREF/XINT)
    INTI2=EXP (AREF+BREF/XINT+CREF*LOG(XINT))
    INTI=INTI+WINT(I)*INTI1*INTI2
  END DO

  DMU11=DMU*T/TCERO+(DH+DHF)*(1.0-T/TCERO)+T*INTI

C -----
C CALCULO DE FUGACIDADES
C -----

C CONSTANTES PARA LA ECUACION DE PENG-ROBINSON

U=2.0 ; W=-1.0 ; OMEGAA=0.45723553 ; OMEGAB=0.077796074
R1=0.378893 ; R2=1.4897153 ; R3=-0.17131848 ; R4=0.0196554
ACERO=5.877359948 ; ROCERO=0.2530765866

```

```

R=82.06 !CTE DE LOS GASES CM3*ATM/(mol*oK)

SUMAB=0.0
BCH=0.0

DO I=1,12
  TR(I)=T*1.8/TC(I)
  PR(I)=P*14.7/PC(I)
  M(I)=R1+R2*OMEGA(I)+R3*OMEGA(I)**2.0+R4*OMEGA(I)**3.0
  C(I)=1.0+0.5*M(I)+0.3*Q(I)
  IF (T*1.8.LT.TC(I)) THEN
    ALFA(I)=(1.0+M(I)*(1.0-SQRT(T*1.8/TC(I)))-Q(I)*
* (1.0-T*1.8/TC(I))*(0.7-T*1.8/TC(I))**2.0
  ELSE
    ALFA(I)=EXP(2.0*(C(I)-1.0)/C(I)*(1.0-(T*1.8/TC(I))**C(I)))
  END IF

  BI(I)=OMEGAB*R*TC(I)*14.7/(PC(I)*1.8)
  AI(I)=OMEGAA*(R*TC(I)/1.8)**2.0*ALFA(I)*14.7/PC(I)
  BCH=BCH+ZC(I)*BI(I)
END DO

DO I=1,12
  DO J=1,12
    AIJ(I,J)=SQRT(AI(I)*AI(J))*(1.0-KIJ(I,J))
  END DO
END DO

ACH=0.0

DO I=1,12
  DO J=1,12
    ACH=ACH+ZC(I)*ZC(J)*AIJ(I,J)
  END DO
END DO

DO I=1,12
  AMI(I)=AI(I)*P/(R*T)**2.0
  BMI(I)=BI(I)*P/(R*T)
END DO

A=ACH*P/(R*T)**2.0
B=BCH*P/(R*T)

ALFAZ=1.0-(U-1.0)*B
BETAZ=A-U*B-U*B**2.0+W*B**2.0
GAMAZ=A*B-W*B**2.0+W*B**3.0
CZ=3.0*BETAZ-ALFAZ**2.0
DZ=-ALFAZ**3.0+4.5*ALFAZ*BETAZ-13.5*GAMAZ
QZ=CZ**3.0+DZ**2.0

IF (QZ.LE.0.0) THEN

  TETAZ=ACOS(-DZ/SQRT(-CZ**3.0))

  ZL=0.3333333333*(ALFAZ+2.0*SQRT(-CZ)*COS(TETAZ/3.0+120.0))
  Z=0.3333333333*(ALFAZ+2.0*SQRT(-CZ)*COS(TETAZ/3.0))

  IF (ZL.LT.B) THEN
    ZL=Z
  ENDIF

```

```

DO I=1,12
  Y(I)=ZC(I)
END DO

ELSE

  RAIZ=-DZ-SQRT(QZ)
  IF (RAIZ.LT.0.0) THEN
    RAIZ=- (ABS(RAIZ))**0.3333333333
  ELSE
    RAIZ=RAIZ**0.3333333333
  END IF

  Z=(0.3333333333)*(ALFAZ+(-DZ+SQRT(QZ))**0.3333333333+RAIZ)

```

```

DO I=1,12
  Y(I)=ZC(I)
END DO

```

```

ENDIF

```

```

DO I=1,12

```

```

  SUMAF=0.0
  F1=BI(I)*(Z-1.0)/BCH-LOG(Z-B)

```

```

  DO J=1,12
    SUMAF=SUMAF+Y(J)*AIJ(I,J)
  END DO

```

```

  F2=2.0*SUMAF/ACH-BI(I)/BCH
  F3=A/(2.0*SQRT(2.0*B))*LOG((Z+2.414*B)/(Z-0.414*B))
  FUGA(I)=Y(I)*P*EXP(F1+F2*F3)

```

```

END DO

```

C  
C  
C

-----  
 CALCULO DE POTENCIALES QUIMICOS  
 -----

```

FI(1)=FUGA(1) ; Y(1)=ZC(1) ! METANO           FUGACIDAD EN
FI(2)=FUGA(2) ; Y(2)=ZC(2) ! ETANO           ATMOSFERAS
FI(3)=FUGA(3) ; Y(3)=ZC(3) ! PROPANO
FI(4)=FUGA(5) ; Y(4)=ZC(5) ! i-BUTANO
FI(5)=FUGA(9) ; Y(5)=ZC(9) ! N2
FI(6)=FUGA(10) ; Y(6)=ZC(10) ! CO2
FI(7)=FUGA(11) ; Y(7)=ZC(11) ! H2S

```

