



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE INGENIERÍA

### " HIDRATOS DE GAS NATURAL. PREDICCIÓN E INHIBICIÓN "

#### T E S I S

Que para obtener el título de  
INGENIERO PETROLERO  
P R E S E N T A :  
JARAMILLO GONZÁLEZ PENÉLOPE

Director de TESIS: M.I. Noel E. Santamaría Guevara.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIRECCIÓN  
60-I-849

**SRITA. PENÉLOPE JARAMILLO GONZÁLEZ**  
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M. en I. Noel E. Santamaría Guevara y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**HIDRATOS DE GAS NATURAL-PREDICCIÓN E INHIBICIÓN**

- I INTRODUCCIÓN**
- II CONDICIONES DE FORMACIÓN**
- III COMPORTAMIENTO DE FASE**
- IV PROPIEDADES QUÍMICAS**
- V PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS**
- VI DETECCIÓN-PREDICCIÓN**
- VII PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**
- VIII CONCLUSIONES**
- REFERENCIAS.**

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

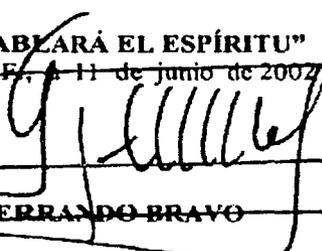
Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cd. Universitaria, D. F., a 11 de junio de 2002

EL DIRECTOR

  
**ING. GERARDO FERRANDO BRAVO**

GFB\*RLLR\*gtg



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**TESIS:**

"HIDRATOS DE GAS NATURAL, PREDICCIÓN E INHIBICIÓN"

**PRESENTADA POR:**

JARAMILLO GONZÁLEZ PENÉLOPE

8931079-1

**DIRIGIDA POR:**

M.I. NOEL E. SANTAMARÍA GUEVARA

**JURADO PARA EL EXAMEN PROFESIONAL**

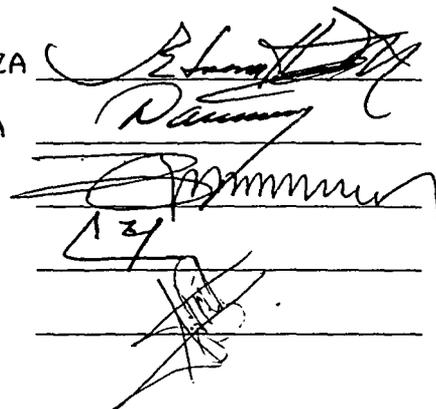
**PRESIDENTE:** ING. EDUARDO G. LORETO MENDOZA

**VOCAL:** M.I. NOEL E. SANTAMARÍA GUEVARA

**SECRETARIO:** ING. MANUEL VILLAMAR VIGUERAS

**1ER. SPTE.:** ING. CARLOS JAVIER LIRA SIL

**2DO. SPTE.:** M.I. JOSÉ MARTÍNEZ PÉREZ

  
The right side of the page contains five horizontal lines, each with a handwritten signature. The signatures are: 1. Eduardo G. Loreto Mendoza (President), 2. Noel E. Santamaría Guevara (Vocal), 3. Manuel Villamar Viguera (Secretary), 4. Carlos Javier Lira Sil (1st Spite), and 5. José Martínez Pérez (2nd Spite). The signature for the 1st Spite includes the number '13' written below it.

Y así como yo me acordaba  
un día como hoy me acordarás  
decidí no esperar a las oportunidades  
decidí que yo mismo las haría  
como la oportunidad de ser una  
decidí que yo mismo las haría  
como la oportunidad de ser una  
decidí que yo mismo las haría  
como la oportunidad de ser una

Aquel día decidí que yo mismo  
no esperaré a las oportunidades  
y que en éstas mismas oportunidades  
Aquel día decidí que yo mismo  
descubrí que el amor es más  
pero el amor es una filosofía de vida  
y de amor es una filosofía de vida

Aprendí que el amor es más  
es tener el derecho de llamarlos amigos

Descubrí que el amor es más  
que un simple estado de enamoramiento,  
"el amor es una filosofía de vida"  
Aquel día dejé de ser un reflejo  
de mis escasos triunfos pasados  
y empecé a ser mi propia tenue luz de este presente.

Aprendí que de nada sirve ser luz  
si no vas a iluminar el camino de los demás

Aquel día decidí cambiar tantas cosas...

Aquel día aprendí que los sueños  
son solamente para hacerse realidad.  
desde aquel día ya no duermo para descansar  
ahora simplemente duermo para soñar.  
teniendo siempre en mente

"Es justamente la posibilidad de llevar a cabo un sueño  
lo que torna a la vida interesante."



---

## AGRADECIMIENTOS.

A mis padres, cuya principal ilusión ha sido el verme convertida en una persona de provecho:

A mi madre que es el ser mas maravilloso que he conocido durante toda mi vida, gracias por su apoyo moral, cariño y comprensión aún en los momentos más difíciles.

A mi padre, por ser fiel reflejo del hombre grande y maravilloso, digno de admirar, por compartirme su sabiduría, guiarme y enseñarme a luchar.

A Dios, por brindarme de sabiduría y paciencia para no desesperar y culminar lo llevado a cabo. A Dios, quien en silencio me ha acompañado a lo largo de mi vida sin pedirme nada a cambio.

A mi asesor y los profesores: Noel E. Santamaría Guevara, Eduardo G. Loreto Mendoza, M. Ángel Gómez Cabrera, José Martínez Pérez, Eliseo Álvarez D., Mario Becerra Z., Néstor Martínez P. y Manuel Villamar V.; porque cada uno de ellos son personas dignas de admirar, con una gran trayectoria, entregados a su trabajo y un gran ejemplo a seguir.

Con admiración, respeto y mi más sincero agradecimiento por el inmenso apoyo y confianza que en mí depositaron dejándome el más valioso mensaje de subsistencia:

No le tengas miedo a fracasar..... tenle miedo a quizá nunca triunfar por nunca haberte atrevido a intentar.

No tengas miedo a cometer el error de creer en tus sueños..... tenle miedo al hecho de que si tu no luchas por ellos quizás te pararas delante de Dios y el te dirá que hubieras triunfado si hubieras tenido mas Fe en ti mismo.

No le tengas miedo a la vergüenza en caso de no alcanzarte lo propuesto..... tenle miedo a que si tu no lo intentas el tiempo te demostrara que hubieras triunfado si lo hubieras intentado.

No le tengas miedo a fallar..... tenle miedo a nunca triunfar por no empezar a atreverte.

No le tengas miedo a ser lastimado..... tenle miedo a no crecer por estar esperando un triunfo sin dolor.

No le tengas miedo a que otros se burlen de tus errores..... tenle miedo no aprender de ellos.

No le tengas miedo a tropezarte otra vez..... tenle miedo a no intentar otra vez con todo lo que tienes para triunfar.

Y no he de olvidar a mis amigos, ya que ellos me han ayudado a levantarme tras cada caída y a alentarme para seguir adelante.

A mis hermanos, por su apoyo moral y paciencia.

Y por supuesto, a una gran mujer que ha luchado durante toda su vida; imaginando alcanzar mas allá de todo lo propuesto, sin importar obstáculos ni que tan difíciles fueran los momentos por los que estuviera pasando: Simona Viguera Lázaro

---

# PRÓLOGO

Este trabajo tiene como finalidad principal proporcionar al lector un material que le sea útil para comprender el fenómeno actualmente conocido como "hidratos de gas natural", fijando varios objetivos:

- Conocerlos;
- Mostrar las posibles condiciones en que éstos se formarán;
- Presentar las posibles alternativas para evitarlos, o si es necesario, eliminarlos una vez que se han formado y están generando problemas en las instalaciones de producción.

Se incluyen métodos de predicción desde los básicos hasta los actualmente utilizados, haciendo hincapié en los orígenes y bases de los métodos de predicción y prevención.

Se espera que el presente sea de utilidad para desarrollar las operaciones técnicas básicas y necesarias para cuando se presenten dichos compuestos, o quizá desarrollar alguna estrategia para evitar su formación.

Cabe mencionar que este trabajo está desarrollado de tal manera que es fácilmente comprensible para lectores que no están familiarizados con el tema, ya que se incluyen conceptos básicos que facilitan su comprensión.

# ÍNDICE

Prólogo .....	i
Índice .....	iii
Resumen .....	vi
<b>1. GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
1.1. Ocurrencia .....	1
1.2. ¿Qué son los hidratos de gas? .....	5
1.3. Ejemplo de yacimiento con estas características .....	7
1.4. Aplicación de los hidratos de gas .....	8
<b>2. CONDICIONES DE FORMACIÓN .....</b>	<b>9</b>
2.1. Fenómeno de formación, estudio en el laboratorio .....	9
2.2. Condiciones que promueven la formación de hidratos de gas .....	10
2.3. Cinética y morfología de los hidratos de gas .....	11
2.4. Mecanismos de formación y tipos de cristalización de los hidratos de gas .....	12
2.5. Teoría del contenido de agua en gas .....	16
2.5.1. Contenido de agua disuelta en hidrocarburos para yacimientos de gas y condensado .....	16
2.5.2. Solubilidad del gas en agua.....	18
2.5.3. Variaciones de humedad en los estratos de hidrocarburos durante la evolución del campo.....	21
2.6. Métodos para determinar las condiciones de formación de hidratos de gas .....	23
2.6.1. Método gráfico-analítico: determinación de las condiciones termodinámicas de formación de hidratos (para sistemas multicomponentes) .....	24
<b>3. COMPORTAMIENTO DE FASE .....</b>	<b>31</b>
3.1. Comportamiento de fase general .....	31
3.2. Desarrollo de diagramas de fase para sistemas heterogéneos .....	31
3.3. Cálculo de los parámetros de formación de hidratos en diferentes sistemas	

termodinámicos .....	36
<b>4. PROPIEDADES QUÍMICAS .....</b>	<b>41</b>
4.1. Morfología de los hidratos de gas .....	41
4.2. Estructura de los hidratos de gas .....	47
4.3. Estabilidad molecular de los hidratos .....	50
4.4. Composición de los hidratos de gas .....	51
<b>5. PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS .....</b>	<b>57</b>
5.1. Métodos para determinar las propiedades de los hidratos .....	57
5.2. Densidad de los hidratos de gas .....	58
5.3. Elasticidad de los hidratos .....	60
5.4. Propiedades eléctricas .....	64
5.4.1. Efectos del campo electromagnético durante los procesos de formación de hidratos de gas .....	65
5.5. Capacidad calorífica y conductividad térmica de los hidratos de gas .....	66
5.5.1. Capacidad calorífica de los hidratos de gas .....	66
5.5.2. Conductividad térmica de los hidratos de gas .....	68
<b>6. DETECCIÓN-PREDICCIÓN .....</b>	<b>71</b>
6.1. Método gráfico simplificado .....	71
6.2. Katz y colaboradores .....	77
6.3. Contenido de vapor de agua en gas .....	81
6.4. Expansión por enfriamiento del gas (efecto Joule-Thomson) .....	84
6.5. Método Mc Leod-Campbell .....	84
6.6. Método Trell-Campbell .....	85
6.7. Método aproximado para gases dulces .....	94
6.7.1. Formación de hidratos en corrientes de flujo y líneas de superficie, sin caída repentina de presión .....	97
6.7.2. Formación de hidratos con expansión repentina en probadores de flujo, placas de orificio y reguladores de contrapresión .....	98
6.8. Formación de hidratos en gasoductos bajo condiciones de enfriamiento normal .....	99
6.9. Método de ecuaciones de estado .....	100
6.9.1. Modelo van der Waals - Platzeuw .....	100

6.10. Método analítico para gases puros .....	101
6.11. Método analítico para gases multicomponentes .....	103
6.11.1. Modelo estadístico .....	104

## 7. PREVENCIÓN-INHIBICIÓN ..... 107

7.1. Descomposición de tapones de hidratos: medidas y modelos .....	108
7.1.1. Reducción de presión (despresurización) .....	109
7.1.2. Inyección térmica .....	109
7.1.2.1. Remoción por medio de calor .....	110
7.1.3. Inyección de inhibidores (esquema químico) .....	110
7.1.4. Esquema mecánico .....	112
7.2. Bases de los procesos de inhibición de hidratos .....	113
7.3. Inhibición de hidratos por inyección de aditivos .....	116
7.3.1. Técnicas de inyección .....	116
7.3.2. El metanol como inhibidor de hidratos de gas natural .....	117
7.3.3. Requisitos para la predicción de inhibidor .....	119
7.3.4. Procedimiento para obtención de la cantidad de inhibidor .....	121
7.3.5. Pérdidas de glicoles .....	122
7.3.6. Cristalización (congelamiento) de glicoles .....	124
7.3.7. Inhibición termodinámica y cinética .....	125
7.3.8. Determinación de la cantidad necesaria de inhibidor no volátil para prevenir la formación de hidratos de gas .....	130
7.3.9. Determinación de la cantidad de inhibidor volátil requerida para prevenir la formación de hidratos de gas .....	134
7.4. Deshidratación .....	141
7.4.1. Absorción .....	141
7.4.1.1. Líquidos absorbente.....	143
7.4.1.2. Planta deshidratadora de gas a base de glicol.....	145
7.4.2. Adsorción .....	147
7.4.3. Compresión .....	147
7.4.4. Enfriamiento .....	148
7.4.4.1. Depresión en el punto de hidrato.....	148
7.5. Inhibición compleja de hidratos y procesos de corrosión .....	150
7.6. Condiciones de presión-temperatura durante las operaciones del pozo .....	153
7.7. Formación de hidratos en el fondo de pozo, cerca del estrato productor .....	158
7.8. Predicción de formación de hidratos durante la construcción y pruebas de pozos ...	159

8. CONCLUSIONES .....	163
8.1. Problemas durante la explotación de hidrocarburos .....	163
8.2. Problemas en los sistemas multifásicos .....	163
8.3. Problemas en los pozos .....	164
8.4. Inhibición de formación de hidratos .....	164
8.5. Formación de hidratos en el fondo del mar .....	165
8.6. Formación de hidratos en el medio ambiente .....	165
8.7. Aplicaciones de los hidratos de gas natural .....	165
9. NOMENCLATURA .....	167
10. BIBLIOGRAFÍA .....	173

# RESUMEN

## IMPORTANCIA

Se espera del gas natural un gran papel en la generación de energía a largo plazo debido a la demanda de combustibles que contaminan en menor grado, y los relativos costos en la construcción de equipos nuevos de gas natural.

Para algunas personas en la industria petrolera, los hidratos formados a partir de gases son conocidos por los problemas que ocasionan al bloquear los ductos y las tuberías de producción. Pero para otros, los hidratos son un recurso potencial de hidrocarburos, ya que superan en gran medida el potencial de los recursos de gas natural convencional.

## CONDICIONES FÍSICAS DE FORMACIÓN

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos, formados por la combinación química del gas natural y agua; semejantes al hielo o nieve en apariencia, pero con diferentes características, como la densidad, la cual es menor. Las condiciones necesarias para que el gas natural de origen a los hidratos pueden resumirse en las siguientes: el gas natural se encuentra por debajo de su punto de rocío en presencia de agua libre; no es posible la formación de hidratos si el agua "libre" no está presente; a bajas temperaturas de operación, debajo de la temperatura de formación de hidratos para una determinada presión y composición del gas; a presiones altas de operación, las cuales pueden levantar la temperatura de formación de hidratos a la temperatura a la cual está operando.

Los factores secundarios que ayudan a acelerar el proceso de formación de hidratos son: velocidades altas, agitación o pulsaciones de presión; presencia de una pequeña "semilla" en forma de cristal de hidrato. La presencia de  $H_2S$  y  $CO_2$  ayudan a la formación de hidratos de gas porque ambos gases favorecen la solubilidad en agua más que los hidrocarburos<sup>89</sup>.

Los hidratos de gas se forman con mayor frecuencia en gasoductos y sus accesorios. Una reducción de temperatura entre el fondo y la superficie, llega a causar pérdidas de carga en la columna de producción, así como el condensar una parte del vapor de agua contenida en el gas, que aumentará a medida que la temperatura del gas disminuya, tendiendo a la temperatura ambiente. Es importante, por consiguiente, conocer la temperatura del gas a la entrada del sistema distribuidor (manifold) de los conductos, y los puntos de este en donde se favorece la formación de hidratos<sup>89</sup>.

## DINÁMICA DE FORMACIÓN

Después de la emergencia de los núcleos de hidratos, estos se expanden y cubren la superficie de contacto libre agua-gas. El porcentaje para que la formación de la película de hidratos cubra completamente la interfase agua-gas depende factores como lo son: la composición y el estado de fase del gas, grado de subenfriamiento, estado estructural del agua y presión, la temperatura del proceso.

Los hidratos crecen alrededor de núcleos cristalinos como películas esféricas cubriendo la interfase libre agua-gas. Una diferencia de presiones parciales al disolver agua en gas, y el crecimiento de cristales de hidratos, son las principales fuerzas que inducen la difusión de moléculas de gas y el crecimiento de cristales. Este fenómeno es muy importante en la naturaleza para la formación de depósitos de hidratos de gas, de gases generadores de hidratos y difusión del agua en el poro<sup>89</sup>.

## PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS

Las propiedades de los hidratos de gas se determinan por su composición y estructura cristalina. Estudios profundos sobre las propiedades de hidratos y características de su formación y descomposición, han permitido el desarrollo de nuevas técnicas basadas en esas propiedades.

Los estudios de conductividad térmica de los hidratos son extremadamente importantes durante el desarrollo de métodos para tratamientos de depósitos saturados de hidratos durante la producción de gas, producción, transporte y procesamiento de gas y para cálculos climatológicos.

## DETECCIÓN - PREDICCIÓN

Existen diferentes métodos para determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se comienzan a formar los hidratos de gas, tales como:

Método gráfico: El más común es el de Katz, cuya limitante es el no ser aplicable a mezclas que contienen ácido sulfhídrico y otras soluciones ácidas. Otro método gráfico común es el que muestra el "contenido de vapor de agua en gas".

Método analítico: Inicialmente se les consideraba se comportaban linealmente. Actualmente su comportamiento se obtiene por métodos experimentales. Para gases multicomponentes se aplica la propuesta básica de la "Teoría Estadística de los *Clathrates Nondroichimetric*":

Los hidratos obtenidos de una mezcla de gases se considera será una solución sólida, y esto cumple la "Ley de Raoult's". La incorporación de moléculas de gas dentro de las pequeñas y grandes cavidades en las estructuras de hidratos, se describe por el "Modelo Tridimensional de Langmuir", cuando el proceso de formación de hidratos se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas esféricas idealmente localizadas. Para el cálculo de las constantes de Langmuir en las ecuaciones que caracterizan el equilibrio de los hidratos y del gas que lo formará, se usan "Métodos Mecánicos Estadísticos".

Método gráfico-analítico: Consiste en la determinación de las condiciones termodinámicas de formación de hidratos. La energía libre durante la fase de hidrato F y las condiciones de equilibrio se describen por medio de la "Teoría del Potencial" publicada por Lennard-Jones y sus modificaciones posteriores, cuyas bases se encuentran en el modelo de Van der Waals.

Método experimental: Consiste en la simulación de formación de hidratos de gas, emprendido por Deaton y Frost. A partir de las observaciones, es posible trazar para cada gas una curva representativa para la presión de descomposición de hidratos, en función de la temperatura. Tal curva muestra la existencia de una temperatura crítica, encima de la cual no se formarán más hidratos.

## PREVENCIÓN - INHIBICIÓN

El procedimiento y el equipo necesarios para prevenir la formación de hidratos, deben contar con el siguiente perfil: utilizar pruebas de punto de rocío del gas para obtener el contenido de agua en el gas natural; producción de agua con gas natural, condensados ó entrada de agua; uso de mini bombas, puntos de entrada en sistemas de flujo para inyección del metanol; diseño de calentadores antes de la expansión de gases que se encuentran a elevadas presiones. Existen cuatro formas básicas para remover los bloques de hidratos de las tuberías submarinas de gas, ó gas y condensado; éstos son: despresurización, térmico, químico y mecánico.

Actualmente, los métodos industriales más utilizados para combatir la formación de hidratos son: reducir la presión por debajo de la de formación de hidratos para la temperatura dada; mantenimiento de la temperatura del flujo de gas; reducción del punto de rocío del vapor de agua por debajo de la temperatura de operación, durante el flujo de gas (secado de gases); inyección de sustancias al flujo de gas (alcoholes, sustancias electrolíticas) cuyo efecto será bajar la temperatura por debajo de la de formación de hidratos.

La turbulencia provocada por la velocidad del flujo, reduce ligeramente el punto efectivo de formación de hidratos; pero ésta solo previene la formación de cristales lo bastante grandes como para restringir el flujo, excepto en lugares semejantes a válvulas u orificios pequeños.

# 1. GENERALIDADES

## 1.1 OCURRENCIA.

Para algunas personas en la industria petrolera, los hidratos formados a partir de gases son conocidos por los problemas que ocasionan al bloquear los ductos y las tuberías de producción. Pero para otros, los hidratos son un recurso potencial de hidrocarburos, ya que superan en gran medida el potencial de los recursos de gas natural convencional. Sin embargo, para ambos grupos, es esencial conocer más sobre éstos<sup>83</sup>.

Los químicos conocen los hidratos desde hace casi 200 años, pero hasta hace poco estas sustancias eran consideradas como curiosidades de laboratorio<sup>69</sup>. Por alrededor de 160 años los hidratos son motivo de investigación para muchos científicos. Su importancia en la industria del aceite y gas se encontró por los años 30's cuando Hammerschmidt<sup>25</sup> descubrió que estos compuestos sólidos provocan taponamiento en las líneas de transmisión de gas durante la temporada de frío<sup>38</sup>.

La industria del petróleo se comenzó a interesar en la forma como se encontró que la formación de hidratos de gas eran la causa de bloqueos en algunos ductos en la zona de Kazakstán<sup>2</sup>. Desde entonces, la mayor parte de los esfuerzos de la industria relacionados con los hidratos estuvieron encaminados a evitarlos o a dificultar su acumulación.

En la década de 1960, personal de perforación ruso descubrió la formación natural de hidratos en un campo de gas en Siberia. Posteriormente, en la década de 1970, científicos de expediciones de perforación en aguas profundas, descubrieron que los hidratos no sólo se forman naturalmente en las regiones continentales polares, sino también en los sedimentos de aguas profundas en los límites continentales exteriores<sup>73</sup>.

Estimaciones preliminares de las reservas de los hidratos de gas natural indican que son aproximadamente una tercera parte del total de las reservas del gas natural en el mundo. A partir de dicha información, la mayoría de los estudios se enfocan a la formación de hidratos en los yacimientos y su proceso económico de extracción. Solo algunos estudios presentan resultados enfocados a la ingeniería. La información sobre la descomposición de los hidratos es muy escasa y se limita a ser aplicada solo a investigaciones<sup>87</sup>.

Algún día, quizá en el presente siglo, los depósitos de hidrocarburos convencionales no podrán proporcionar por más tiempo la energía adecuada para las crecientes economías y poblaciones de la tierra. Para entonces, los no muy conocidos, pero hidrocarburos afines conocidos como "hidratos", podrían tomar su lugar como importantes fuentes de energía<sup>87</sup>.

Muchos estudios demuestran que el gas que se encuentra en los hidratos formados naturalmente, se produce cuando bacterias anaeróbicas descomponen materia orgánica por debajo del fondo del mar produciendo metano y otros subproductos gaseosos incluyendo dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, etano y propano. Todos estos pueden incorporarse como moléculas huésped en los hidratos, pero entre ellos predomina el metano. Existen algunas evidencias que respaldan el argumento de que en un limitado número de ambientes, el metano en los hidratos proviene también de fuentes termogénicas, ubicadas a mayor profundidad dentro de la tierra<sup>34</sup>.

En la mayoría de los pozos productores y durante el transporte en tuberías se pueden hacer presentes tanto hidrocarburos ligeros como agua. La formación de los hidratos de gas puede ser un serio problema en la industria del aceite y gas. El reporte más comprensible de los hidratos de gas natural puede encontrarse en la monografía de Sloan (1990)<sup>70</sup> y el artículo de Englezos (1993)<sup>19</sup>. Si bien los hidratos se

consideran problemáticos, vastos depósitos de metano en forma de hidratos debajo del suelo marino y en diferentes regiones del mundo, pueden en un futuro ser explotados como fuentes de energía.

Físicos como Faraday, Villard, De Forcrand, y Schroeder<sup>73</sup> han dirigido investigaciones en los hidratos de gas, incluyendo presiones por arriba de 27.58 Mpa durante su formación. Hammerschmidt (1934)<sup>25</sup> publicó el primer reporte de la transmisión de hidratos de gas natural por tuberías. Katz<sup>35</sup>, en 1945, introdujo un método basado en sus K-Charts, en donde introduce las condiciones para predecir la formación de hidratos en base a datos experimentales. Desde entonces, numerosas investigaciones se han hecho, tanto teóricas como experimentales<sup>84</sup>.

Todavía, para las próximas tres décadas después de su descubrimiento, los hidratos de metano fueron considerados solo molestia, o a lo mejor, una rareza del laboratorio. Pero ese punto de vista cambió en el año de 1964. En el norte de Siberia, en un yacimiento de gas llamado Messoyakha, una empresa rusa descubrió gas natural "congelado"; en otras palabras, hidratos de metano en forma natural. Reportes posteriores del hallazgo de vastos depósitos de gas natural en forma "sólida" formados en la Unión Soviética, intensificaron el interés y se enviaron a geólogos de todo el mundo en busca de cómo (y algo más) se forman los hidratos naturalmente. En los 70's, los hidratos se encontraron en sedimentos oceánicos<sup>73</sup>.

Posteriormente, en 1981, el barco perforador Glomar Challenger, asignado por la "Fundación Nacional de Ciencia" para explorar las costas de Guatemala, inesperadamente fracasó en la búsqueda de depósitos de hidratos de metano. Posteriores operaciones de perforación, las cuales han encontrado evidencia de hidratos, investigadores a bordo del Challenger pudieron obtener muestras intactas<sup>34</sup>.

Los hidratos de metano han sido detectados alrededor de la mayoría del margen continental. Alrededor de los Estados Unidos, grandes depósitos han sido identificados y estudiados en Alaska, en las costas de California y Washington, el Mar Negro y el Golfo de México<sup>9</sup>.

La mayoría de los hidratos marinos parecen estar confinados hacia los límites de los continentes en donde las aguas tienen una profundidad aproximada de 500 m, y en donde las aguas ricas en nutrientes descargan residuos orgánicos para que las bacterias los conviertan en metano<sup>10</sup>.

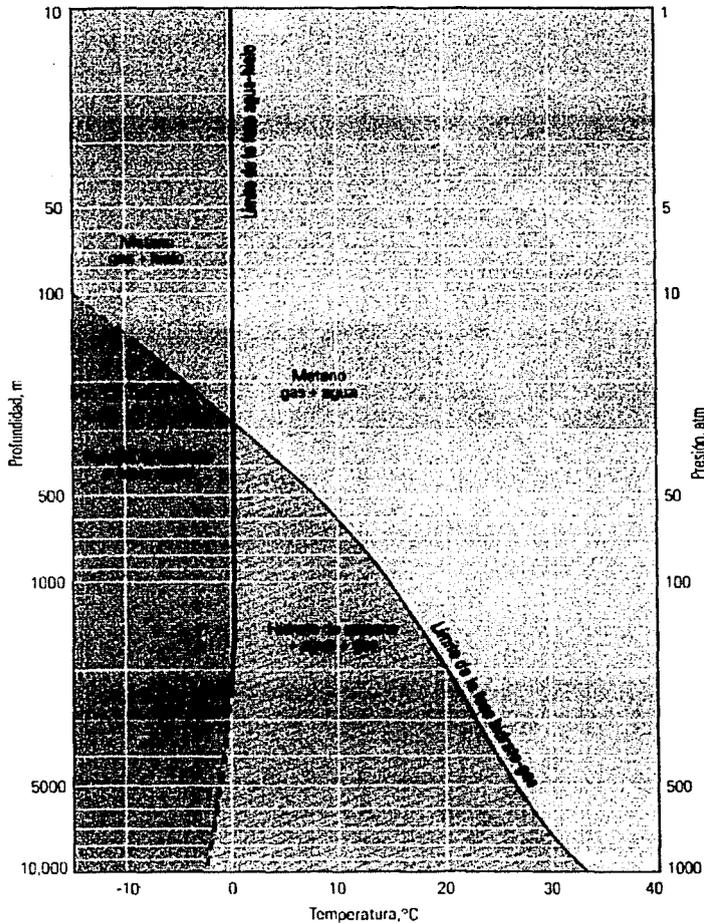
Este gran potencial, exclusivamente, garantiza nuevas ventajas tecnológicas que podrían un día asegurar costos efectivos para detectar y producir gas natural a partir de los hidratos del metano.

Si solo 1 % de las reservas de los hidratos de metano fueran técnicamente y económicamente recuperables al ser extraídos, mundialmente representarían mas del doble de las reservas del gas natural doméstico base<sup>10</sup>.

Se espera del gas natural un gran papel en la generación de energía a largo plazo debido al incremento de presión para combustibles limpios y los relativos costos en la construcción de equipos nuevos de gas natural. Además, las expectativas en la demanda de gas natural crecen porque de estos dependen la energía y potencialidad del transporte, en términos de largo plazo, como un recurso alternativo de líquidos combustibles (conversión de gas a líquidos) y celdas de hidrógeno. Nos debemos preocupar por reducir las emisiones del Dióxido de Carbono y promover el uso de gas doméstico, ya que el gas natural es uno de los combustibles que contamina en menor grado<sup>86</sup>.

Experimentos de laboratorio muestran de qué manera la estabilidad de la fase sólida del hidrato de metano depende de las condiciones de presión y temperatura (Figura 1-1). Teóricamente, estos requisitos de estabilidad se cumplen en un alto porcentaje en el fondo del mar de la pendiente continental.

Los hidratos de gas se han encontrado en el fondo del mar, pero su ubicación usual es de 100 a 500 m por debajo de éste. En las regiones de permafrost (capas situadas a cierta profundidad que permanecen heladas todo el año), los hidratos de gas pueden formarse en zonas menos profundas debido a que las temperaturas de la superficie son menores. Recientemente se está presentando este fenómeno en varias partes de la Tierra (el norte de Alaska, sedimentos oceánicos y Siberia). Se han podido identificar



TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

Figura 1-1 Estabilidad de hidratos de metano en función de la presión y la temperatura. La combinación de metano y agua a bajas temperaturas y a altas presiones resulta en un sólido (parte sombreada). Si se agrega cloruro de sodio al agua, la curva del "limite de la fase de hidrato-gas" se desplaza hacia la izquierda, mientras que si se agrega dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros hidrocarburos, la curva se desplaza hacia la derecha.

grandes acumulaciones costa afuera de Japón, en Blake Ridge fuera de la costa oriental de los Estados Unidos de Norteamérica (EUA), en la costa continental de Cascade a las afueras de Vancouver, en la Columbia Británica, en Canadá y costa afuera de Nueva Zelandia (*Figura 1-2*). Solo una pequeña proporción de la evidencia de las acumulaciones de hidratos alrededor del mundo proviene de muestreo directo<sup>9</sup>.



*Figura 1-2 Estimaciones conocidas e inferidas de los hidratos de gas.*

La mayoría proviene de fuentes, tales como reflexiones sísmicas, registros diarios de pozos, información sobre perforación y mediciones de la salinidad del agua intersticial<sup>183</sup>.

Como parte de unos programas de investigación en aguas profundas, se perforó la parte central de sedimentos ricos en hidratos, se extrajeron núcleos y se intentó tomar muestras para su estudio a bordo de las embarcaciones y en el laboratorio. Sin embargo, cuando los primeros núcleos se colocaron a bordo, éstos se despresurizaron y autodestruyeron. Pocos hidratos formados naturalmente han sobrevivido el suficiente tiempo para ser estudiados<sup>73</sup>.

Se cree que se han encontrado cantidades suficientes de hidratos como para efectuar estimaciones sobre su volumen total. Existe un arduo consenso en donde se indica que aproximadamente 20,000 trillones de metros cúbicos de metano se encuentran atrapados en los hidratos, alrededor del 99% de estos se encuentran en sedimentos marinos costa afuera.

El total es de aproximadamente dos órdenes de magnitud mayores a la cantidad del metano convencional recuperable, el cual se calcula es de aproximadamente 250 trillones de metros cúbicos. Es decir, los hidratos pueden contener 10 trillones de toneladas de carbono, más del doble de todo el carbón, el petróleo y las reservas de gas convencionales del mundo combinados (*Figura 1-3*). Tales estimaciones de este recurso de hidrocarburos potenciales, está conduciendo a varios países a iniciar programas de

investigación y exploración para entender el comportamiento de los hidratos, identificar las acumulaciones y desarrollar métodos de extracción. Japón, India, Estados Unidos, Canadá, Noruega y Rusia son algunos de los países que actualmente están desarrollando investigaciones sobre los hidratos de gas; y el DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos de América) ha promovido diversos proyectos de investigación acerca de la formación de hidratos<sup>87</sup>.

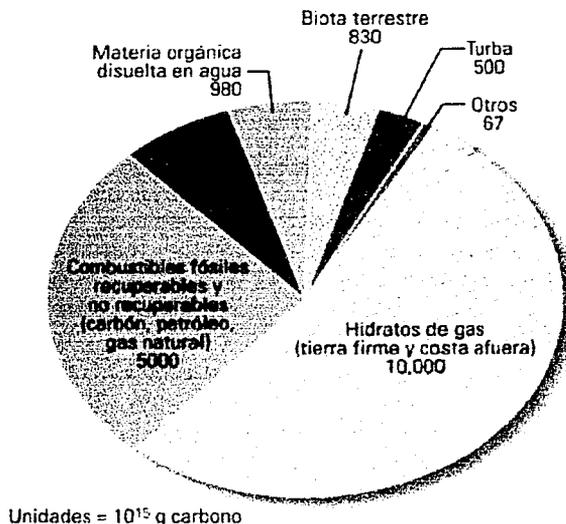


Figura 1-3

^ Contenido de carbono de los recursos de hidrocarburos conocidos en el mundo. Los hidratos de gas contabilizan más de la mitad de los recursos de hidrocarburos. (Esta cifra excluye el carbono orgánico disperso como el kerógeno y el asfalto). [Adaptado de Kvenvolden, referencia 7].

## 1.2 ¿QUÉ SON LOS HIDRATOS DE GAS?

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos, formados por la combinación química del gas natural y agua bajo condiciones de presión a una temperatura considerablemente por encima del punto de congelación del agua; semejantes al hielo o nieve en apariencia, pero con diferentes características, como la densidad, la cual es menor. En presencia de agua libre, los hidratos se formarán cuando la temperatura del gas está por debajo de cierta temperatura, llamada "temperatura de formación de los hidratos". Su estructura molecular se caracteriza porque las moléculas huésped se entrapan en una estructura molecular formando enlace químico; son estructuras en las cuales las moléculas de agua encierran a las moléculas de gas. De hecho, el nombre por el cual se conoce a esta clasificación de compuestos es "clathrates", que significa "to enclose with bars", (encerrar en una estructura o en un enrejado, entrapar); proveniente del latín "ate" (estar asociado con). Se acostumbra definir a los hidratos como: *corpos de soluciones sólidas, de composición mal definida, entre moléculas de hidrocarburos y moléculas de agua*<sup>84</sup>.

Se presentan cuando se tienen elevadas presiones y bajas temperaturas que favorecen la combinación de gases ligeros (parafinas y oleofinas, oxígeno, metano, etano, propano, iso-butano, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y nitrógeno en agua para formar hidratos (cuyo enlace molecular es más débil que el que se forma en el hielo); ocupando los espacios vacíos de la estructura y provocando la solidificación del agua a una temperatura considerablemente mayor que la del punto de congelación del agua (Figura 1-1). Además, el agua libre siempre debe estar presente de tal manera que promueva la formación de hidratos y el gas debe estar a una temperatura menor o igual a la de rocío del agua; sin embargo esta última condición generalmente no se presenta cuando el gas natural ha sido procesado adecuadamente. El gas natural y el aceite crudo normalmente residen en yacimientos en contacto con agua connata<sup>84</sup>.

Empíricamente, podemos representar a los hidratos de gas natural por la fórmula

$HC.nH_2O$ , en donde n significa el número de moléculas de agua en reacción con el hidrocarburo<sup>1</sup>.

La formación de hidratos de gas está gobernada principalmente por el tamaño de las moléculas huésped y por la solubilidad de éstas en el agua. El tamaño es un parámetro importante —las moléculas deben ser lo bastante pequeñas para orientarse adecuadamente con la estructura del agua para que puedan ir ocupando los espacios vacíos e ir modelando el entrapamiento—. Las moléculas más pequeñas como las del metano, pueden eludir el entrapamiento debido a su diminuto tamaño, generando un movimiento desordenado y acelerado. La solubilidad afecta la velocidad de formación, porque es la que gobierna la disposición estructural de la molécula huésped en el agua<sup>1</sup>.

El metano incorporado en los hidratos se genera por producción micro bacteriana del gas natural en sedimentos ricos en materia orgánica, o puede migrar desde depósitos más profundos de gas. Los depósitos de hidratos pueden tener cientos de metros de espesor. El incremento de temperatura de sedimentos más profundos evita la formación de hidratos, limitando la profundidad de la zona de éstos. El gas libre se encuentra a menudo en sedimentos por debajo de la zona de hidratos<sup>35</sup>.

Katz<sup>7</sup> y sus compañeros de trabajo admitieron que los diversos hidratos de hidrocarburos puros forman soluciones sólidas unos con otros. De acuerdo con este principio, los hidratos de gas natural son isomorfos y tienen una misma estructura interna. Carson y Katz<sup>7</sup> no acreditan la formación de hidrocarburos con moléculas a partir del pentano; con esto es razonable suponer que los hidrocarburos pesados ( $C_5+$ ), no forman hidratos.

La prevención de formación de hidratos de gas requiere inversiones substanciales (alrededor de un 10 al 15 % del costo de la producción). Remover los taponamientos continuos en pozos terrestres tiene un costo arriba de 1 millón de dólares, y en instalaciones marinas, de 2-4 millones y más<sup>89</sup>.

Es muy importante el dar respuestas a los problemas básicos que se presentan: como prevenir la formación de hidratos, remover los taponamientos de los pozos y tuberías y, como producir gas a partir de depósitos de hidratos de gas natural.

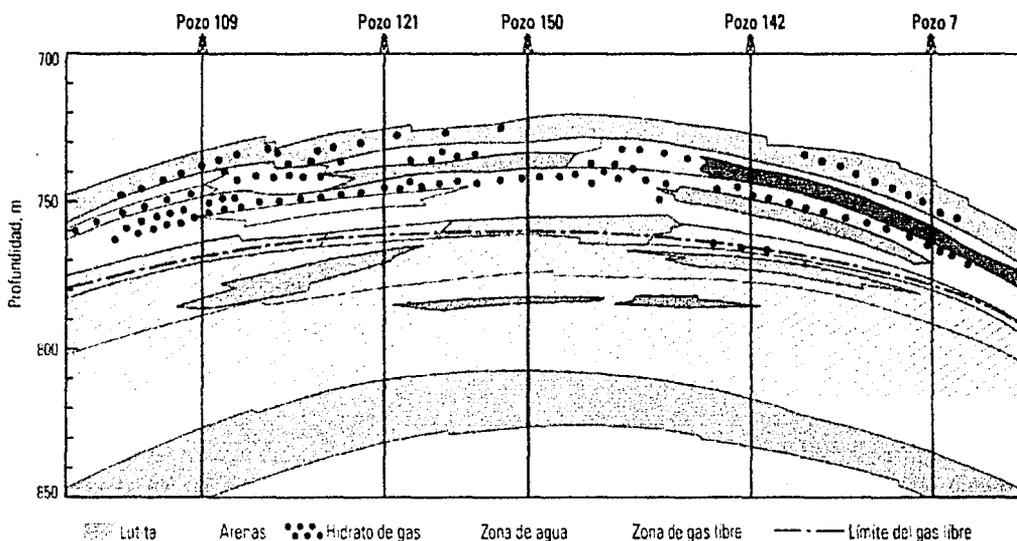
La inhibición, calentamiento, diferentes métodos físicos semejante a altas frecuencias electromagnéticas en el campo y otros métodos pueden ser usados para prevenir la formación de hidratos en el flujo de fluidos. Para prevenir la coagulación y sedimentación de microcristales de hidratos en pozos y tuberías, se hace uso de diferentes polímeros, anti-adhesivos y campos físicos<sup>83</sup>.

Cuando los hidratos se forman en libre consolidación en las 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 fuera<sup>85</sup>.

Teóricamente, estos requisitos de estabilidad se cumplen en un alto porcentaje en el fondo del mar de la pendiente continental. Los descubrimientos más recientes de hidratos de gas oceánicos formados naturalmente corroboran estas condiciones de estabilidad. La naturaleza compacta de la estructura del hidrato contribuye a la altamente eficaz compactación del metano<sup>85</sup>.

### 1.3 EJEMPLO DE YACIMIENTO CON ESTAS CARACTERÍSTICAS.

El único ejemplo de producción de gas, atribuido a los hidratos, ocurrió en el campo de gas Messoyakha al noroeste de la cuenca siberiana, descubierto en 1968. Para mediados de la década de 1980, más de 60 campos de gas habían sido descubiertos en la cuenca, que conjuntamente contenían aproximadamente 22 trillones de m<sup>3</sup> de gas; de los cuales, un tercio se encuentra contenido en los hidratos que recubren el intervalo de gas libre en el campo (Figura 1-4). Posteriormente, en 1971 se midieron presiones y obtuvieron producciones mayores a lo esperado. Esto se atribuyó a la producción



^ En el campo Messoyakha, los hidratos de gas se encuentran por encima del gas libre.

Figura 1-4

de gas originada en la capa de hidrato: conforme disminuyó la presión en la capa de gas libre, la capa de hidrato se despresurizó y liberó gas de los hidratos disociados. Alrededor del 36%, 5000 millones de m<sup>3</sup> del gas producido en Messoyakha, fue consecuencia de disociación de hidratos de gas<sup>19</sup>.

Este método de despresurización para producir gas a partir de hidratos funciona cuando hay gas libre asociado con la acumulación de hidrato<sup>19</sup>.

## 1.4 APLICACIONES DE LOS HIDRATOS DE GAS.

Ya sea que los hidratos formados naturalmente se conviertan o no en la próxima fuente combustible del mundo, es posible encontrar otros usos debido al conocimiento adquirido acerca de la formación de hidratos. Los investigadores de la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU) en Trondheim, están analizando la posibilidad de almacenar y transportar gas natural en su estado de hidrato a presión atmosférica<sup>87</sup>.