```

DO I=1,7

```

```

  IF (Y(I).LE.0.0) THEN
    COEF(I)=0.0
  ELSE

```

```

    COEF=FI(I)/(Y(I)*P)
  END IF

```

```

  END DO

```

```

  END DO

```

```

  SUMAP=0.0

```

ESTA TESIS NO SALI  
 DE LA BIBLIOTECA

```

C -----
C PARAMETROS PARA CALCULAR LA CONSTANTE DE LANGMUIR
C -----
IF (K.EQ.1) THEN

C          ESTRUCTURA I
C          CAVIDADES PEQUEÑAS
          AM(1,1)=0.0037237 ; BM(1,1)=2708.8
          AM(1,2)=0.00      ; BM(1,2)=0.00
          AM(1,3)=0.00      ; BM(1,3)=0.00
          AM(1,4)=0.00      ; BM(1,4)=0.00
          AM(1,5)=0.0038087 ; BM(1,5)=2205.5
          AM(1,6)=0.0011978 ; BM(1,6)=2860.5
          AM(1,7)=0.0030343 ; BM(1,7)=3736.0
          VM(1)=1.0/23.0

C          CAVIDADES GRANDES
          AM(2,1)=0.018372  ; BM(2,1)=2737.9
          AM(2,2)=0.006906  ; BM(2,2)=3631.6
          AM(2,3)=0.00      ; BM(2,3)=0.00
          AM(2,4)=0.00      ; BM(2,4)=0.00
          AM(2,5)=0.01842   ; BM(2,5)=2301.3
          AM(2,6)=0.0085070 ; BM(2,6)=3277.9
          AM(2,7)=0.016740  ; BM(2,7)=3610.9
          VM(2)=3.0/23.0

          ELSE

C          ESTRUCTURA II
C          CAVIDADES PEQUEÑAS
          AM(1,1)=0.0029560 ; BM(1,1)=2695.1
          AM(1,2)=0.00      ; BM(1,2)=0.00
          AM(1,3)=0.00      ; BM(1,3)=0.00
          AM(1,4)=0.00      ; BM(1,4)=0.00
          AM(1,5)=0.0030284 ; BM(1,5)=2175.0
          AM(1,6)=0.0009091 ; BM(1,6)=2695.4
          AM(1,7)=0.0023758 ; BM(1,7)=3750.6
          VM(1)=2.0/17.0

C          CAVIDADES GRANDES
          AM(2,1)=0.076068  ; BM(2,1)=2202.7
          AM(2,2)=0.040818  ; BM(2,2)=3038.4
          AM(2,3)=0.012353  ; BM(2,3)=4406.1
          AM(2,4)=0.01573   ; BM(2,4)=4453.0
          AM(2,5)=0.075149  ; BM(2,5)=1860.6
          AM(2,6)=0.048262  ; BM(2,6)=2571.8
          AM(2,7)=0.073631  ; BM(2,7)=2854.1
          VM(2)=1.0/17.0

END IF

          DO I=1,2
          DO J=1,7

          CM(I,J)=(AM(I,J)/(T))*EXP(BM(I,J)/(T))

          END DO

          END DO

```

```

C -----
C CALCULO DE SOLUBILIDADES
C -----
C VMS ES EL VOLUMEN MOLAR DE CADA COMPONENTE
AS(1)=15.826277 ; BS(1)=-1559.0631 ; VMS(1)=32.0
AS(2)=18.400368 ; BS(2)=-2410.4807 ; VMS(2)=32.0
AS(3)=20.958631 ; BS(3)=-3109.3918 ; VMS(3)=32.0
AS(4)=20.108263 ; BS(4)=-2739.7313 ; VMS(4)=32.0
AS(5)=17.934347 ; BS(5)=-1933.3810 ; VMS(5)=32.0
AS(6)=14.283146 ; BS(6)=-2050.3269 ; VMS(6)=32.0
AS(7)=15.103508 ; BS(7)=-2603.9795 ; VMS(7)=32.0