Experimentos realizados en la NTNU demostraron que una vez que se forman los hidratos de gas a presión atmosférica, no se disociarán si se les mantiene en o por debajo de los  $-15^{\circ}\text{C}$ . Aplicaciones potenciales de esta tecnología abundan; entre ellas, se pueden mencionar:

El gas producido en los campos petroleros podría convertirse en hidrato de gas y transportarse en tanques o mezclarse con petróleo crudo refrigerado y transportarse como pasta aguada en tanques o a través de tuberías.

El hidrato congelado, así como el gas natural licuado (LNG), pueden transportarse a través de grandes distancias cuando no se dispone de ductos.

Cuando sea necesario el almacenamiento de gas, el gas natural puede convertirse en hidratos y almacenarse refrigerado a presión atmosférica.

El nitrógeno, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno pueden separarse del metano durante el proceso de formación de hidratos.

Las sales y los materiales biológicos pueden separarse del agua mediante el proceso de formación de hidratos.

El dióxido de carbono puede eliminarse de la atmósfera y almacenarse en forma de hidrato sólido para su posterior uso<sup>87</sup>.

A medida que más países restringen la quema de gas y que algunos productores no están dispuestos a construir ductos, la conversión de gas a la forma de hidrato podría proporcionar convenientes alternativas de transporte.

Gran parte de la incertidumbre en la viabilidad de los hidratos de gas como recurso, recae en la falta del conocimiento de la naturaleza de las acumulaciones de hidratos. Las transformaciones físicas y químicas similares a las de los procesos naturales y de manufactura están alentando a los proponentes y oponentes de los hidratos a contribuir al conocimiento mutuo. Las oportunidades existen para los investigadores y los especialistas en operaciones de campo para que dediquen más recursos al estudio del problema y que continúen incrementando el conocimiento sobre los hidratos de gas<sup>19</sup>.

## 2. CONDICIONES DE FORMACIÓN

Durante la producción, procesamiento o el transporte de gas natural a grandes distancias, el hidrocarburo llega a elevadas presiones provocando para la industria del gas natural un cierto número de problemas; entre ellos la formación de hidratos, los cuales pueden llegar a obstruir totalmente la circulación del gas<sup>1</sup>.

Por mucho tiempo se consideró que el origen de los hidratos se debía únicamente a formaciones de pequeños bloques de hielo producidos por la reducción de temperatura debajo de 0°C. Tal opinión se modificó por experiencias en el laboratorio e industria, en donde se constató la formación de dichos cristales a temperaturas superiores a la de congelación del agua<sup>65</sup>.

De varios estudios hechos se llegó a la conclusión de que esos compuestos ("buchas", como le llaman en Brasil) forman un compuesto cristalino, debido a la reacción entre el agua y los componentes de gas natural. Es una serie parafínica existente, formándose hidratos de metano, etano, propano y n-butano. Los hidratos de gas natural, por naturaleza, tienen un aspecto sólido diferente para cada composición de gas<sup>1</sup>.

El gas natural está en contacto directo con la superficie del agua intersticial del complejo roca-yacimiento; así mismo, el gas natural que ya ha sido saturado con vapor de agua antes de entrar en producción. Los hidratos pueden formarse de la corriente de hidrocarburos que se encuentre, ya sea en su fase de vapor o líquida en forma individual, o a partir de las dos fases presentes<sup>11</sup>. Si existen condiciones favorables de temperatura y presión, puede ocurrir la formación de dichos compuestos.

Como ejemplo podemos citar el caso de pozos para controlar el nivel de agua de una formación; por medio del efecto de diferencia de temperatura entre el fondo y la superficie, 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.

No obstante, los hidratos de gas se forman con mayor frecuencia en gasoductos y sus accesorios. Una reducción de temperatura entre el fondo del pozo y la superficie, llega a causar pérdidas de carga en la columna de producción, así como el condensar una parte del vapor de agua contenida en el gas, que aumentará a medida que la temperatura del gas disminuya, tendiendo a la temperatura ambiente. Es importante, por consiguiente, conocer la temperatura del gas a la entrada del sistema distribuidor (manifold) de los conductos, y los puntos de éste en donde se favorece la formación de hidratos<sup>29</sup>.

La temperatura del gas en los ductos enterrados depende intrínsecamente de la temperatura del suelo; en caso de ductos superficiales, dependerá de la temperatura ambiente. La temperatura del suelo está en función de la profundidad. A esa profundidad se verifica que la temperatura no esté afectada por las variaciones ambientales durante el curso del día<sup>1</sup>.

### 2.1 FENÓMENO DE FORMACIÓN. ESTUDIO EN EL LABORATORIO

Unos de los métodos de simulación más eficientes fue el emprendido por Deaton y Frost<sup>13</sup>, el cual proporciona una observación directa de la formación de los productos en reacción. En éste, existe como pieza principal una celda a alta presión constituida por un visor de vidrio plano por donde se alcanza a percibir el fenómeno ocurrido en el interior de la celda.

#### OBSERVACIONES:

- a) Es posible trazar para cada gas una curva representativa para la presión de descomposición de hidratos, en función de la temperatura. Tal curva muestra la existencia de una temperatura crítica, encima de la cual no se formarán mas hidratos.

## CONDICIONES DE FORMACIÓN

- b) Si se realiza en presencia de cristales ya formados, los hidratos aparecerán desde que la presión sea levemente superior a la presión de descomposición, a la temperatura correspondiente.
- c) Los hidratos no se producen a no ser en presencia de una cantidad suficiente de agua en estado líquido. El gas húmedo no formará hidratos si no existe una temperatura inferior a la del punto de congelación del agua; es decir, por debajo de la temperatura crítica de formación de hidratos.
- d) A pesar de que la descomposición de hidratos se produce en su mayoría cuando se abate la presión a una temperatura constante, siempre subsiste una pequeña cantidad durante un tiempo considerado. Este hidrato residual, conocido como "semilla", puede ocasionar la formación de nuevos hidratos.
- e) En una celda de reacción, los hidratos se acumulan en la superficie del agua. Si el gas fluye desgastando la superficie, el hidrato aparece bajo forma de una película fina que cubrirá toda la superficie de contacto. Los cristales son transparentes como el gel ordinario.
- f) Si el gas burbujea en el seno del agua, la superficie de cada burbuja de gas se recubre por una película de hidrato. Se presenta entonces este bajo la forma de masa porosa, similar en su aspecto a la nieve.

Villard<sup>77</sup>, Frost, Katz<sup>31</sup> y otros estudiaron los hidrocarburos puros, consiguiendo aislar solamente los hidratos de metano, propano y n-butano. Muchos de estos hidratos se forman en un rango de 6 a 7 moléculas de agua por cada molécula de hidrocarburo.

Como ejemplo se cita la experiencia vista con un gas de la siguiente composición:

CH <sub>4</sub>	99.7 %
CO <sub>2</sub>	0.3 %

Composición que muestra una influencia de ser impurezas capaces de formar hidratos. Katz<sup>31</sup> obtuvo el hidrato de metano a 77.18 Mpa y 28.8 °C. Una u otra experiencia indican, por ejemplo, que la máxima temperatura de formación de hidratos de metano es a 5.7 °C.

## 2.2 CONDICIONES QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS.

Para que un gas llegue a formar hidratos, se deben satisfacer dos criterios (a nivel molecular):

- Este gas deberá contener en su estructura molecular, enlace tipo covalente, con moléculas menores a 8 unidades A°.
- El gas, cuando se encuentra en su estado líquido, debe ser inmisible al agua. Los hidratos de gas que se formaron serán estables si el hidrato es resistente al agua y las fuerzas de Van der Waals<sup>76</sup> no se presentan entre las moléculas de hidratos.

Si nos encontramos en esas condiciones, la formación de hidratos es posible bajo ciertas condiciones gobernadas por el comportamiento de fase de equilibrio de los hidratos. En los sistemas de gas natural, los gases que reaccionan antes que los demás dando origen a los hidratos, satisfacen esos criterios<sup>82</sup>.

Las condiciones necesarias para que el gas natural de origen a los hidratos pueden resumirse en las siguientes:

- El gas natural se encuentra por debajo de su punto de rocío en presencia de agua libre. No es posible la formación de hidratos si el agua "libre" no está presente.

- A bajas temperaturas de operación; a la temperatura de formación de hidratos, o por debajo de esta, para una determinada presión y composición del gas.
- A presiones altas de operación, las cuales pueden levantar la temperatura de formación de hidratos a la temperatura a la cual está operando.

Los factores secundarios que ayudan a acelerar el proceso de formación de hidratos son:

- a) Velocidades altas, agitación o pulsaciones de presión.
- b) Presencia de una pequeña "semilla" en forma de cristal de hidrato.

La presencia de  $H_2S$  y  $CO_2$  ayudan a la formación de hidratos de gas porque ambos gases favorecen la solubilidad en agua más que los hidrocarburos<sup>82</sup>.

Cuando el gas natural deja el yacimiento, este fluye hacia el pozo con una temperatura menor a la del yacimiento y, por lo tanto, el gas saturado con agua tenderá a producir agua condensada. La caída de presión afecta el contenido de agua, pero este efecto durante su flujo a través del pozo es menor que el de la temperatura<sup>16</sup>.

## 2.3 CINÉTICA Y MORFOLOGÍA DE LOS HIDRATOS DE GAS.

Se han publicado muchos artículos relacionados con el proceso de formación de hidratos de gas, sin embargo, muy poco se ha investigado sobre la formación de los centros de cristalización de los hidratos y su crecimiento. La mayoría de las investigaciones se han obtenido bajo ciertas condiciones dinámicas de los hidratos. Se logró simular la superficie de contacto agua-gas de cada mezcla, incluso pudiendo alcanzar el punto de burbujeo; ya fuera por mecanismos de agitación en la cámara, o por medio de mezclas electromagnéticas. Esas condiciones ejercen gran influencia en las estructuras en forma de cristales que comienzan a ser formados. Por medio de varios experimentos, los investigadores están conscientes de que la temperatura para el comienzo de formación de hidratos puede variar ampliamente, inclusive para una misma presión.

Como resultado de los estudios experimentales se determinó (Makogon; 1974, 1981)<sup>40</sup>, que los procesos de formación de hidratos comienzan en la superficie de contacto libre agua-gas, o bien:

- Después de la formación del tamaño crítico de los núcleos, una película de hidrato se forma alrededor de ellos, y obstruye la interfase libre. El porcentaje de crecimiento radial y espesor de la película del hidrato formada, dependen de la composición del gas y del agua, así como de la presión y proceso de enfriamiento.
- Después de la formación de la película de hidratos sobre toda la interfase agua-gas, se inicia un proceso de difusión entre las superficies en contacto una vez que las moléculas formadoras de hidratos van conformando la superficie adsorbedora, provocando el crecimiento del cristal.
- La generación de la superficie adsorbedora puede llevarse a cabo, dependiendo de la localización de su crecimiento: crecimiento en la superficie del cristal (cristales de hidrato masivos) y en la base de cristales en crecimiento (cristales esparcidos).

La difusión de moléculas de agua y gas hacia la superficie adsorbedora, llega hasta cierto volumen tanto de gas como de agua, a través de la película de hidratos, durante la interfase agua-gas. Durante la formación de cristales esparcidos, las moléculas formadoras de hidratos se dirigen hacia la superficie adsorbedora en crecimiento, en forma esparcida, por medio de una difusión tipo túnel.

Los cristales masivos crecen con mas frecuencia en volumen de gas. Los cristales esparcidos crecen tanto en volumen de gas como en uno de agua. Los cristales, tomando un aspecto similar al gel, se forman bajo

## CONDICIONES DE FORMACIÓN

ciertas condiciones en un volumen de agua. Durante la redistribución de masa y volumen de cristales ocurre un cambio en las condiciones de presión y temperatura, así como posibles cambios en los cristales. Los cristales pueden sublimarse en un volumen de gas, disolverse en un volumen de agua, o formar nuevos estereotipos de cristales.

Desafortunadamente la mayoría de las investigaciones hechas no han esclarecido el mecanismo de divergencia ocurrida durante la formación de hidratos y su disociación. Los mecanismos de enucleación y crecimiento de cristales de hidratos en condiciones estáticas y en flujo de fluidos se desconoce hasta nuestros días.

La cinética de formación de hidratos se ve solo desde el aspecto de acumulación de hidratos, dependiendo del grado de flujo subenfriado y turbulencia. Esos son solo factores externos de formación de hidratos. La cinética de disociación de los hidratos se ha estudiado muy poco.

La morfología de los cristales de hidratos ha permitido descubrir la enucleación y crecimiento de los cristales. Las investigaciones efectuadas en el periodo de 1995-1996 muestran la existencia de diferentes tipos de procesos de cristalización y una gran variedad en morfología de cristales, dependiendo de la condiciones.

Se presentó una nueva teoría para explicar la cinética de formación de hidratos. Esta teoría se basa en la suposición de que, el lugar de formación de hidratos es en la interfase agua-gas, a partir de la fase gaseosa. La teoría es compleja, algunos resultados inmediatos se obtienen utilizando aproximaciones que han sido verificadas e improvisadas eventualmente. La teoría se demuestra con la comparación de experimentos previamente publicados para hidratos de metano. También se discute en la teoría la situación donde los hidratos se forman a partir de una fase líquida<sup>81</sup>.

## 2.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y TIPOS DE CRISTALIZACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS.

Los procesos de formación de hidratos de gas así como cualquier proceso de cristalización, se da en escenarios — desde el nacimiento de los núcleos de cristalización a través del crecimiento de cristales, hasta su tamaño crítico. Dependiendo de su proceso de formación, los cristales pueden ser masivos o esparcidos. Los cristales masivos crecen por medio de la adsorción superficial de moléculas de agua y gas. Los cristales esparcidos crecen por absorción interna entre moléculas de agua y gas. La formación de los núcleos de cristalización de hidratos algunas veces ocurre en la interfase agua-gas. El crecimiento de los cristales de hidratos en presencia de los núcleos ya cristalizados puede ocurrir en la interfase agua-gas (película superficial del hidrato), o bien, en el volumen de gas o en el volumen de agua (en forma volumétrica, procesos de crecimiento en forma de difusión o esparcido). La superficie en contacto de los hidratos se caracteriza por una dimensión relativamente grande, cuya magnitud se determina por parámetros cinéticos y la intensidad de remoción del calor liberado durante su proceso de cristalización.

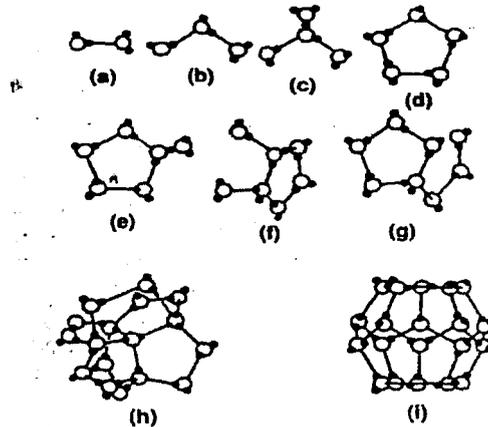
El flujo de difusión entre las moléculas de agua y gas a través de los estratos generados durante un proceso de formación de hidratos, es también un factor a determinar, dependiendo del estado de fase del medio en donde el crecimiento de los cristales ocurra — en la interfase libre agua-gas, en el volumen de gas, o en el volumen de agua. El porcentaje de formación de hidratos en la interfase libre agua-gas, donde las moléculas de agua y gas están directa y extensamente dispuestas en la superficie adsorbadora de la formación de hidratos, es el mas alto.

El mecanismo del proceso de formación de hidratos es diverso y ha sido estudiado muy poco en los problemas multifacéticos de formación de hidratos de gas. El proceso de formación de los *núcleos*

*cristalinos* puede ocurrir solo a saturaciones (posiblemente locales) de gas con vapor de agua, o saturación de agua con gas. Existen dos posibles casos:

- el agua se encuentra en su estado de fase simple, vapor y,
- el agua está en dos estados de fase: líquido-vapor ó hielo-vapor.

La interfase agua-gas durante el periodo de pre-cristalización, se manifiesta como una superficie estructural de grupo, en estado de ebullición. Dependiendo de las características termodinámicas de la interfase agua-gas, los grupos de moléculas de agua pueden formar configuración estable (*Figura 2-1*).



*Figura 2-1* Diferentes formas de los agregados de moléculas de agua<sup>14</sup>.

Las moléculas de gas adsorbidas, se localizan entre los grupos separados de agua. El máximo porcentaje molar agua-gas se localiza en la interfase agua-gas y forma una superficie en forma de estrato, saturado con las moléculas de gas. A su vez, el medio gaseoso en inmediato contacto con el agua es saturado con moléculas de agua, abandonando el volumen de líquido debido a su energía cinética y volviendo atrás porque su energía no es lo bastante alta.

Así, en la interfase agua-gas en "ebullición", el estrato de la superficie en transición se localiza en donde tanto el agua como el gas existen en estado supersaturado. Durante la creación de las condiciones termodinámicas apropiadas, este estrato se encuentra en donde el núcleo cristalino se ha formado y la orientación de moléculas de gas saturan al agua originando un estado cristalino. Como la diferencia entre el potencial químico del agua y el gas incrementa, el proceso de formación de hidratos ocurre a través de la adsorción simultánea entre moléculas de gas y agua. Los estratos de las celdas unitarias cristalinas tienden a crecer. El proceso de formación de una película de hidratos en la interfase agua-gas, continúa hasta la completa convergencia de la superficie de agua.

La formación de los núcleos de cristales de hidratos puede ocurrir en las siguientes interfases:

- agua en estado líquido - gas,
- agua en estado líquido - gas en estado líquido,
- hielo - gas,

## CONDICIONES DE FORMACIÓN

- en la superficie de la película de agua - gotas condensadas en el volumen de gas;
- en la superficie de las burbujas de gas emergiendo del volumen de agua;
- en la superficie de gotas de gas en estado líquido (o gas condensado), dispersas y saturadas con vapor de agua, evaporándose el agua en el volumen de gas;
- agua - hielo.

Una intensa formación de núcleos de cristales de hidratos en la interfase sólido-líquido (en ausencia de burbujas de gas libres) tiene lugar durante la formación de hidratos a partir de hielo fundido en presencia de gas en estado líquido. Las moléculas de gas adsorbidas, gradualmente son más densas y forman una superficie estructural junto con las moléculas de agua en las cuales ocurre la enucleación y crecimiento de los cristales de hidrato.

Cuando un hidrato se forma a partir de un gas líquido a la presión de saturación, en condiciones estáticas, al iniciar la enucleación, la temperatura en la celda tiende a ser más baja que el punto de congelación. El enfriamiento del agua saturada con gas se acompaña por la emanación del gas que se encuentra disuelto, ocurriendo esta adsorción en las paredes de la celda. Durante el seguimiento de la fundición del hielo a la presión por encima de la del equilibrio de hidratos (a través de calentamiento externo de la celda) se forma una película de hidratos en las paredes de las celdas de moléculas de agua y gas que van siendo adsorbidas.

Se van formando túneles moleculares por donde las moléculas de gas van fluyendo en forma esparcida, desde los cristales de hidratos en crecimiento dentro del volumen de agua. Durante este proceso se desarrolla una presión de cristalización relativamente alta. Se tienen evidencias de factores de cuando la presión de cristalización de formación de hidratos en espacio anular a la temperatura de 8 °C aplastó una tubería.

Existe otra explicación sobre los mecanismos de formación de núcleos de hidratos. Durante el periodo inicial de congelamiento del agua, cuando una estructura parecida al hielo, similar a la estructura de un hidrato se forma en las paredes de la celda, una película delgada de hidrato se formó a partir del gas disuelto en agua. Sin embargo, durante este periodo, el proceso de formación de hidratos está limitado por la entrada difusiva del gas formador de hidratos al centro de cristalización. El porcentaje cinético de la transición de agua a hielo es significativamente más alto que la transición al estado hidrato.

El porcentaje de formación de núcleos de hidratos se determina, principalmente, por la magnitud de la presión externa y el grado de subenfriamiento. Con la presión, el porcentaje de enucleación de hidratos incrementa.

La dependencia del porcentaje de formación de los núcleos de hidratos de metano en la interfase libre agua-gas, bajo el efecto de una presión  $P$  y subenfriamiento  $\Delta T$  pueden ser descritos por la ecuación:

$$J = a.e^{-b\Delta T/20x\sqrt{P}} \cdot \sqrt{\Delta T} \dots\dots\dots 2.1$$

en donde:

- $J$  = porcentaje cinético de formación de núcleos de cristales de hidratos;
- $P$  = presión de formación de hidratos, Mpa;
- $\Delta T$  = depresión del punto de hidratos, °C;
- $a, b$  = coeficientes cuyos valores dependen de la presión (ver *Tabla 2-1*), Mpa

P, MPa	5	6	7	8	9	10
a	0.705	0.838	3.09	12.99	27.28	37.75
b	1.65	3.55	5.68	8.18	12.65	51.39

Tabla 2-1 Dependencia de los coeficientes a y b con respecto a la presión<sup>82</sup>.

Después de la emergencia de los núcleos de hidratos, los hidratos se expanden y cubren la superficie de contacto libre agua-gas. El porcentaje para que la formación de la película de hidratos cubra completamente la interfase agua-gas depende de muchos factores, de los cuales los más importantes son:

- la composición y el estado de fase del gas,
- grado de subenfriamiento,
- estado estructural del agua y presión,
- la temperatura del proceso.

El tamaño crítico de los núcleos alrededor de los cuales los cristales de hidratos se forman, se determina (Sloan, 1990)<sup>70</sup>:

$$r_{cr} = \frac{2\sigma V_H}{RT \left[ \sum_{j=1}^2 Q_j \ln \left( \frac{f_j}{f_{\infty,j}} \right) + \frac{n_w V_w (P - P_{\infty})}{RT} \right]} \dots\dots\dots 2.2$$

en donde:

- $\sigma$  = tensión superficial del agua en la interfase hidrato-agua, *dinas/cm*;
- $V_H$  y  $V_w$  = volúmenes moleculares de los hidratos y agua respectivamente *cm<sup>3</sup>/mol*;
- $Q_j$  = fracción molar de las moléculas huésped (gas) en las celdas libres dentro de la estructura del hidrato, fracción;
- $f_j$  y  $f_{\infty,j}$  = componentes de volatilidad experimental y de equilibrio  $j$  a la temperatura  $T$  con exceso de presión  $(P - P_{\infty})$ , Mpa;
- $n$  = número de moléculas de agua por cada molécula de gas en el hidrato, g-mol;
- $r_{cr}$  = radio crítico, *nm*.

De acuerdo con los estudios realizados con láser para definir la formación de núcleos de hidratos (Nerheim, 1992)<sup>52</sup>, los tamaños críticos de los núcleos están entre 5 y 30 *nm*. Los cristales de este tamaño son muy estables y de fácil aglomeración a lo largo de ellos mismos.

Los hidratos crecen alrededor de núcleos cristalinos como películas esféricas cubriendo la interfase libre agua-gas. Es de notarse que durante la formación de hidratos, en el agua existe un flujo de gas disuelto hacia la superficie del cristal en crecimiento. Una diferencia de presiones parciales al disolver agua en gas, y el crecimiento de cristales de hidratos, son las principales fuerzas que inducen la difusión de moléculas de

## CONDICIONES DE FORMACIÓN

gas y el crecimiento de cristales. Este fenómeno es muy importante en la naturaleza para la formación de depósitos de hidratos de gas, de gases generadores de hidratos y difusión del agua en el poro<sup>82</sup>.

## 2.5 TEORÍA DEL CONTENIDO DE AGUA EN GAS<sup>82</sup>.

Se han organizado varios modelos para determinar el contenido de agua en gas, también conocido como el "número de gas natural saturado".

### 2.5.1 Contenido de agua disuelta en hidrocarburos para yacimientos de gas y condensado<sup>82</sup>.

Conocer la cantidad de agua disuelta en hidrocarburos (condensados y una vasta fracción de hidrocarburos líquidos) es de primordial importancia en la supervisión de producción de aceite y gas en las zonas polares y aguas profundas costa afuera, caracterizadas por condiciones severas de formación de hidratos. El diseño de los métodos para prevenir la formación de hidratos en tuberías productoras es imposible si no se conoce el contenido de agua y dinámica de fase del estado cambiante de flujo, variando con respecto a las condiciones de temperatura y presión. Este problema es extremadamente complicado, insuficientemente estudiado y requiere varios experimentos y estudios teóricos. En grandes proyectos, por lo regular, la información necesaria del contenido de agua se obtiene por las condiciones específicas de presión y temperatura del fluido.

La *Figura 2-2* muestra los resultados experimentales obtenidos por Katz (1959)<sup>30</sup>, acerca del contenido de agua en varios hidrocarburos líquidos; datos para evaluar de forma aproximada a los fluidos de cierta composición, dentro de un rango de presión y temperatura dados.

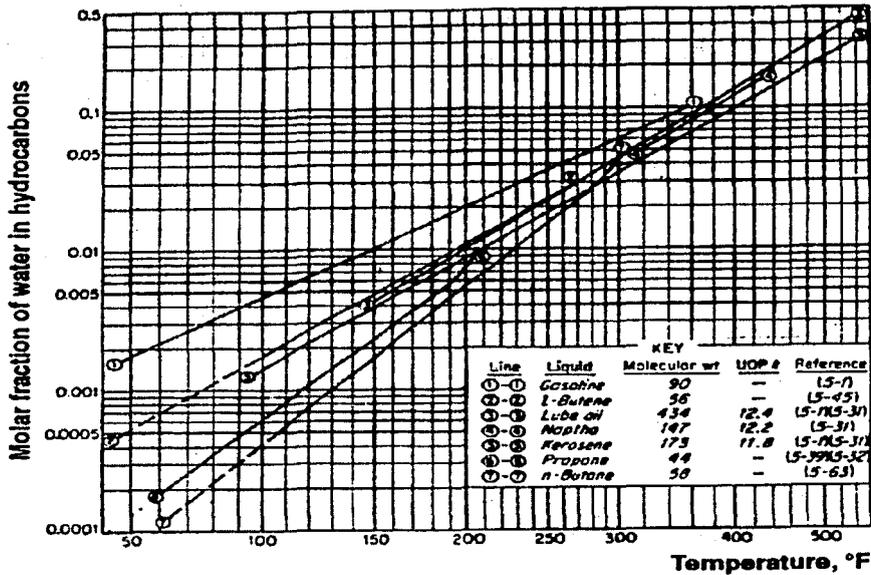
Uno de los problemas prácticos más complicados puede determinarse analizando la redistribución de humedad entre las fases de vapor y líquido, a las condiciones presentes. Esas condiciones son: presión, temperatura, composición y porcentaje de concentración de fases, especialmente en presencia de distintas sustancias inyectadas al flujo; por ejemplo, un inhibidor de formación de hidratos, un inhibidor de corrosión o solventes parafínicos (cera). Bajo tales condiciones, los datos experimentales obtenidos para el control de composición de fases dentro del pozo, son de los más confiables.

La *Figura 2-3* muestra el diagrama típico de variación en las condiciones de presión y temperatura, para flujo de fluidos, a lo largo del aparejo de producción. La *Figura 2-4* muestra la redistribución de fases del agua dentro del sistema yacimiento-pozo-superficie; en ésta se observa que todos los componentes fluidos se encuentran en su fase líquida.

En el fondo del pozo, el agua condensada aparece como consecuencia de variaciones en las condiciones de presión y temperatura. La cantidad de esta agua incrementa con la disminución de temperatura a lo largo del pozo (línea A-B). Con el decremento de presión, a la presión de saturación, el gas disuelto evoluciona del aceite a su estado libre. Parte del agua condensada se evapora y satura al gas libre (línea F-G). El punto F corresponde a las condiciones de presión y temperatura de saturación del gas y el punto G a las condiciones en la cabeza del pozo.

En la tubería horizontal se promueve un decremento de presión y temperatura ocurriendo una redistribución de componentes entre las fases vapor y líquido. Parte de los gases condensados y el vapor de agua que se encuentra saturando al gas libre, también se condensan (línea G-H).

Como se muestra en la *Figura 2-4*, cerca del 85% del agua disuelta en hidrocarburos y que tiene como trayectoria destino el separador, se condensa dentro del pozo y tuberías.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2-2 Solubilidad del agua en hidrocarburos líquidos<sup>82</sup>.

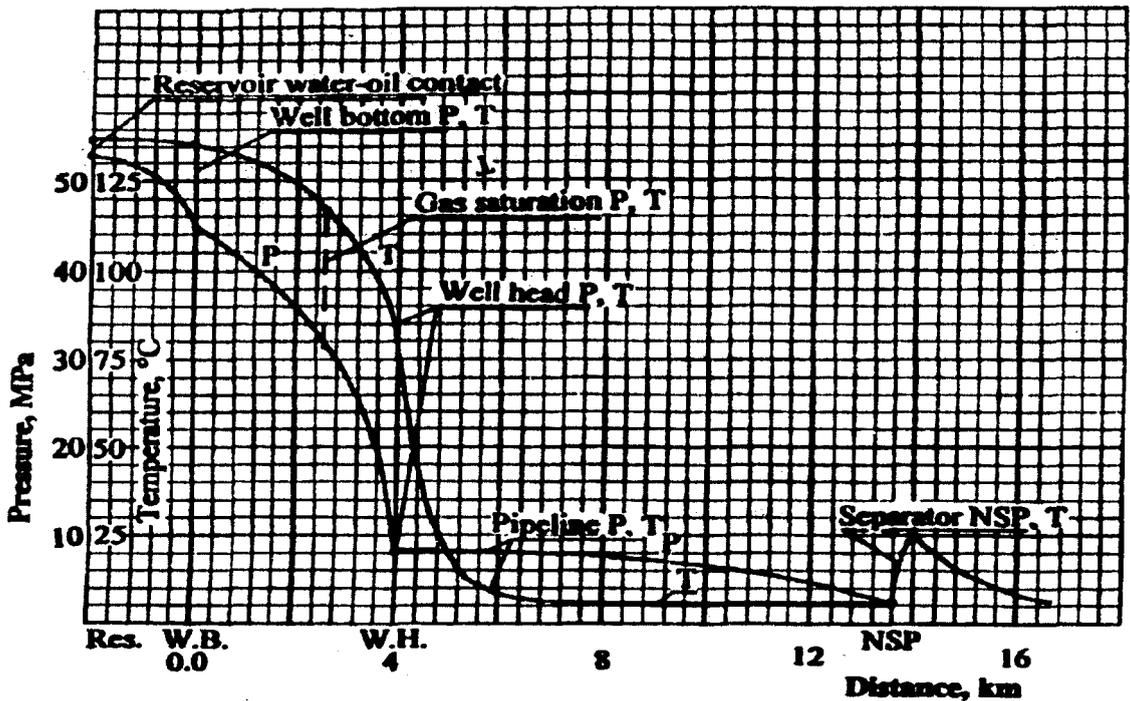


Figura 2-3 Variación en las condiciones de Presión y Temperatura del flujo de fluidos, en el complejo de producción<sup>82</sup>.

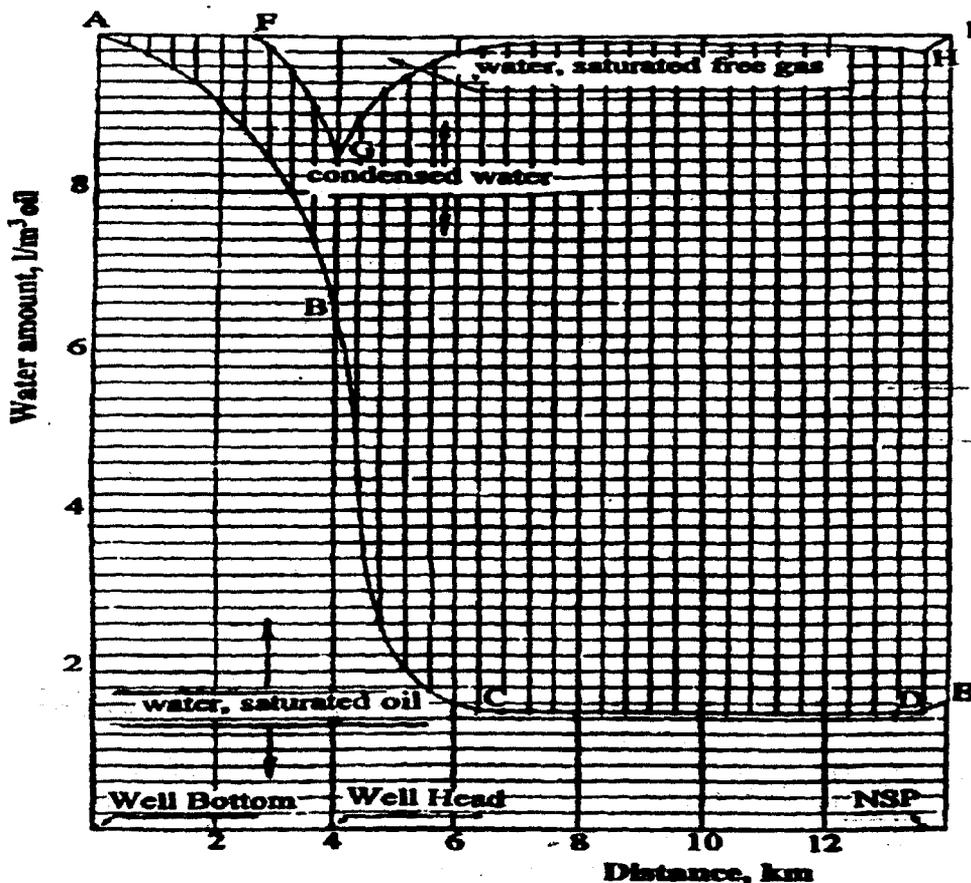


Figura 2-4 Variaciones en la disolución, condensación y vaporización del agua en el trayecto de fluidos<sup>82</sup>.

Como la temperatura del flujo decrece por debajo de la temperatura de formación de hidratos, se deben de tomar medidas para prevenir la formación de hidratos de gas.

### 2.5.2 Solubilidad del gas en agua.

Conociendo la solubilidad y potencial químico para los diferentes gases disueltos en agua y en la estructura del hidrato, es fácil determinar el porcentaje de acumulación de los hidratos.

Los gases naturales pueden ser activamente disueltos en agua, incluso a bajas presiones. La solubilidad decrece con el incremento de peso molecular de los hidrocarburos. Los gases ácidos,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  incrementan la solubilidad de gases naturales en agua. El Nitrógeno, Hidrógeno y el Helio disminuyen la solubilidad del gas en el agua.

El contenido de gas disuelto en agua puede determinarse analíticamente por la siguiente expresión:

$$RT \ln(f_i/N_i) = RT \ln K_i + V_i(P - P_0) \dots\dots\dots 2.3$$

en donde:

- $f_i$  = volatilidad del gas en la fase gaseosa, Mpa;
- $N_i$  = número de moles des gas disuelto en relación al numero de moles totales de agua, y de todos los componentes disueltos, g-mol;
- $K_i$  = coeficiente de Henry;
- $T$  = temperatura, °K;
- $P$  = presión, Mpa;
- $P_0$  = presión de vapor del solvente (agua) a la temperatura T, Mpa;
- $R$  = constante universal del gas, unidades consistentes;
- $V_i$  = volumen molar parcial de los componentes gaseosos disueltos en agua,  $cm^3/mol$ .

La *Figura 2-5* muestra la dependencia de las condiciones de presión y temperatura del metano y su solubilidad en el agua para temperaturas sobre la temperatura de formación de hidratos de gas en condiciones de equilibrio (Katz y colaboradores, 1959)<sup>30</sup>.

En la universidad de Texas se estudió la solubilidad de los gases en agua bajo condiciones de P-T de formación de hidratos. Durante el complejo estudio de cinética y correlaciones de fase para el sistema agua-gas, se determinó que el contenido de gas disuelto en agua decrece significativamente como resultado de la interfase agua-gas al formar hidratos, y como resultado de un cambio muy marcado en las fuerzas de tensión superficial en las interfaces agua-gas e hidrato-agua. La solubilidad del gas en agua y en agua en estado sólido (hielo), dependen de las condiciones de presión y temperatura: incrementan con presiones y temperaturas mas bajas que la de formación de hidratos; y la presencia de hidratos en la superficie agua-gas, incrementa con la presión y decrece a bajas temperaturas (*Figura 2-6*).

El contenido de gas disuelto en agua en estado sólido, incrementa con la presión y disminuye a bajas temperaturas. Para una presión constante, la disminución de temperatura incrementa el déficit de solubilidad de gas en agua (*Figura 2-6*). Este dato es muy importante para la cinética de formación de hidratos en tamaño de volumen de agua o en el volumen medio de poro.

*El proceso de formación de hidratos siempre comienza en la interfase agua-gas;* después de la interfase agua-gas se comienzan a formar los bloques de hidratos. El proceso de formación de hidratos transforma el tipo de superficie de contacto por medio de procesos difusión-espesor; cuando el hidrato se cristaliza puede crecer en espesor del líquido y en volumen de gas.

La *Figura 2-7* muestra la dependencia de solubilidad del metano en agua a elevadas temperaturas (arriba de 330°C), y para temperaturas mas bajas que la temperatura de formación de hidratos. En el rango de 60-80°C la solubilidad de los gases decrece con la temperatura; sin embargo, a altas temperaturas, la solubilidad incrementa con la temperatura. Estas gráficas muestran que en condiciones reales, la solubilidad del gas siempre aumenta con la presión; mientras que los efectos de temperatura son diferentes.

CONDICIONES DE FORMACIÓN

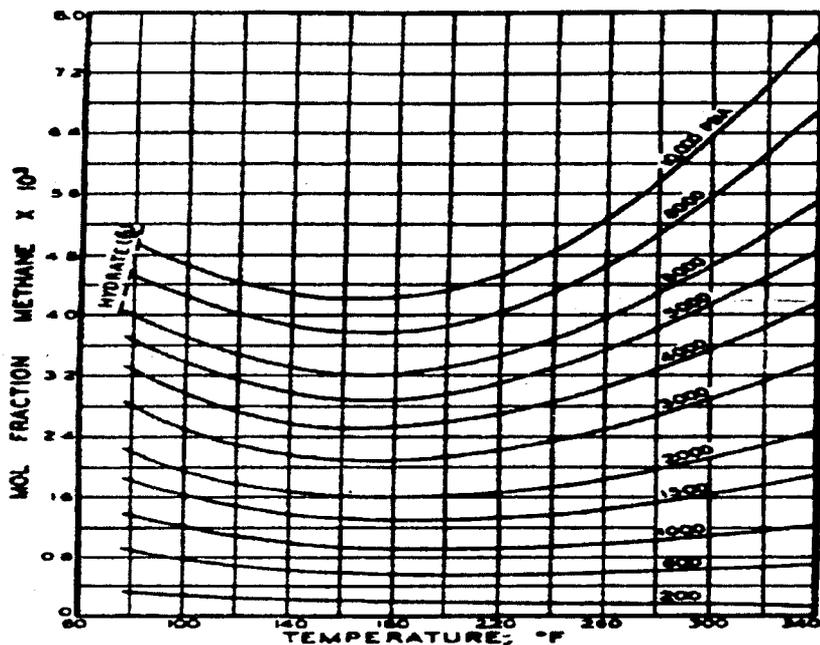


Figura 2-5 Solubilidad del metano en agua<sup>82</sup>.

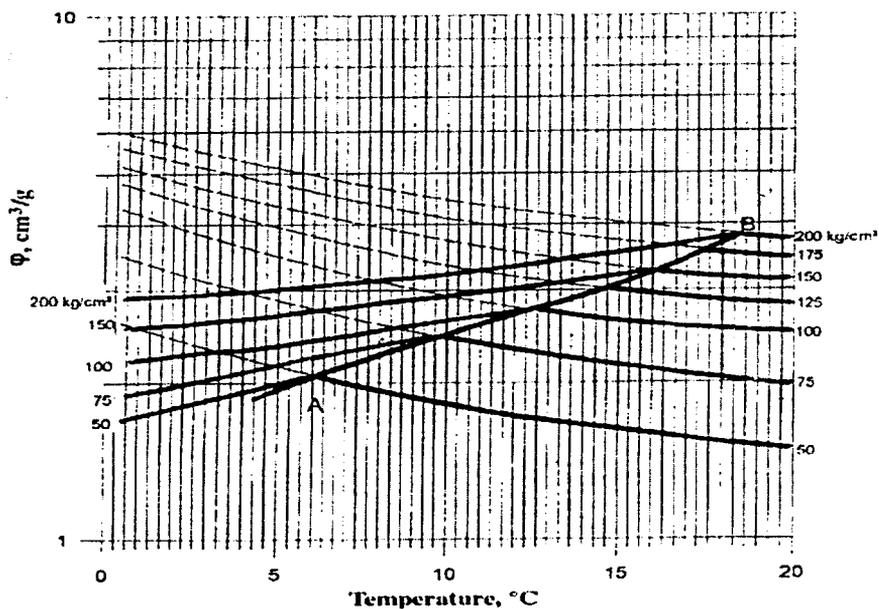


Figura 2-6 Dependencia de la solubilidad del metano en agua bajo las condiciones de presión y Temperatura en el contacto gas-agua en los límites de la película de hidratos<sup>82</sup>.

Los diagramas para la solubilidad del gas en agua (Figuras 2-6 y 2-7) muestran una curva A-B, delimitando el crecimiento de la solubilidad con la disminución de temperatura. Esta curva corresponde a las condiciones de formación de hidratos en el sistema cuando ocurre la estructuración del agua en su fase de transición, y la proporción molar agua-gas cambia bruscamente (línea CD en Figura 2-9).

Por ejemplo, a presiones de 2.6 Mpa y una temperatura de 0 °C, se disuelven 1.2 volúmenes de metano en agua líquida y 206.6 volúmenes en estado hidrato. Para una presión de 10 Mpa y una temperatura de 20°C, un volumen de agua disuelve 4 volúmenes de metano (punto E en Figura 2-9); mientras que a las mismas condiciones en estado hidrato, un volumen de agua disuelve 208 volúmenes de gas (punto F en Figura 2-9). Un volumen específico de agua incrementa en un rango del 26 al 32% durante su transición al estado hidrato, desarrollándose una alta presión de cristalización<sup>82</sup>.