SUMAX=0.0
DO I=1,7
  H(I)=EXP(AS(I)+BS(I)/(T))
  XG(I)=FI(I)/(H(I)*EXP(P*VMS(I)/(R*T)))
  SUMAX=SUMAX+XG(I)
END DO
XW=1.0-SUMAX

SUMA1=0.0
SUMA2=0.0

DO I=1,7
  SUMA1=SUMA1+CM(1,I)*COEF(I)*Y(I)
  SUMA2=SUMA2+CM(2,I)*COEF(I)*Y(I)
END DO

DMU13=DMU11+(DV+DVF)*(P-PR1)*0.0242171 !*41.2928

AUX1=R*T*(VM(1)*LOG(1.0+SUMA1*P)+VM(2)*LOG(1.0+SUMA2*P))*0.0242171
AUX2=R*T*LOG(XW)*0.0242171

DMU15=AUX1+AUX2

IF (T.GT.260.0) THEN
  IF (ABS(DMU13-DMU15).GT.0.1) THEN
    T=T-0.01
    GOTO 2
  ELSE
    IF (K.EQ.1) THEN
      TI=T-273.15
      K=2
      GOTO 32
    ELSE
      TII=T-273.15
      END IF
    END IF
  ELSE
    IF (K.EQ.1) THEN
      TI=1000.0
      K=2
      GOTO 32
    ELSE
      TII=1000.0
      END IF
    END IF

IF (TI.NE.1000.0) THEN
C PRINT*, "TEMPERATURA DE FORMACION DE HIDRATOS"
  IF (TII.NE.1000.0) THEN
    IF (TI.LE.TII) THEN

```

```

      TFH=TI
C      WRITE (6,100) TI
      ELSE
      TFH=TII
C      WRITE (6,100) TII
      END IF
      ELSE
      TFH=TI
C      WRITE (6,100) TI
      END IF
      ELSE
      IF (TII.NE.1000.0) THEN
C      PRINT *, "TEMPERATURA DE FORMACION DE HIDRATOS"
      TFH=TII
C      WRITE (6,100) TII
      ELSE
C      PRINT *, "NO SE FORMAN HIDRATOS"
      IF (IOPCION.EQ.1) THEN
      DIFTEM=TFH-TINI
      IF (DIFTEM.LT.0.0) THEN
      IF (P.GT.200.0) GOTO 50
      P=P+0.2
      ELSE
      IF (P.LT.10.0) GOTO 50
      P=P-0.2
      ENDIF
      GOTO 30
      ELSE
      KFOR=1
      ENDIF
      ENDIF
      END IF

      DIFTEM=TFH-TINI
      IF (IOPCION.EQ.1) THEN
      IF (ABS(DIFTEM).GT.0.01) THEN
      IF (DIFTEM.LT.0.0) THEN
      P=P+0.2
      ELSE
      P=P-0.2
      ENDIF
      GOTO 30
      ELSE
      PRINT *, ""
      PRINT *, ""
      PRINT *, "  CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS"
      WRITE (6,100) TFH
      WRITE (6,102) P*1.033
      ENDIF
      ELSE
      IF (KFOR.EQ.1) THEN
      PRINT *, ""
      PRINT *, "  NO SE FORMAN HIDRATOS"
      ELSE
      IF (IOPCION.EQ.3) THEN
      GOTO 7
      ELSE
      PRINT *, ""
      PRINT *, ""
      PRINT *, "  CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS"
      PRINT *, ""
      WRITE (6,100) TFH
      WRITE (6,102) P*1.033

```