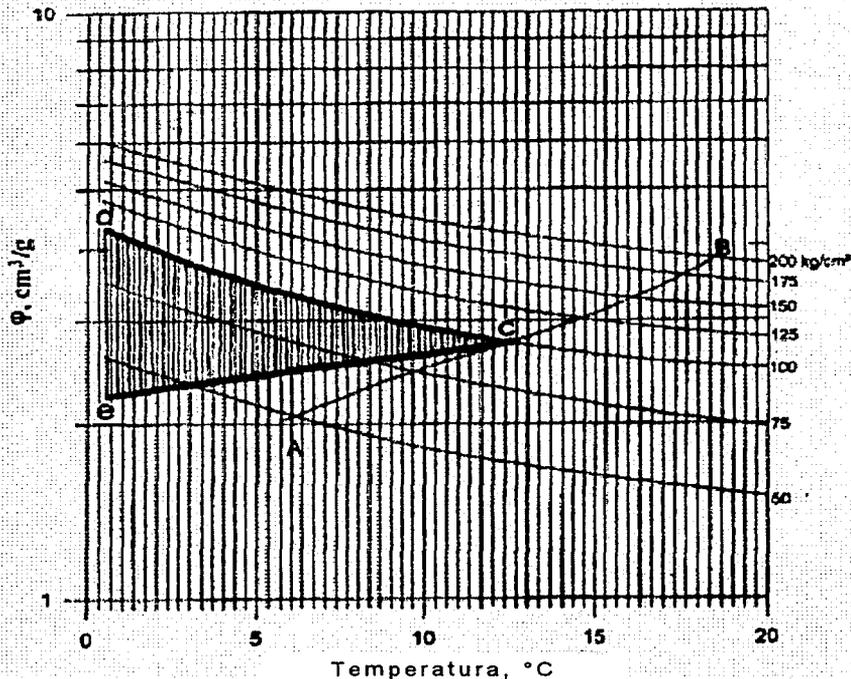


Figura 2-7 Dependencia de la solubilidad del metano en agua bajo las condiciones de Presión y Temperatura en la interfase libre (c-d), y bajo una película de hidratos dentro de los límites de agua (c-e)<sup>82</sup>.

### 2.5.3 Variaciones de humedad en los estratos de hidrocarburos durante la evolución del campo.

La variación de humedad en los depósitos de fluidos durante los cambios de presión, es el factor que indica la posible formación de hidratos en el sistema; por lo tanto, debe prevenirse la subsiguiente operación en pozos y tuberías. A menudo, especialmente en regiones costa fuera, la entrada de un inhibidor al sistema está limitado por la capacidad de flujo del inhibidor en las tuberías.

CONDICIONES DE FORMACIÓN

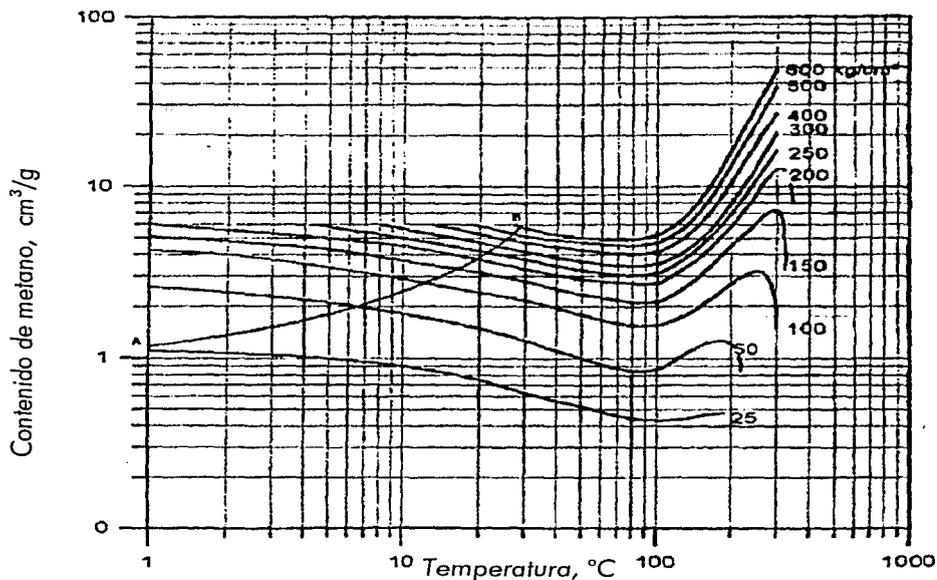


Figura 2-8 Solubilidad del metano en agua en función de presión y temperatura<sup>82</sup>.

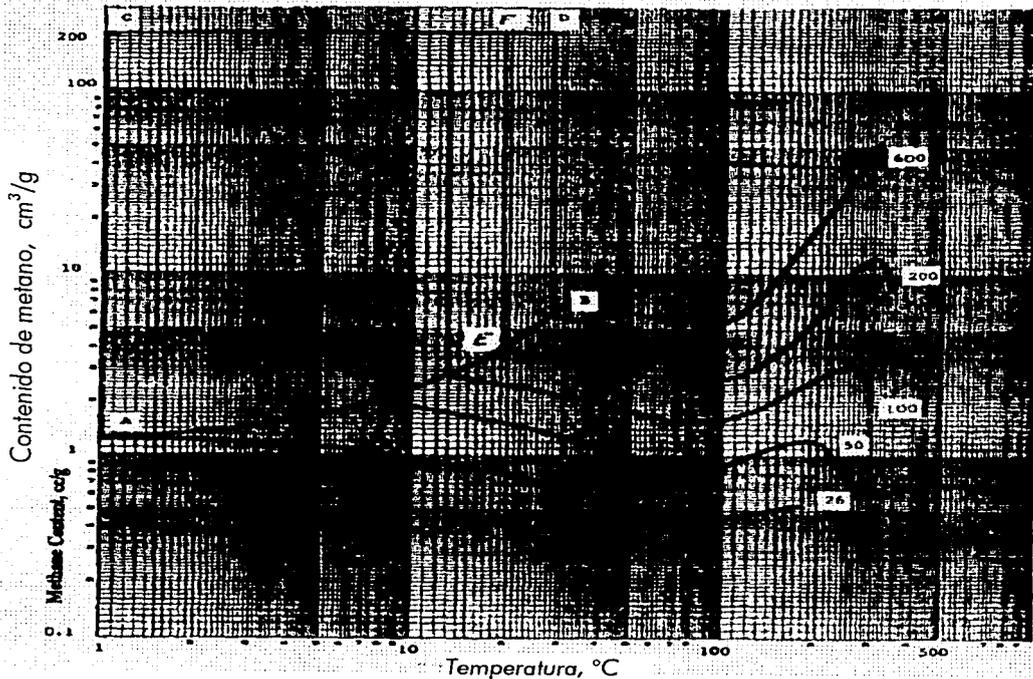


Figura 2-9 Proporción del gas (cc/g) en agua antes de formar, y ya formados los hidratos (C-D), bajo condiciones de presión y temperatura (A-B - curva de equilibrio para la formación de hidratos.)<sup>82</sup>.

Si una tubería fue diseñada para un periodo de operación inicial, cuando la presión en los estratos de hidrocarburos es máxima; entonces en los próximos años habrá una disminución en el gasto de producción; para levantar este gasto se debe incrementar el diámetro de tubería del inhibidor o sustituir el inhibidor\*, para conseguir una mayor efectividad. Cuando se utiliza algún estimulante impropio, los problemas se manifiestan como una disminución en la producción.

La elaboración de pruebas de contenido de humedad en los estratos de hidrocarburos, evita errores en la selección de métodos de prevención de hidratos y provee una mejor optimización en los regímenes de sistemas de operación.

Durante la recuperación de gas, o aceite saturado con gas, la temperatura en los estratos de hidrocarburos (del yacimiento), en la mayoría de los casos, prácticamente permanece constante por lo menos en los primeros años. La presión en los estratos de hidrocarburos cambia con el tiempo. La caída de presión se determina por el régimen de operación del estrato de gas, inyección de agua, o la combinación de ambos. El mas alto porcentaje de caída de presión se encuentra en el régimen de gas, cuando la recuperación de gas no compensa la energía del yacimiento. Como una regla, en cuanto se presenta el problema de hidratos, el porcentaje de humedad en el flujo excede el porcentaje de caída de presión. La *Figura 2-10*, muestra las líneas características que indican la variación de humedad de los hidrocarburos presentes en el yacimiento y en la cabeza del pozo, durante cierto periodo de desarrollo del campo<sup>82</sup>.

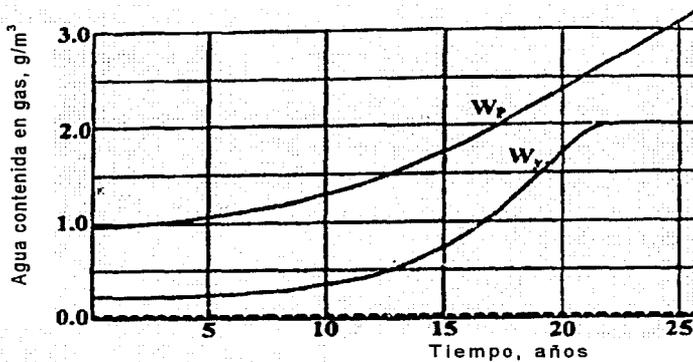


Figura 2-10 Variación en la humedad del gas durante el desarrollo del pozo ( $W_p$  es el agua contenida en el gas en la formación;  $W_c$  es el agua contenida en el gas en la cabeza del pozo P-T)<sup>82</sup>.

## 2.6 MÉTODOS PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS.

Es necesario conocer las condiciones de formación de los hidratos de gas durante el desarrollo de un plan de instalaciones y procesos de producción, transporte, procesamiento y distribución a consumidores de gas.

En la actualidad, existen diferentes métodos para determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se comienzan a formar los hidratos de gas, tales como:

\* Inhibidor: aditivo químico para disminuir corrosión

**CONDICIONES DE FORMACIÓN**

- a) método gráfico,
- b) método analítico,
- c) método gráfico-analítico y
- d) método experimental.

En esta sección solo se describirá el método analítico para determinar las condiciones termodinámicas para la formación de hidratos, ya que a partir de estas se determinan los diagramas de fase descritos en el siguiente capítulo. Los métodos restantes se describen a detalle en el *Capítulo 6*; éste es exclusivo para la descripción de métodos para la predicción de formación de hidratos de gas.

**2.6.1 Método Gráfico-analítico: determinación de las condiciones termodinámicas de formación de hidratos (para sistemas multicomponentes)<sup>81</sup>.**

Las condiciones de formación de los hidratos por lo general se determinan durante el diseño, producción, procesamiento y transporte de gas, durante el desarrollo de las medidas de prevención de formación de hidratos, y la remoción de los tapones formados a partir de hidratos.

La solución mas generalizada, basada en los estudios realizados sobre la estructura molecular de los hidratos, fue propuesta por Barrer y sus colaboradores (Barrel-Ruzichka, 1962)<sup>3</sup>, quienes hicieron las siguientes suposiciones:

Las moléculas que tienden a entraparse para formar hidratos, no forman enlaces químicos estables con las moléculas de agua circundantes.

La interacción se da gracias a las fuerzas de dispersión descritas por medio de la "Teoría del Potencial" publicada por Lennard-Jones<sup>81</sup>, o sus modificaciones posteriores.

La interacción de energía que se da durante el fenómeno de dispersión, es mucho mas débil que la de los enlaces de hidrógeno. Esto permite reflejar el efecto de entrapamiento de las moléculas huésped dentro de la estructura generada por las moléculas de agua.

Para las suposiciones anteriores los hidratos de gas deben ser considerados como soluciones sólidas "ideales", en las cuales, el soluto (molécula que da forma al hidrato) no influye en el solvente (el agua que forma la estructura del hidrato).

Al considerar un sistema cerrado, en equilibrio, el cual contiene M moles de la fase de vapor con composición  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), N moles de agua en estado hidrato y S moles de agua en su fase libre ya sea líquida o sólida (como hielo); la energía libre durante la fase de hidrato F y las condiciones de equilibrio se expresan como :

$$F = MF^\beta - RT \sum_{i=1}^2 v_i \sum Q_{ij} * \left[ \ln \frac{Q_{ij}}{\left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) * Z_{ij}} + \sum_{j=1}^n Q_{ij} + \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) \right] \dots\dots\dots 2.4$$

$$\mu_\beta = \mu^\beta - RT \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) \dots\dots\dots 2.5$$

$$\mu_j = RT \ln \frac{Q_{ij}}{\left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right)^* Z_{ij}} - RT \ln f_j + RT \ln \phi_j \quad \dots\dots\dots 2.6$$

en donde :

- F = energía molar libre del agua en la estructura del hidrato vacía ( $KJ/mol$ );  
 $Q_{ij}$  = porcentaje del llenado de las cavidades de los hidratos de tipo i ( $i=1$ ) con moléculas de gas del tipo j ( $j=1,2,\dots,n$ );  
 $Z_{ij}$  = suma estática del tipo de moléculas atrapadas j en el tipo de cavidad j;  
 $v_i$  = porcentaje de tipo de cavidades i en el número de moles de agua en los hidratos;  
 $\mu_\beta$  = potencial químico del agua en su fase líquida o sólida (hielo), ( $Kg/cm-gmol$ );  
 $\mu^\beta$  = potencial químico del agua en su fase hidrato, ( $Kg/cm-gmol$ );  
 $f_i$  = volatilidad del j-ésimo componente de gas, Mpa;  
 $\phi_i$  = función de estado de gas (potencial de Gibbs), con composición  $X_i$ , bajo la acción de bajas presiones;  
M = número de moles en la fase vapor de composición  $X_i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ), moles;  
R = constante universal de los gases, unidades consistentes;  
T = temperatura del sistema en equilibrio, °K.

El potencial de Gibbs ( $\phi$ ), del sistema a considerar, es una cantidad de potencial adicional en las fases líquida, sólida (hielo)  $S\phi_B$ , hidrato  $N\phi_H$ , y vapor  $M\phi_v$ . Basadas en las leyes generales de la termodinámica y empleando las ecuaciones de Gibbs-Duhem<sup>82</sup> (ecuaciones 2.4 a 2.6), la entalpía H del sistema considerado se expresa como:

$$H = -T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{\phi}{T} \right] = -T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{N(F^\beta + PV_H) + S\phi_B}{T} \right] - NRT \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln Z_{ij}}{dt} + MH_g \quad \dots\dots\dots 2.7$$

en donde:

- $V_H$  = volumen de hidrato contenido en una mol de agua,  $cm^3/mol$ ;  
 $H_g$  = entalpía molar de la fase gaseosa, ( $KJ/Mol$ );  
N = número de moles de agua en estado hidrato, g-mol;  
S = número de moles de agua en su fase libre ya sea líquida o sólida (como hielo), g-mol;  
F = energía molar libre del agua en la estructura del hidrato vacía, ( $KJ/Mol$ );

**CONDICIONES DE FORMACIÓN**

- $Q_{ij}$  = porcentaje del llenado de las cavidades de los hidratos de tipo  $i$  ( $i=1$ ) con moléculas de gas del tipo  $j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ );
- $Z_{ij}$  = suma estática de las cavidades de la molécula tipo  $i$  entrampadas en cavidades tipo  $j$ ;
- $T$  = temperatura del sistema en equilibrio,  $^{\circ}K$ ;
- $v_i$  = porcentaje del tipo de cavidades  $i$  en las moléculas de agua en estado hidrato;

Si se supone que algunas cantidades de calor se agregan desde el exterior del sistema, resultando en algunos de los hidratos, descomposición en agua (hielo) y gas. La entalpía del nuevo sistema  $H'$  conteniendo  $M'$  moles de gas,  $S'$  moles de agua en sus fases líquida o sólida (hielo), y  $N'$  moles de agua en su fase hidrato, esto equivale a:

$$H = -T \frac{2d}{dT} \left[ \phi \right] = -T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{N'(F^{\beta} + PV_H) + S\phi'}{T} \right] - NRT2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln Z_{ij}}{dT} + M'H'_g \dots\dots\dots 2.8$$

Suponiendo que durante la descomposición de los hidratos, la composición de la parte residual no cambia, el calor de descomposición de los hidratos se determina para 1 mol de agua:

$$\Delta H = \frac{H - H'}{N - N'} = -T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{F^{\beta} + PV_H - \phi_B}{T} \right] - RT2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln Z_{ij}}{dT} + \frac{MH_g - M'H'_g}{N - N'} \dots\dots\dots 2.9$$

Suponiendo que  $|M - M'| < M$  y usando la relación termodinámica entre la entalpía del gas y la volatilidad, se reorganiza la ecuación anterior:

$$\frac{MH_g}{N - N'} - RT2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln f_j}{dT} + H_j^0 \dots\dots\dots 2.10$$

en donde:

$H_j$  = entalpía del componente  $j$  en la mezcla de gas bajo las condiciones de presión,  $(KJ/Kg)$ .

Introduciendo una nueva variable  $C_{ij}$  :- constante de Langmiur (Davidson, 1973)<sup>12</sup>

$$C_{ij} = \frac{Z_{ij}}{kT\phi_j} \dots\dots\dots 2.11$$

La temperatura en función de la constante de Langmiur, para separar los componentes del gas natural, se describe por la ecuación:

$$C = \exp(A - BT) \dots\dots\dots 2.12$$

Los valores de las constantes  $A$  y  $B$  se dan en la *tabla 2-2*

Componentes	Cavidades			
	Pequeñas		Grandes	
	A	B	A	B
<i>Estructura I</i>				
CH <sub>4</sub>	6.9153	0.0316	6.0966	0.0279
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.4892	0.0406	11.9410	0.0418
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.1735	0.0729	20.2959	0.0729
H <sub>2</sub> S	6.0658	0.0117	4.4568	0.0117
CO <sub>2</sub>	14.9976	0.0588	15.2076	0.0589
N <sub>2</sub>	3.2485	0.0262	3.0116	0.0248
<i>Estructura II</i>				
CH <sub>4</sub>	6.0499	0.0284	6.2957	0.0285
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.4892	0.0406	11.9410	0.0418
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.1735	0.0729	20.2959	0.0729
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	18.2760	0.0462
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	9.6250	0.0182
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	13.6924	0.0277
H <sub>2</sub> S	4.8258	0.0093	2.4030	0.0063
CO <sub>2</sub>	23.0350	0.0904	25.2710	0.0978
N <sub>2</sub>	3.2485	0.0262	3.0116	0.0248

Tabla 2-2 Valores de los coeficientes A y B para determinar las Constantes de Langmuir (ecuación 2.12)<sup>82</sup>.

La presión de vapor del agua, bajo la hipótesis de una estructura de hidrato vacía (sin moléculas de gas o formadoras de hidrato), se determina mediante la ecuación:

$$\lg P_B^0 = a - b \lg T - \frac{c}{T} \dots\dots\dots 2.13$$

La temperatura se relaciona con las constantes de Langmuir  $C_{ij}$ , como lo muestra la siguiente ecuación:

$$C_{ij} = T^{b_{ij}} \exp(a_{ij} + c_{ij}/T) \dots\dots\dots 2.14$$

en donde:

$b_{ij}, a_{ij}, c_{ij}$  = son las constantes para cada componente ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) y tipo de estructura de hidrato.

$C_{ij}$  = constante de Langmuir para el  $j$ -ésimo componente del gas formador de hidratos de la mezcla en las cavidades tipo  $i$  ( $i = 1, 2$ ).

Los valores de las constantes  $a$ ,  $b$ , y  $c$  en la ecuación 2.13, para las estructuras de hidrato I y II, se dan en la Tabla 2-3.

CONDICIONES DE FORMACIÓN

Estructura	a	b	c
I	-52.7149	-22.0937	84.0985
II	-47.3503	-20.2241	299.8385

Tabla 2-3 Valores de las constantes a, b y c, para determinar la presión de vapor del agua, ecuación 2.13.

Utilizando las correlaciones (2.5, 2.6 y 2.11), ordenando la ecuación 2.13, se obtiene:

$$\Delta H = T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{F^\beta + PV_H - \phi_B}{T} \right] - RT^2 \sum_{i=1}^2 \nu_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln C_{ij} f_j}{dT} \dots\dots\dots 2.15$$

El primer término del lado derecho en la ecuación anterior, expresa la transición del calor molar del agua necesario para desocupar la estructura de hidrato; ya sea a su forma líquida o hielo, existiendo un equilibrio con el hidrato  $\Delta H_B$ . El segundo término corresponde al calentamiento en transición de las moléculas de gas atrapadas en las cavidades de hidratos ( $\Delta H_{INCL}$ ).

Las interacción energética entre moléculas de agua, en los vértices de los compuestos estructurales dodecahédricos que conforman la estructura de hidrato, puede darse; pero la disposición de moléculas de agua alrededor, con configuración semejante al hielo, es mas común. Esto permite expresar la variación externa de energía, durante la transición del agua, de su estado de agua pura a su estado hidrato, como una función lineal de temperatura. Entonces, el calor necesario para desocupar la estructura de hidrato y lograr su descomposición, se describe por medio de la ecuación<sup>82</sup>:

$$\Delta H_B^0 = AT + B + PV(V_H - V_L) \dots\dots\dots 2.16$$

en donde:

- A, B = constantes para un tipo dado de estructura de hidrato;
- $V_H, V_L$  = volúmenes molares del agua en estado hidrato y en estado puro,  $cm^3/mol$ ;
- $\Delta H_B^0$  = calor necesario para desocupar la estructura de hidrato,  $KJ/mol$ ;
- P y T = condiciones de presión y temperatura del sistema durante la descomposición de hidratos, Mpa y °K respectivamente.

El agua en equilibrio con el hidrato contiene gas disuelto. El potencial Gibbs del agua (Davidson, 1973)<sup>12</sup> es igual a:

$$\phi_b = \phi_B^0 - RT \ln \alpha \dots\dots\dots 2.17$$

en donde:

- $\phi_B^0$  = potencial Gibbs del agua pura;
- $\alpha$  = coeficiente de actividad del agua en sus fases líquida o sólida (hielo), conteniendo gas disuelto.

Suponiendo que el agua y el hidrato fueran incompresibles, e integrando la correlación, se obtiene:

$$\Delta H = T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{F^\beta + PV_H - \phi_B^0}{T} \right] = T \frac{2d}{dT} \left[ \frac{\phi_\beta - \phi_B^0}{T} \right] = AT + B - P\Delta V \dots\dots\dots 2.18$$

La diferencia entre el potencial Gibbs del agua en una estructura de hidrato desocupada  $\phi_B^0$  y en su estado puro, es igual a la diferencia de sus potenciales químicos  $\mu_\beta$  y  $\mu_B^0$ :

$$\phi_\beta - \phi_B^0 = \mu_\beta - \mu_B^0 = AT \ln T - B + CT - P\Delta V \dots\dots\dots 2.19$$

en donde: C = constante de integración.

Se puede observar de la ecuación 2.19, la diferencia entre las temperaturas del agua durante el proceso de formación de hidratos, a una presión constante; el calentamiento del agua antes de la descomposición de los hidratos, se determina por la diferencia entre las magnitudes de sus potenciales químicos. El agua obtenida por la descomposición de hidratos y la retenida en la estructura al formar hidratos, tiene un potencial químico mayor que el agua recientemente condensada, o que el agua calentada a altas temperaturas.

Reorganizando las ecuaciones 2.5, 2.6 y utilizando 2.11, 2.17 y 2.19, la correlación resultante describe el sistema hidratos-hielo-gas en condiciones de equilibrio:

$$RT^2 \sum_{\sigma=1}^2 v_i \ln \left[ 1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V + RT \ln a = AT \ln T + CT - B \dots\dots\dots 2.20$$

y las condiciones de equilibrio para el sistema hidratos-agua-gas:

$$RT^2 \sum_{\sigma=1}^2 v_i \ln \left[ 1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V (V_H - V_{Liq}) + RT \ln a = A'T \ln T + C'T - B \dots\dots\dots 2.21$$

en donde:

- $V_H, V_L$  = volúmenes molares del agua en estado hidrato y en estado puro,  $cm^3/mol$ ;
- R = constante universal de los gases;
- A, B, C = constantes para un hidrato con una estructura específica, (ver Tabla 2-4)  $J/mol \cdot K$ ;
- T = temperatura absoluta,  $^{\circ}K$ ;
- a = coeficiente de actividad del agua;
- p = presión de formación de los hidratos, Mpa.;
- $f_{ij}$  = volatilidad del j-ésimo componente en una mezcla de gas ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), Mpa;
- $v_i$  = proporción del tipo de cavidades i con respecto al número de moles de agua en estado hidrato, fracción;
- $C_{ij}$  = constante de Langmuir para el j-ésimo componente del gas formador de hidratos de la mezcla en las cavidades tipo i ( $i = 1, 2$ ), ecuación 2.11.

**CONDICIONES DE FORMACIÓN**

TIPO DE ESTRUCTURA	A	B	C	A'	B'	C'
	J/mol, K					
I	31.4	185.1	3702.5	6.3	42	-272.2
II	35.6	-212.9	4511.2	-2.1	14.1	235

Tabla 2-4 Valores de los coeficientes que intervienen en las ecuaciones que describen las condiciones de formación de hidratos en diferentes sistemas (ecuaciones 2.21 y 3.6).

La volatilidad de los componentes en la fase de vapor,  $f_i$ , se calcula utilizando la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR). La ecuación 2.20, describe las condiciones de equilibrio de fase en un sistema gas-agua-inhibidor-hidrato.

Las ecuaciones 2.14 y 2.20 junto con la ecuación de estado BWR, pueden resolverse solo mediante el método de aproximaciones sucesivas, considerando la presión,  $P$ , como la presión asignada a la composición de la mezcla de gas X y temperatura T para cada tipo de estructura de hidrato. Entre mas pequeños sean los valores de  $P$ , caracterizarán de mejor forma las condiciones de formación y el tipo de estructura de los hidratos. De comparaciones con datos experimentales, la evaluación del error de la temperatura de formación de los hidratos a la presión asignada, no excede en 1 °C.

En resumen, algunos de los parámetros de formación de hidratos para varios gases se dan en la tabla 2-5, obtenidos a partir de las condiciones termodinámicas en equilibrio (Método gráfico-analítico).

Tabla 2-5 Condiciones de estabilidad para los hidratos de algunos compuestos a la presión atmosférica y dentro del rango de temperatura  $T > 1^\circ\text{K}^{61}$ .

Agente	Nomenclatura	Fórmula química	Parámetros de la U.I.P.		Temperatura de descomposición a 101.3 Kpa, °K	Presión de disociación a T=273 °K (kpa)
			T, K	P, kPa		
Bromuro etílico	F-160B1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	274.56	22.1	274.55	20.26
Diclorometano	F-30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	274.86	21.3	274.85	15.46
Cloruro de etilo	F-160	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	277.96	78.6	273.93	26.79
Metil mercaptano		CH <sub>3</sub> SH	285.16		283.15	31.86
Dióxido de azufre		SO <sub>2</sub>	285.16	233	280.25	39.51
Bromuro de metilo	F-40B1	CH <sub>3</sub> Br	287.89	153.5	284.25	24.93
Cloruro de metilo	F40	CH <sub>3</sub> Cl	293.56	485	280.65	41.46
Fluoruro de etilo	F-161	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	295.96		276.85	33.46
Ácido selenoso		H <sub>2</sub> Se	303.15		281.15	45.59
Ácido arsénico		AsH <sub>3</sub>	301.45		274.75	81.71
Ácido selénico		SeH <sub>3</sub>			284.05	
Dióxido de cloro		ClO <sub>2</sub>	291.35		288.15	21.33
Cloruro de bromo		BrCl			287.15	16.66

### 3. COMPORTAMIENTO DE FASE

La formación de hidratos por lo regular se confunde con el proceso de condensación. La condensación del agua que se lleva a cabo en el gas natural, bajo ciertas condiciones de presión, ocurre cuando la temperatura es igual o menor a la temperatura del punto de rocío de ésta. El agua libre obtenida bajo ambas condiciones es esencial para la formación de hidratos que se formarán a igual o menor temperatura que la del equilibrio para la formación de hidratos a la misma presión. La temperatura adecuada para la formación de hidratos debe ser baja y tal vez de este modo se formen, pero nunca deberá estar por encima de la temperatura del punto de rocío del gas que los formará.

#### 3.1 COMPORTAMIENTO DE FASE GENERAL.

La *Figura 3-1* muestra el comportamiento de fase general de los hidratos para el sistema agua-gas-hidratos en equilibrio, para determinada composición de la mezcla de hidrocarburos<sup>82</sup>. La curva ABCD es la condición a la cual los hidratos se formarán. Al punto C se conoce como *punto cuádruplo*, porque cuatro fases pueden existir a esta condición de presión y temperatura<sup>65</sup>.

En el punto C los hidratos forman curvas que llegan a ser casi perpendiculares. *El punto C, en efecto, representa la máxima temperatura de formación de hidratos*<sup>65</sup>. Este se localiza por la intersección de la curva de hidratos y la curva de presión de vapor del gas que los formará<sup>82</sup>.

La línea BC se obtiene a partir de pruebas bajo condiciones de celdas estáticas<sup>65</sup>.

HFCI es la curva de presión de vapor para el gas formador de hidratos (curva de los puntos de rocío del gas en estado de hidrocarburo)<sup>82</sup>. Por encima de esta línea existen dos fases líquidas: el agua y los hidrocarburos líquidos. EBFG es la curva representativa del equilibrio sólido-líquido para el agua (o la curva del punto de congelación del agua)<sup>65</sup>. Por debajo de la línea AB no existe agua; por encima de esta misma línea, existen dos fases sólidas: hielo e hidratos<sup>82</sup>.

Para simplificar la representación de fases en equilibrio, los hidrocarburos gaseosos se consideran como componentes-simples. Dichas líneas denotan diferentes regiones en la fase de equilibrio:

- La región por encima de la curva de hidratos (curva ABCD), indica la formación de hidratos a las condiciones de presión y temperatura correspondientes. Debajo de la curva de hidratos y a la derecha de esta, indica que no se pueden formar hidratos.
- Encima de la curva de presión de vapor (curva HFCI), los hidrocarburos existen en estado líquido.
- Hacia la izquierda de la línea EBFG, el agua existe en su estado sólido, en forma de hielo. A la derecha de la línea EBFG, el agua puede estar en estado líquido. En la práctica, la región hacia la izquierda de la línea EBFG difícilmente sería encontrada, excepto quizá en áreas extremadamente frías<sup>65</sup>.

La parte de la curva BC de los hidratos, es esa porción que puede predecirse por los métodos que se describen posteriormente<sup>82</sup>.

#### 3.2 DESARROLLO DE DIAGRAMAS DE FASE PARA SISTEMAS HETEROGÉNEOS <sup>65,81,82</sup>.

El comienzo del proceso de formación de hidratos de gas depende, principalmente, de la composición del gas, de la fase en la que se encuentre el agua y de las condiciones de presión y temperatura ambiente. La relación de las condiciones de presión y temperatura del proceso de formación de hidratos, suele

representarse por un diagrama de fase para sistemas heterogéneos, con coordenadas P y T. El primer diagrama de equilibrio heterogéneo fue construido por Roozeboom<sup>63</sup> para el hidrato de clorina. Desde entonces muchos investigadores usan este diagrama para representar las condiciones de equilibrio de formación de hidratos de gas, pero solo es válido dentro de un rango de presión moderada.

En la actualidad se han obtenido diagramas completos para el estado heterogéneo del sistema gas-agua, para gases cuya temperatura crítica excede la temperatura de formación de hidratos a  $T > 0^{\circ}\text{C}$  (Figura 3-2), y para gases cuya temperatura crítica es menor que la del punto de congelación del agua (Figura 3-3).

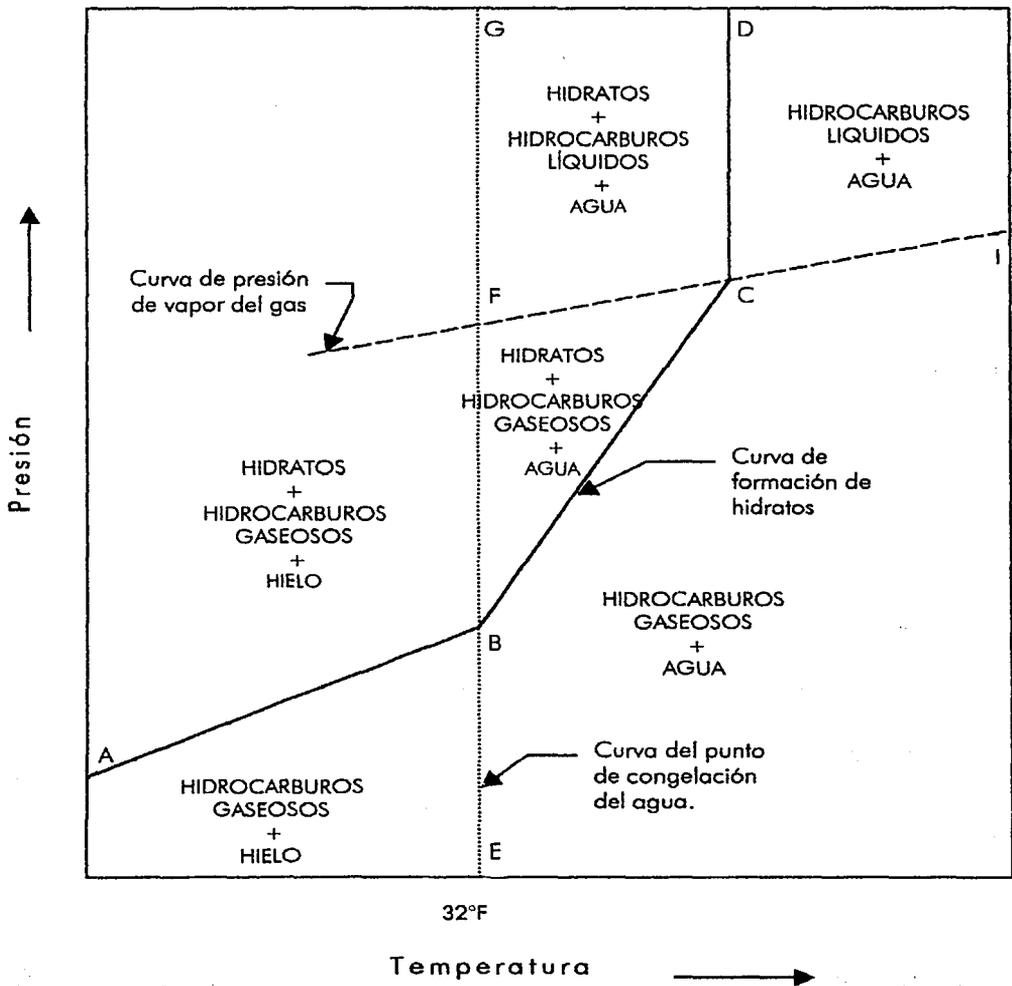


Figura 3-1 Diagrama de fase para el equilibrio del sistema gas-agua-hidratos<sup>65</sup>.

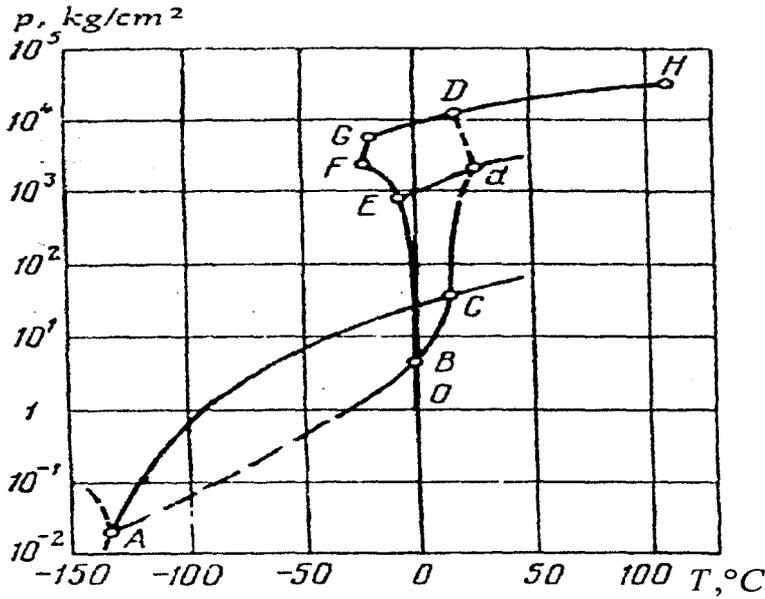


Figura 3-2 Diagrama de fase heterogéneo para el sistema gas-agua para el gas  $C_2H_6$ , del cual, la temperatura crítica es mayor que la temperatura de formación de hidratos<sup>81</sup>.

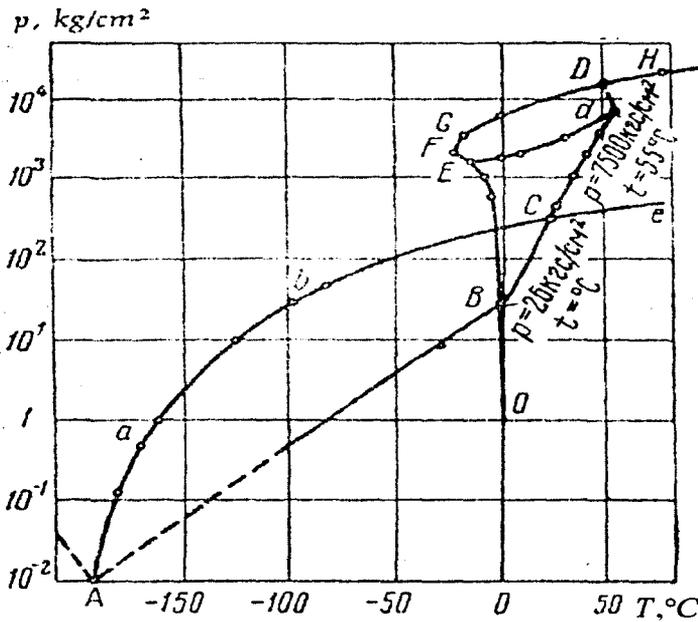


Figura 3-3 Diagrama de fase para el estado heterogéneo del sistema gas-agua, para gases de  $CH_4$ , cuya temperatura crítica es mas baja que la temperatura de formación de hidratos<sup>81</sup>.

**COMPORTAMIENTO DE FASE**

La curva OFGH representa las condiciones de temperatura y presión de congelamiento del agua. La curva AC (Figura 3-2) muestra la relación entre la presión de vapor del gas formador de hidratos en su estado puro, (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), con respecto a la temperatura. La curva de equilibrio muestra la dependencia de la temperatura de formación de hidratos, con respecto a la presión; muestra las características del agua y del gas formador de hidratos, ambos en el estado de vapor. La derivada de la curva BC es  $dT/dP > 0$ . La curva CdD determina las condiciones de formación de hidratos para el agua y para gases formadores de hidratos, ambos en estado líquido.

La pendiente de la curva Cd depende de la naturaleza de los cambios de volumen específico de los gases formadores de hidratos, a medida que este se convierte de gas a su estado de hidrato. Esta pendiente se caracteriza por el valor:

$$\frac{dT}{dP} = T\Delta V / \lambda \dots\dots\dots 3.1$$

en donde:

- T = temperatura del sistema, °C;
- $\Delta V$  = cambio en volumen molar durante la conversión del gas que formará hidratos al estado del hidrato, cm<sup>3</sup>/mol;
- $\lambda$  = calor de formación del hidrato a una temperatura dada T, Kcal.

$$\Delta V = V - V_H \dots\dots\dots 3.2$$

en donde:

- V = volumen molar del gas que formará hidratos a las condiciones de presión y temperatura de equilibrio, cm<sup>3</sup>/mol;
- V<sub>H</sub> = volumen molar del gas que forma hidrato, en su estado hidrato, cm<sup>3</sup>/mol.

Con  $\Delta V > 0$ , la curva CdD tiene una pendiente en sentido hacia la derecha (sentido horario); con  $\Delta V < 0$ , hacia la izquierda (sentido anti-horario).

Para gases cuya temperatura crítica es mayor que la temperatura de formación de hidratos, se conoce la relación que existe entre la compresibilidad de esos gases y la presión requerida para conservarlos en su estado líquido. Sabiendo la composición de los hidratos y su densidad a determinadas condiciones de presión y temperatura, es fácil determinar el volumen específico de los gases que forman hidratos en su estado hidrato y, a su vez encontrar  $\Delta V$ .

Los cálculos muestran que a presiones relativamente bajas, la curva Cd se dirige hacia la derecha para los gases que forman hidratos: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y Cl, pero hacia la izquierda, para C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y CHCl<sub>3</sub>. Los datos experimentales para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y cloroformo, confirman la suposición expresada.

La curva Ed define las condiciones de P y T a las cuales  $dT/dP = 0$ ; que es durante la formación de hidratos a una presión determinada en un punto d. El volumen molar del gas en estado libre y en su

estado hidrato son iguales en ese punto. Para la relación  $P < P_d$ , se observa que  $\frac{dT}{dP} > 0$ ; mientras que para  $P > P_d$ ,  $\frac{dT}{dP} < 0$ . Esto nos indica que, la temperatura correspondiente a un punto  $d$ , es crítica para el hidrato a cierta composición.

El diagrama para el estado heterogéneo del sistema agua-gas en la región correspondiente a la existencia de hidratos, se caracteriza por la presencia de varios *puntos cuadrupolares*. Para gases cuya temperatura crítica es mas alta que la temperatura de formación de hidratos a  $T > 0^\circ\text{C}$  (etano, propano, butano,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.), hay cuatro puntos cuadrupolares: A, B, C, y D (véase la Figura 3-2). El punto A, se determina por la intersección de la curva de presión de vapor (AC) del gas que formará hidratos, con la curva de equilibrio de formación de hidratos a una  $T < 0^\circ\text{C}$ . Para un punto A, el gas G, el gas licuado  $G_1$ , el hidrato H y el hielo, están todos en equilibrio. Conociendo la dependencia analítica de la presión de vapor de los gases que formarán hidratos, con la presión de equilibrio de formación de hidratos en T (con T inicial  $< 0^\circ\text{C}$  en cada caso), uno puede determinar los parámetros del punto A. La exactitud para determinar la posición del punto A, depende de la exactitud de la ecuación representativa de la dependencia entre la presión de vapor y la presión de formación de hidratos a  $T < 0^\circ\text{C}$ . La determinación experimental del parámetro A es complicada.

El punto B es el segundo punto cuadrupolar y se encuentra en la intersección de la curva de equilibrio de formación de hidratos ABC con la curva del congelamiento del agua, OF. En el punto B, el gas, el agua, el hielo y los hidratos están en equilibrio. La posición del punto B puede ser determinada experimentalmente o analíticamente. Esto se hace por la resolución de sistema de ecuaciones en función de la temperatura de congelación del agua, y la temperatura de formación de hidratos con su respectiva presión.

El tercer punto cuadrupolar es C. Esta posición se determina por la intersección de la curva de presión de vapor del gas formador de hidratos, con la curva de equilibrio para la formación de hidratos. En el punto C, el gas, el agua, los hidratos y gases condensados están en equilibrio. Debido a un gran numero de investigaciones, la temperatura en C se considera como crítica, que es "la temperatura sobre la cual los hidratos no se pueden formar a cualquier presión". Esas investigaciones indican que la temperatura crítica del metano debe ser de  $+21.5^\circ\text{C}$ ; etano de  $+14.5^\circ\text{C}$ , propano de  $+8.5^\circ\text{C}$  y dióxido de carbono de  $+10^\circ\text{C}$ . Esos datos no pueden ser correctos puesto que la temperatura en el punto C puede representar el punto crítico solo para gases cuya derivada, a presiones arriba del punto C, debería ser  $\frac{dT}{dP} < 0$ ; por ejemplo, para el propano y cloroformo. Por otro lado, la mayoría de los gases, a presiones arriba de C, se caracterizan por la relación  $\frac{dT}{dP} > 0$ ; como el caso del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.