```
        ENDIF
    ENDIF
ENDIF
GOTO 60
50  PRINT *, "    NO SE FORMAN HIDRATOS"
60  PRINT *, ""
    PRINT *, ""
    PRINT *, "    ¿DESEAS OTRO CALCULO? SI(1),NO(2)"
    READ *, ICAL
    IF (ICAL.EQ.2) CALL EXIT
        PRINT *, ""
        PRINT *, ""
    PRINT *, "    ¿CALCULAR CON LA MISMA COMPOSICION? SI(1), NO(2)"
    READ *, ICAL2
    IF (ICAL2.EQ.1) GOTO 4
    CALL SYSTEM("CLS")
    GOTO 1
```

END

## REFERENCIAS

1. Ahmed, T. H., "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Co., Houston, Texas (1989).
2. Arnold, K. y M. Stewart. "Surface Production Operations", vol. 1: Design of Oil-Handling Systems, Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1991).
3. Campbell, J. M., "Gas Conditioning and Processing", vol. 2: Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma (1992).
4. Baillie, Ch. y E. Wichert, "Chart gives Hydrate Formation Temperature for Natural Gas", OGJ REPORT, Oil & Gas Journal (6 de abril de 1987).
5. Barrer, R. M., y Edge, A. V. J., Proc. Roy. Soc. (London), A300 (1460), 1 (1967).
6. Bazúa, E. R., "Equilibrio Físico", Facultad de Química, UNAM (febrero de 1997).
7. Beggs, D. H. "Gas Production Operations", OGCI Publications, USA (1991).
8. Carson, D. B. y D. L. Katz, "Natural Gas Hydrates", Trans. A.I.M.E., vol. 146, pag. 150-158 (1942).
9. Deaton, W. H., Frost, E. M., U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Monograph 8 (1946).
10. Firoozabadi, A., "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs", McGraw-Hill, USA (2001).

11. Glew, D. N., *Can. J. Chem.*, 38, 208 (1960).
12. Hight, M. A., "State-of-the-Art Survey on Hydrate Formation", *Texaco Inc.*, SPE 28507 (25-28 September, 1994).
13. Holder G, D., Zeets, S. P. y Pradhan, N., *Reviews in Chemical Engineering*, 5, 2 (1998).
14. Ikoku, Ch. U., "Natural Gas Production Engineering", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1992).
15. Katz, D. L. y R. L. Lee, "Natural Gas Engineering", McGraw-Hill Publishing Company, USA (1990).
16. Kumar, S., "Gas Production Engineering", Gulf Publishing Company, vol. 4, Houston, Texas (1987).
17. Loh, James, R. N. Maddox y J. H. Erbar, "New Hydrate Formation Data Reveal Differences", *Oil & Gas Journal*, vol. 81, No. 20, pag. 96-98 (16 de mayo de 1983).
18. Maddox, R. N. y J. H. Erbar, "Gas conditioning and Processing", vol. 3, Capítulo 14, *Campbell Petroleum Series*, Norman, OK (1982).
19. Makogon, Y. F., "Hydrates of Natural Gases", PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma (1981).
20. Manning, F. S. y R. E. Thompson, "Oilfield Processing of Petroleum", vol. 1: Natural Gas, Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma (1991).

21. McCain, W. D., Jr., "The Properties of Petroleum Fluids", Pennwell Publishing Company, Segunda Edición, Tulsa, Oklahoma (1990).
22. McCarthy, E. L., W. L. Boyd y L. S. Reid, "The Water Vapor Content of Essentially Nitrogen-Free Natural Gas Saturated at Various Conditions of Temperature and Pressure", Trans. A.I.M.E., vol. 189, pag. 241-242 (1950).
23. McKetta, J. J., Jr. y A. H. Wehe, "Use This Chart for Water Content of Natural Gases", Petroleum Refiner, vol. 37, No. 8, pag. 153-154 (Agosto de 1958).
24. Mckoy, V. y O. Sinanoglu, "Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates", Journal of Chemical Physics, vol. 38, No. 12 (15 de junio de 1963).
25. Noaker, L. J. y D. L. Katz, " Gas Hydrates of Hydrogen Sulfide-Methane Mixtures", Trans. A.I.M.E., vol. 201, pag. 237-239 (1954).
26. Parrish, W. R. y Prausnitz, J. M. "Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mextures", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop, vol. 11, No. 1, USA, (1972).
27. Pandu, R. G., "Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems", Fluid Phase Equilibria, USA, 187-188 (2001) 83-109.
28. Pedersen, K. S., Fredenslund, Aa. y Thomassen, P., "Properties of Oils and Natural Gases", Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1989).

29. Poettmann, F. H., "Here's Butane Hydrates Equilibria", Hydrocarbon Processing, vol. 63, No. 6 (junio de 1984).
30. Reid, Robert C. y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, Inc., Segunda Edición, USA (1968).
31. Robinson, D. B. y H. J. Ng, "Improve Hydrate Predictions" Hydrocarbon Processing, vol. 54, No. 12 (diciembre de 1975).
32. Saito, S., Marshall, D. R. y Kobayashi, R., AIChE Journal, 10 (No. 5), 734-740 (1964).
33. Sloan, E. D., Jr., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Marcel Dekker, Inc., New York (1990).
34. Tek, M., "Underground Storage of Natural Gas", Gulf Publishing Company, vol. 3, USA (1987).
35. Unruh, C. H. y D. L. Katz, "Gas Hydrates of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixtures", Trans. A.I.M.E., vol. 186, pag. 83-86 (1949).
36. van der Waals, J. H. y Platteeuw, J. C. Advances in Chemistry Physics (1959), 2, 1.
37. Wilcox, W. L., D. B. Carson y D. L. Katz, "Natural Gas hydrates", Ind. Eng. Chem., vol. 33, pag. 662 (1941).
38. Yu-Taek Seo y Huen Lee, "Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, and Water Mixtures", J. Phys. Chem. B, Vol. 105, No. 41, 2001.