Las condiciones de formación de hidratos ( $P > P_c$ ) para el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , licuados, se han estudiado experimentalmente. Se concluyó que la temperatura correspondiente al punto C no es la crítica. Fue posible construir un diagrama del estado heterogéneo completo para el sistema gas-agua bajo condiciones de formación de hidratos. La temperatura en C en general no es la crítica; ésta solo determina la presión a la cual se forman los hidratos de los condensados de gas formador de hidratos.

En el diagrama de fase heterogéneo, la temperatura crítica de formación de hidratos se determina por medio del punto correspondiente al valor de presión, en el cual, el volumen específico de los gases formadores de hidratos en estado libre y en el estado hidrato, son iguales. Un extenso aumento en la presión lleva a un aumento en el volumen específico del gas durante su conversión al estado hidrato, que es en donde  $\frac{dT}{dP} < 0$ .

D es el cuarto punto cuádrupolar. Este representa la intersección de la curva de equilibrio de formación de hidratos CdD con la curva del punto de congelación del agua (GH) a altas presiones. En este punto el hielo, agua, gas y los hidratos están en equilibrio.

El diagrama de fase del sistema heterogéneo gas-agua para gases cuya temperatura crítica es menor a la temperatura del punto de congelación del agua (curva OF en la Figura 3-3), se caracteriza por solo tres puntos cuádrupolares.

La Figura 3-3 muestra la forma del diagrama de fase para el metano. La curva AbC expresa la dependencia de la presión de vapor del metano con la temperatura. El punto a, representa las condiciones de presión y temperatura de cristalización para el metano puro dentro de la curva de saturación. Al punto b le corresponden la temperatura y presión crítica para el metano. La curva bC representa un levantamiento termal a la presión del metano, a un volumen constante. La presión de la curva OFGH depende del punto de congelación del agua. La curva AB, determina la relación de presión de formación de los hidratos con la temperatura a  $T < 0^{\circ}\text{C}$ . Los puntos A y B, como en la Figura 3-2, son cuádrupolares.

La principal característica de los diagramas heterogéneos para gases cuya temperatura crítica está por debajo de la temperatura del punto de congelación del agua, es la presencia de la curva que se forma sobre el punto C. El cambio de signo de la derivada de la curva BdD ocurre en el punto d porque con la formación de hidratos, donde  $P < P_d$ , disminuye el volumen molar; como cuando el gas se convierte de su estado libre a su forma de hidrato. La curva Ed corresponde al valor de la presión a la cual, el volumen específico del gas libre es igual al del gas en su estado de hidrato, en sus correspondientes condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos (curva Bd). Así, con  $p > p_d$ , tenemos

$\frac{dT}{dp} < 0$ ; que es la temperatura de formación de hidratos correspondiente al punto d (temperatura crítica). Anterior a esta condición, el hidrato no puede formarse a cualquier condición de presión.

El tercer punto cuádrupolar D corresponde a la temperatura, la cual es menor que la temperatura crítica  $T_d$ .

Al construir los diagramas de fase para gases en sistemas heterogéneos agua-gas, se tomaron condiciones en donde se permitió:

1. El efecto de solubilidad del gas en agua, en donde el punto de congelación del agua no fue considerado.
2. No se consideró la posibilidad de nuevas modificaciones en los cristales de hidratos a temperaturas extremadamente bajas, o a presiones muy altas (no se cuenta con datos teóricos o experimentales que indiquen la presencia de dichas modificaciones).

### 3.3 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE FORMACIÓN DE HIDRATOS EN DIFERENTES SISTEMAS TERMODINÁMICOS<sup>82</sup>.

(Determinación de las condiciones de equilibrio para el desarrollo de los diagramas de fase heterogéneos)

Las condiciones de formación de los hidratos se basa en la información básica inicial de formación de hidratos, y en el diseño y uso de las instalaciones.

Las condiciones de equilibrio de los sistemas agua-hidratos-gas e hidratos-hielo-gas, se encuentran por analogía con la derivación de las ecuaciones 3.3 y 3.4:

$$RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[ 1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V + RT \ln a_w = AT \ln T + BT - C \dots\dots\dots 3.3$$

$$RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[ 1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V + RT \ln a_w = AT \ln T + BT - C \dots\dots\dots 3.4$$

En el punto *cuádruple*  $T_0$  (hidrato-agua-hielo-gas) la composición de la fase hidrato formada de agua + gas y hielo + gas son la misma, como se muestra en la *ecuación* 3.5, entonces de las *ecuaciones* 3.3 y 3.4 se determina:

$$T_0(A - A') \ln T_0 + (B - B')T_0 + (C - C') = RT_0 \ln \left( \frac{a_w}{a_l} \right) + P(V_w - V_l) \dots\dots\dots 3.5$$

La relación existente entre los coeficientes A y A', B y B', C y C' puede determinarse del análisis de las condiciones de equilibrio, calentamiento de formación, y capacidad de calentamiento de los hidratos bajo las condiciones del punto *cuádruple* a  $T \approx 0^\circ C$ .

De la continuidad del diagrama de fase, en este punto *cuádruple* en donde las fases de agua, hidrato, hielo y gas están en equilibrio; de la *ecuación* 3.5 se obtiene:

$$T_0(A - A') \ln T_0 + (B - B')T_0 + (C - C') \approx 0 \dots\dots\dots 3.6$$

Así, en orden de descripción de las condiciones de formación de los hidratos y del calor de descomposición de los hidratos a  $T = 1^\circ C$ , este es suficiente para conocer las constantes A, B, C, A', B', C' para las estructuras de hidratos de ambos tipos. Los valores de los coeficientes A, B, C fueron determinados a través de procesos experimentales encontrando los parámetros de formación del hidrato de metano (estructura I) y la mezcla propano-metano (estructura II). Los resultados para los coeficientes A, B, C, A', B', C' para los hidratos de las estructuras I y II se presentan en la *Tabla* 2-5.

*Comparando los resultados y los datos experimentales para los componentes puros y las mezclas de gas natural, se muestra buena convergencia. Los resultados obtenidos indican que el error de cálculo en la temperatura de formación de hidratos bajo su efecto de presión, para valores por encima de 30 Mpa (hidratos de nitrógeno) y 16 Mpa (hidratos de gas natural), no excede a 1°C.*

En la práctica, dentro de la ingeniería petrolera, los diagramas heterogéneos son utilizados para estimar las condiciones de formación de hidratos para gases en forma individual y para mezclas de gas natural. Se utilizan diagramas trazados en base a puntos obtenidos experimentalmente dependientes de las condiciones de formación de gas (descomposición) de los hidratos estudiados en un rango de presión y temperatura dado.

El diagrama de estado heterogéneo del sistema hidrato-agua-gas se caracteriza por la presencia de varios puntos *cuádruples*. Para gases cuya temperatura crítica esta por encima de la temperatura de formación de hidratos a  $T > 0^\circ C$ , existen cuatro puntos *cuádruples*. El primer punto *cuádruple* representa el equilibrio de las fases hidrato, hielo, gas sólido (cristalizado) o licuado y gas. Por lo regular este punto ocurre al alto vacío y bajas temperaturas. Al segundo punto *cuádruple* corresponden las fases hidrato, hielo, agua, y gas en equilibrio. En el tercer punto, las fases hidrato, gas licuado, agua y gas. Al cuarto punto corresponde la máxima temperatura de estabilidad del hidrato en la región del agua en estado líquido; coexisten las fases: hidrato, hielo a punto de derretirse (hot ice), agua-gas. Los gases con temperatura crítica por debajo del punto de congelación del agua, se caracterizan por solo tres puntos *cuádruples*.

La *Figura* 3-4 muestra la dependencia de la Temperatura vs. Presión del metano y  $CO_2$  para bajas temperaturas y altas presiones, respectivamente.

La *Figura 3-5* muestra mas detalladamente la dependencia P-T de la formación de hidratos de metano en la región de altas presiones. (Los datos para la formación de hidratos de metano se muestran en la *Tabla 3-1* por Makogon y Sloan (1994)<sup>41</sup>; Marshal, Saito, y Kobayashi (1964)<sup>45</sup>; Dyadin, Aladko y Larionova (1966)<sup>15</sup>.

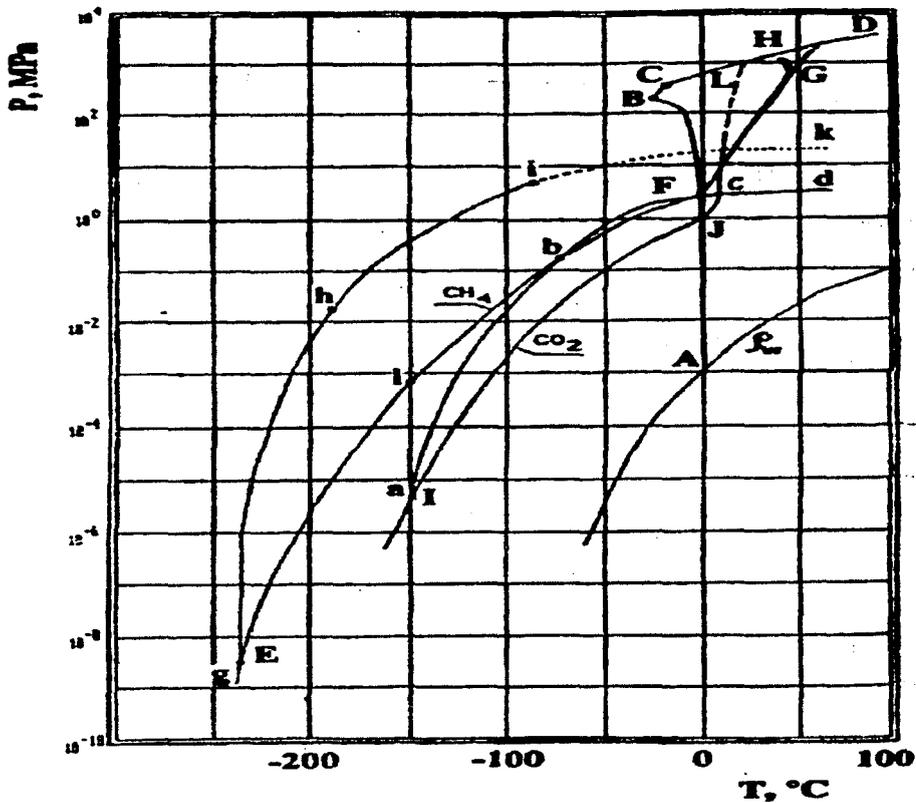


Figura 3-4 Condiciones de formación de los hidratos de metano y CO<sub>2</sub>. [Makogon, 1997]<sup>81</sup>.

aBCD	curva de transición de la fase agua-hielo
ghik	curva de presión de vapor del metano (CH <sub>4</sub> )
abcd	curva de presión de vapor del dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )
glbFGH	curva de equilibrio P-T del hidrato de metano
aJcL	curva de equilibrio P-T del dióxido de carbono
<i>p<sub>w</sub></i>	curva de presión de vapor del agua
AFBCD	curva de transición de las fases agua-hielo
EFGgH	curva de equilibrio P-T para el hidrato del metano

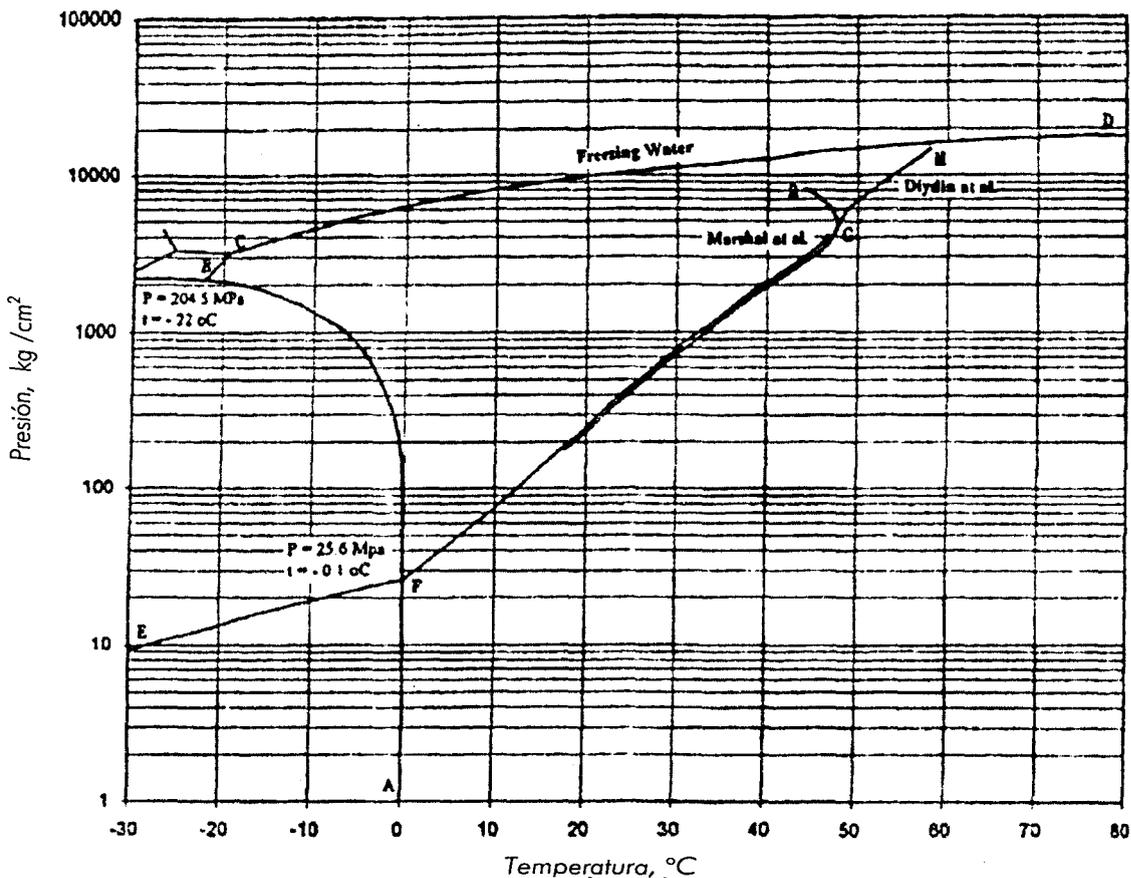


Figura 3-5 Equilibrio Presión-Temperatura para los hidratos de metano. [Por: T. Y. Makigon<sup>40</sup>, E.D. Slone, 1994<sup>69</sup>; D. R. Marshal, S. Saito<sup>45</sup>, R. Kobayashi, 1964<sup>33</sup>; Y. A. Dyadin<sup>15</sup>, E. Y. Aladko, E. G. Larionova, 1996<sup>82</sup>]

P, MPa	T, °K	P, MPa	T, °K	P, MPa	T, °K
2 x 10	37	67.41	301.2 <sup>+</sup>	600.0	320.3 <sup>''</sup>
1 x 10	85	114.18	306.3 <sup>+</sup>	658.0	319.1 <sup>''</sup>
1 x 10	128	157.33	309.9 <sup>+</sup>	707.0	322.8 <sup>''</sup>
1 x 10	157	192.95	312.3 <sup>+</sup>	784.0	319.0 <sup>''</sup>
8.25 x 10	190.15 <sup>+</sup>	212.56	313.2 <sup>+</sup>	786.0	325.0 <sup>''</sup>
1 x 10	193	244.62	314.6 <sup>+</sup>	814.0	325.3 <sup>''</sup>

COMPORTAMIENTO DE FASE

1.31 x 10	198.15°	279.85	316.3+	816.0	316.8"
2.22 x 10	208.15°	329.32	317.8+	840.0	325.1"
3.57 x 10	218.15°	378.86	319.3+	874.0	325.6"
9.55 x 10	243.15°	409.42	319.7+	902.0	326.0"
1.798	262.4	37.0	296.5+	956.0	326.2"
2.6	273.1	59.9	300.7+	1000.0	327.7"
7.5	283.1	162.0	310.4	1106.0	327.2"
10	285.6	317.0	318.3"	1200.0	328.0"
16.40	290.3+	358.0	319.0"	1219.0	328.4"
30.89	295.1+	405.0	320.0"	1335.0	329.6"
33.8	295.8+	450.0	320.1"	1426.0	330.1"
45.65	297.7+	506.0	320.5"	1500.0	330.4"
58.63	299.8+	548.0	320.6"	1525.0	330.4"

Tabla 3-1 Condiciones de Presión y Temperatura de equilibrio para los hidratos de metano.

\* Makogon T. Y., Sloan E. D. (1994)<sup>41</sup>.

+ Marshal D. R., Saito S., Kobayashi R. (1964)<sup>45</sup>.

" Kiyadin Y.A., Aladko E. Y., Larionoval E. G. (1996)<sup>82</sup>.

La Tabla 3-2 muestra las condiciones de formación de hidratos estables a la presión atmosférica y  $T > 0$  °C.

Gas	Molecular Diameter, nm	Critical		T, K at MPa	Quadruple Points									
		P, MPa	T, K		I		II		III		IV			
Ar	0.38	4.604	150.85	149.15			8.7	272.35						
Kr	0.4	5.43	209.35	245.35			1.46	273.05						
Xe	0.458	5.764	289.74	269.75			0.16	273.15	1.835	297.85				
N <sub>2</sub>	0.41	3.469	126.05				14.338	271.9						
O <sub>2</sub>	0.42	5.133	154.38				10.1	272.5						
CH <sub>4</sub>	0.436	4.60	190.75	191	2 x 10 <sup>9</sup>	36	2.563	272.9				1650	331	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.55	4.98	305.42	241			0.53	273.1	3.39	287.8				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.628	4.341	369.95	262.1			0.172	273.1	0.556	278.8				
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.65	3.534	408.12	270.0			0.113	273.1	0.167	275.0				
H <sub>2</sub> S	0.458	9.005	373.51	273.55			0.093	272.8	2.239	302.7				
CO <sub>2</sub>	0.512	7.382	304.19	217.0	5 x 10 <sup>6</sup>	121	1.256	273.1	4.499	283.0		900	287	
Cl <sub>2</sub>				282.85			0.0316	272.93	0.84	283.1				
SO <sub>2</sub>				279.95			0.039	270.55	0.233	285.25				
SF <sub>6</sub>				274.15			0.08	273.15	1.99	277.15				

Tabla 3-2 Parámetros de los puntos cúadruple para los hidratos de algunos gases<sup>82</sup>.

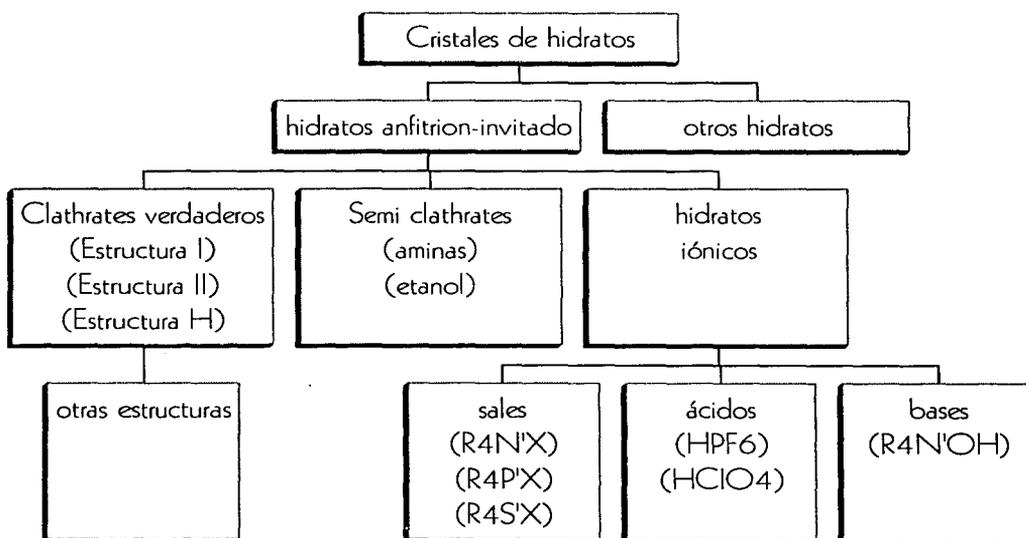
## 4. PROPIEDADES QUÍMICAS

Los hidratos, conocidos también como "hidratos de gas", "hidratos de metano", o "clathrates" (de la palabras griega y latina para "emparrillado"), presentan una estructura similar al hielo, excepto que las moléculas de gas se encuentran ubicadas dentro de los cristales en vez de estar entre ellos. La unidad básica de los hidratos, es un cristal hueco de moléculas de agua con una sola molécula de gas flotando en el interior; los cristales se agrupan en un enrejado compactado. A juzgar por las pocas ocasiones en que se les ha podido observar, los hidratos se asemejan físicamente al hielo; pero no actúan como éste, ya que se queman cuando se les enciende con un cerillo<sup>65</sup>.

### 4.1 MORFOLOGÍA DE LOS HIDRATOS DE GAS.

Los hidratos de gas son minerales del grupo de hidratos conocidos como "Clathrates", muy extensos en la naturaleza. La *Tabla 4-1* muestra la mejor subdivisión para los cristales de hidratos.

Hasta ahora las celdas unitarias de solo tres estructuras de hidratos han sido determinadas gracias al esfuerzo de investigadores como Davidson y Ripmeester con colaboradores (1974-1994)<sup>59</sup>.



*Tabla 4-1 Representación esquemática de los tipos de hidratos.*

La *Figura 4-1* presenta la forma de cavidades poliédricas elementales y sus características (Ripmeester y colaboradores, 1993)<sup>59</sup>.

La *Figura 4-2* presenta un esquema de la estructura I de hidratos formado por cavidades primarias, y la *Figura 4-3* presenta este esquema para una estructura de hidrato tipo II.

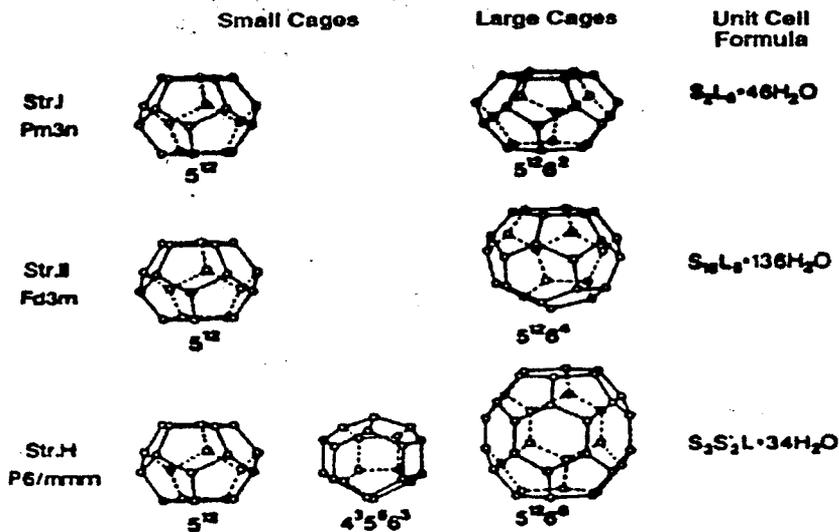


Figura 4-1 Forma de los poliedros de hidratos tipo "clathrate"<sup>81</sup>.

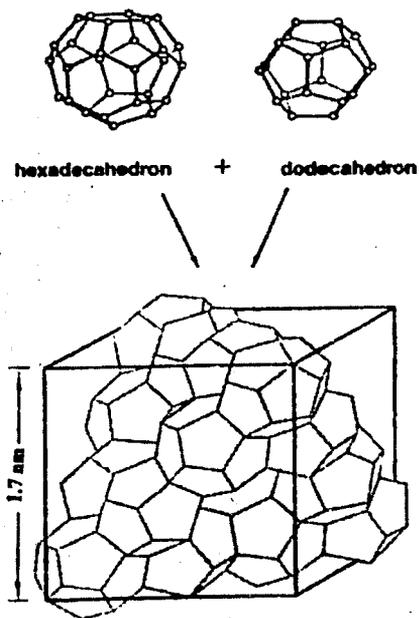


Figura 4-2 Estructura cristalina de los hidratos de gas tipo "estructura I"<sup>81</sup>.

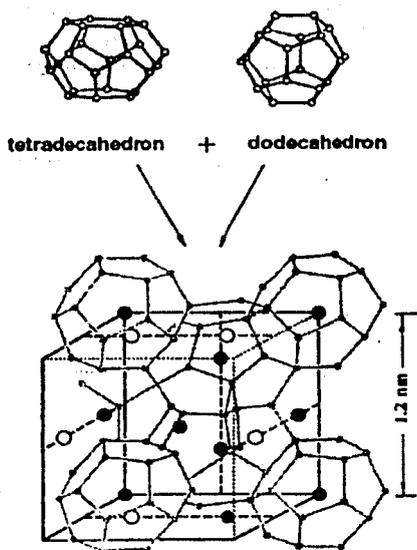


Figura 4-3 Estructura cristalina de los hidratos de gas tipo "estructura II"<sup>59</sup>.

La Figura 4-4 muestra un monograma con datos establecidos por Davidson y Ripmeester<sup>59</sup>, para explicar la formación de estructuras de hidratos a partir de gases y líquidos volátiles, dependiendo del tamaño molecular.

Un hidrato de gas es una solución sólida. El solvente es el agua cuyas moléculas unidas a causa del hidrógeno van generando una estructura tridimensional, y los espacios formados, van siendo ocupados por las moléculas volátiles de gas. La organización estructural de este esqueleto lo forman las moléculas de agua y depende estrictamente de la forma y tamaño de las moléculas de gas, las cuales van ocupando las cavidades formadas por el agua entrando en contacto con ésta.

Una enorme variedad en formas y energía de moléculas de gases que formarán hidratos, determina el que los entrapamientos de hidratos puedan tener numerosas estructuras cristalinas. Hasta nuestros días, solo se han caracterizado por el estricto porcentaje agua-gas y parámetros geométricos.

La Tabla 4-2 enumera las formas de hidratos que mas prevalecen, catalogando algunos de estos como bi-estructurales; es decir, pueden formar dos tipos de estructuras, (Ripmeester y colaboradores, 1993)<sup>59</sup>.

Las Tablas 4-3 y 4-4 presentan las características más comunes de las estructuras de hidratos descubiertas hasta el momento.

Las estructuras cristalinas de hidratos formados a partir de gas son muy variadas y no están limitadas por las estructuras I, II y H descubiertas a través de las investigaciones de Davidson y Ripmeester<sup>59</sup>. Se debe notar que durante el estudio de las estructuras de hidratos, estos fueron obtenidos a presiones relativamente bajas para la interfase libre gas-agua. Los hidratos obtenidos a temperaturas sub-zero (en zonas árticas) y a presiones de 1-2 Gpa, tendrán una estructura diferente y mas compleja.

Tabla 4-2 Potencial químico de algunos gases formadores de hidratos en el medio ambiente e industrial<sup>B2</sup>.

Alcanos	Alquenos, Alquinos, Aromáticos.
Metano (I)	Etileno (I)
Etano (I)	Propileno (II)
Propano (II)	Isobutileno (II)
Isobutano (II)	Alkeno (II)
Butano (II)*	Cis-2-Buteno (II)
Neopentano (II)*	2,3 Dimetil 1-2-buteno (H)*
2 Metilbutano (H)*	2,3 Dimetil 1-1-buteno (H)*
2,2 Dimetilbutano (H)*	3,3 Dimetil 1-2-buteno (H)*
2,3 Dimetilbutano (H)*	Acetileno (I)
2,2,3 Trimetilbutano (H)*	Metilacetileno (II)
Hexametileno (H)*	3,3 Dimetil 1-2-buteno (H)*
2,2 Dimetilpentano (H)*	Benceno (II)
3,3 Dimetilpentano (H)*	
Cicloalcanos, Cicloalquenos	Inorgánicos
Ciclopropano (I;II)	O <sub>2</sub> (II)
Ciclobutano (II)	N <sub>2</sub> (II)
Ciclopentano (II)	H <sub>2</sub> S (I)
Ciclohexano (II)	CO <sub>2</sub> (II)
Metilciclopropano (II)	SO <sub>2</sub> (II)
Metilciclopentano (H)*	Cl <sub>2</sub> (I)
Metilciclohexano (H)*	CFCs
1,2 Dimetilciclohexano (H)*	
Ciclooctano (H)*	
Ciclopenteno (II)	
Cis Cicloocteno (H)*	

I, II, H se refiere a los tipos de estructura. El asterisco indica que requiere la ayuda de un gas para su estabilidad.

**Tabla 4-3 Características de las estructuras de hidratos tipo I, II y H<sup>82</sup>.**

Designación	Parámetro de espaciamiento del grupo de enlace	Tipo de arreglo molecular	Estequiometría
Estructura I	Pm3n 1.20 nm	D,T	3M <sub>D</sub> 6M <sub>T</sub> 46H <sub>2</sub> O
Estructura II	Fd3m 1.70 nm	D,H	16M <sub>D</sub> 8M <sub>M</sub> 136H <sub>2</sub> O
Estructura H	P6/mmm a=1.22 nm, c=1.70 nm 1.02 nm	D', D, E	2M <sub>D</sub> 3M <sub>D</sub> 3M <sub>E</sub> 34H <sub>2</sub> O

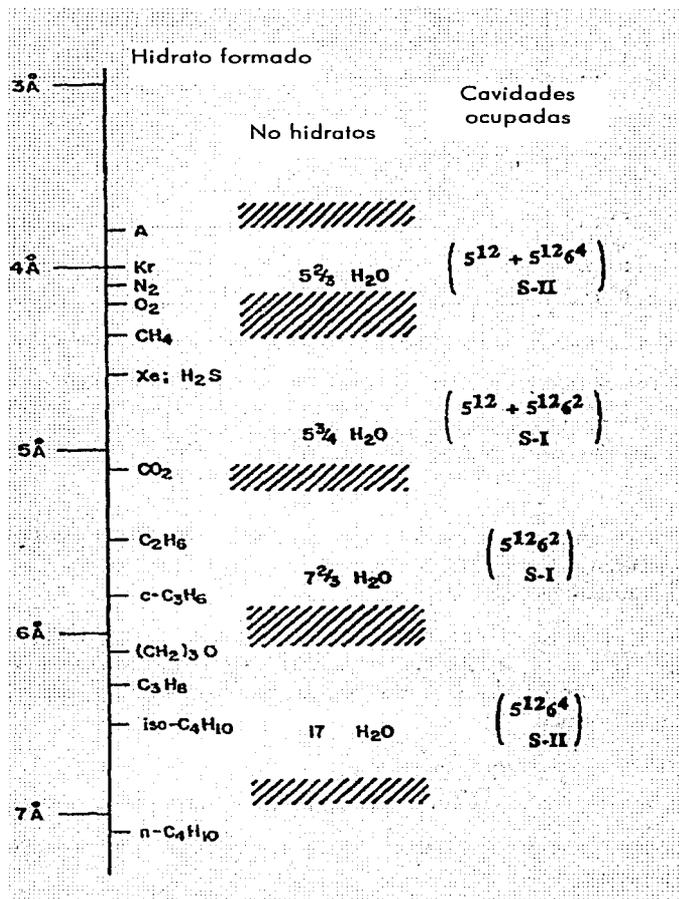


Figura 4-4 Relación que guarda el tamaño de la molécula formadora de hidrato y el número de hidratación<sup>82</sup>.

Gas	Tipo de estructura	P(VL,h), a 273.15 °K, kPa	(T,K)(P,kPa) en el punto cuadruplo <sup>*</sup> Q <sub>2</sub> (VL <sub>1</sub> L <sub>2</sub> H)	Cavidad a ocupar
Ar	II	8,820	-	todas
Kr	II	1,450	-	todas
Xe	I	152	-	todas
N <sub>2</sub>	I	14,300	-	todas
O <sub>2</sub>	I	11'100	-	todas
CO <sub>2</sub>	I	1,260	283.1/4450	todas
H <sub>2</sub> S	I	93	302.7/2240	todas
CH <sub>4</sub>	I	2,560	-	todas
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	I	551	-	todas
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	530	287.8/3390	grandes
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	II	466	274.1/601	grandes
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	176	278.9/552	grandes
Ciclo- C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	I, II	69	289.4/566	grandes
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>*</sup>	II	113	275.0/167	grandes
n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>*</sup>	II	-	-	grandes
Cis-2-butano <sup>**</sup>	II	-	-	grandes
Trans-2-butano	-	-	-	-

Tabla 4-4 Estructura y condiciones de formación de hidratos para varios gases.

<sup>\*</sup>Q<sub>2</sub> es el punto cuádruple en donde la curva VL<sub>1</sub>H intercepta a la curva VL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>. V es el gas, L<sub>1</sub> es la sección líquida rica en agua, L<sub>2</sub> es la sección rica en líquidos formadores de hidratos y H son los hidratos (Figura 6-7).

<sup>\*</sup> no adecuado para las cavidades grandes de la estructura I

<sup>\*\*</sup>solo formará hidratos a partir de vapor si una molécula pequeña, tal como el CH<sub>4</sub>, están presentes. Los hidratos puros se formarán únicamente por este gas.

Las moléculas mas grandes que el n-butano, son demasiado grandes como para formar hidratos; no pueden saturar las cavidades. De hecho, las moléculas más grandes tienden a inhibir la formación de hidratos cuando el cristal intenta formarse alrededor de ellas.

En un hidrato dado no todos los espacios pueden llenarse lo suficiente como para soportar la configuración estructural, por ello, la fórmula estructural varía. Las evidencias muestran que la presión desestabiliza la estructura, así como, forma de las cavidades. Esto afecta la capacidad de los hidratos por algunas de las moléculas más grandes.

Los hidratos pueden presentar 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 forman concavidades tubulares.
3. Complejos estratos formando "Clathrates" (estructuras que encierran moléculas) con estratos moleculares intercalados.

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

El marco en el que ocurren esas cavidades está compuesto de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno. Un volumen de agua en estado hidrato puede atrapar entre 70 y 300 volúmenes de gas dependiendo de las propiedades del gas y de la composición de la mezcla formadora de hidratos, en términos de radio molecular, ya que el radio molecular del agua y gas están en función de el tamaño de las moléculas de gas formadoras de hidratos<sup>82</sup>.

En la práctica, las mas encontradas han sido las estructuras cúbicas I y II.

La morfología de los hidratos atrapados ("Clathrates") varía mucho y se determina por:

- ⇒ la forma de las moléculas de gas formadoras de hidratos,
- ⇒ formación de hidratos media,
- ⇒ estado de fase del agua e hidrocarburos formados,
- ⇒ condiciones del transporte molecular de los cristales en crecimiento hacia la superficie,
- ⇒ tipo de cristalización,
- ⇒ condiciones de presión y temperatura,
- ⇒ grado del proceso de subenfriamiento,
- ⇒ campos físicos en los cuales la formación de los cristales de hidrato toman lugar, etc.

#### 4.2 ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS DE GAS.

Todos los hidratos de gas cristalizan en una estructura cúbica, o en una combinación de dos estructuras cúbicas, en las cuales las moléculas de gas son "atrapadas" en cavidades. Las moléculas de agua son miembros estructurales similares a la construcción estructural del acero; sin embargo, la estructura es muy débil y se colapsarían a menos que sean apoyados por cualquier masa molecular ocupando las cavidades. Este comportamiento es similar al hundimiento de la superficie de la tierra que ocurre cuando los fluidos son retirados de los poros de la roca.

El  $H_2S$  y el  $CO_2$  aceleran la formación de hidratos (a mayores temperaturas) pues ellos son mas solubles en agua que las demás moléculas que se encuentran en los yacimientos de gas natural.

La composición de los hidratos es tal que, el agua libre debe estar presente para su formación. Por ejemplo, el hidrato típico metano tendrá una fórmula  $CH_4 \cdot 6H_2O$ . Este requerirá 108 kg de agua por cada 16 kg de metano. Sencillamente, la fase de vapor es incapaz de proveer esta cantidad de vapor de agua en cualquier punto localizado<sup>7</sup>.

Un tipo de estructura consiste de 46 moléculas de agua encerrando dos tipos de cavidades. Una clase de cavidad se forma por un dodecaedro pentagonal con la fórmula  $H_{40}O_{20}$ . Las otras cavidades mas grandes se forman por puentes entre el dodecaedro formado por las 6 moléculas de agua restantes.

Algunas publicaciones han definido dichas estructuras, pero los estudios se fundamentan en las teorías de B.A. Nikitin<sup>54</sup>, quien tuvo la primer idea mas cercana acerca de los hidratos: compuestos en forma de inclusiones no simétricas, "Clathrates de gas".

Los hidratos de gas pueden oficialmente ser referidos como compuestos químicos puesto que ellos se han mezclado composicionalmente. Son compuestos que se originan de las fuerzas de atracción molecular de Van der Waals<sup>76</sup> entre las moléculas de gas, las cuales se organizan en una estructura cristalina formada por las moléculas de agua.

Los enlaces covalentes están ausentes en los hidratos de gas porque durante su formación no hay apareamiento de electrones, no concediendo la redistribución espacial que ocurre en la nube densa de electrones.

El agua en su fase líquida posee una estructura móvil con dos posiciones diferentes de vacantes dentro de su estructura. Las moléculas de gas encajan bien en esas posiciones vacantes de la estructura y causan un sistema agua-gas solidificado (*Figura 4-3*). La formación de esta solución sólida, de agua y metano, puede expresarse de la manera siguiente:



Ciertamente, también las moléculas más pequeñas deben entrar libremente a la estructura II. El pentano y los hidrocarburos más pesados, de estructura larga, no son apropiados para entrar a las cavidades grandes para formar hidratos. El n-butano se creía que formaba hidratos como sustancia pura, pero actualmente, el n-butano solo existe en los hidratos cuando otras moléculas de hidratos mas pequeñas (metano) están presentes. La *Tabla 4-5* proporciona las características de las estructuras de hidratos para diferentes gases.

A diferencia del hielo, en donde las moléculas de agua con enlaces de hidrógeno forman 6 fuertes anillos, las moléculas de agua en los hidratos tienen su arreglo en forma de 5 ó 6 fuertes anillos. El hielo no tiene cavidades capaces de incluir las moléculas de gas (excepto para el Helio y el Hidrógeno). En los hidratos, el Hidrógeno tiene una longitud de enlace alrededor de 0.275 nm, el cual es muy cercano y casi parecido al del hielo (0.276 nm).

Sobre la formación de hidratos y la construcción del esqueleto, al ir llenando delicadamente los espacios vacíos (saturando la estructura), las moléculas de agua son "forzadas separadamente" por las moléculas que van entrando a ocupar los espacios vacíos. En el estado de hidrato, el volumen específico del agua aumenta de 1.26 a 1.32 cm<sup>3</sup>/g.

La base para cada estructura de hidrato de las estructuras I y II (las más comunes), es un dodecaedro pentagonal (ver *Figura 4-5*).

Este poliedro consta de 20 moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno con una longitud aproximadamente de 2.8 Å entre cada molécula. Como un dodecaedro tiene cinco pliegues o dobleces en forma de cortes con caras simétricas perpendiculares, no todos los espacios pueden ser ocupados y mucho menos empacados en el dodecaedro formado. Los dodecaedros pentagonales son empacados junto con los tetraedros para formar 12 caras en forma de pentágonos y 2 caras en hexágonos, en los hidratos de estructura tipo I; y con hexaedros para formar 12 caras pentagonales y 4 caras hexagonales, en los hidratos de estructura tipo II. Las estructuras tipo I y II, como se muestran en las *Figura 4-2* y *4-3*, tienden a tornear una forma cúbica con lados equidistantes aproximadamente a 12 Å y 17.4 Å, respectivamente.

Cada unidad en la celda de hidratos de estructura tipo I, consta de 46 moléculas de agua; las cuales, forman dos espacios pequeños (dodecaedros) y 6 espacios grandes (tetradecaedros).

Tabla 4-5 Características estructurales de los hidratos.

Parámetro	Estructura I	Estructura II
Tamaño de la subestructura	1.203	1.731
Número de dodecaedros	2	16
Número de tetradecaedros	6	-
Número de hexadecaedros	-	8
Número de coordinación (no. de moléculas de agua en una misma subestructura)		
Subestructuras pequeñas	20	20
Subestructuras grandes	24	28
Número de moléculas de agua por unidad estructural	46	136
Número de subestructuras		
grandes	6	8
pequeñas	2	16
Diámetro de la subestructura, nm :		
Grande	0.86	0.946
Pequeña	0.788	0.782
Composición ideal*	6G-2M.46H <sub>2</sub> O	8G-16M.136H <sub>2</sub> O

\*la composición ideal de los hidratos se obtiene cuando todas las subestructuras grandes se saturan de moléculas G y las subestructuras pequeñas con moléculas M.

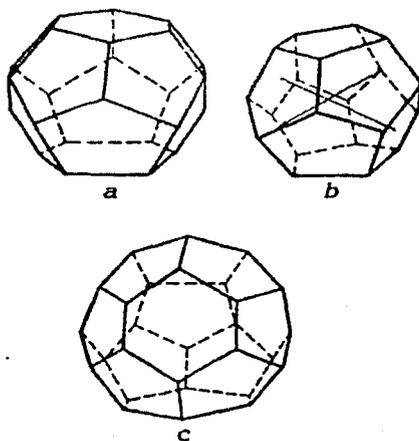


Figura 4-5 Poliedros: a) 14 caras (estructura I). b) Pentagonal dodecaedro, c) con 16 caras (estructura II)<sup>81</sup>.

Los dodecaedros tienen un volumen aproximado de  $169 \text{ \AA}^3$ , los tetradecaedros, alrededor de  $216 \text{ \AA}^3$ . Los espacios pequeños de la estructura tipo I puede contener moléculas con dimensiones que no exceden de los  $5.2 \text{ \AA}$ ; los espacios grandes cuentan con dimensiones no excedentes a  $5.9 \text{ \AA}$ . Cuando los gases como el Ar,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (y otros cuyas dimensiones moleculares no exceden los  $5.2 \text{ \AA}$ ) forman hidratos, ya sea cavidades grandes o pequeñas en la estructura, pueden saturar completamente la estructura.

### 4.3 ESTABILIDAD MOLECULAR DE LOS HIDRATOS.

Se han propuesto dos tipos de estructuras cristalinas principales para describir a los hidratos de gas. Las moléculas más pequeñas forman un cuerpo geoméricamente centrado con una estructura molecular cúbica, llamada *Estructura I*. La *Estructura II* es una estructura adiamantada, formada por las moléculas más grandes.

Cada celda unitaria de hidrato de la estructura I tiene 2 pequeñas y 6 grandes cavidades vacías. Para la estructura II, hay 16 pequeños y 8 grandes cavidades. En general,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  son las moléculas huéspedes para formar la *estructura I* de hidratos de gas;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$  forman los estratos para la *estructura II*.

El número de moléculas de agua asociadas con cada molécula de componentes gaseosos que forman los hidratos, se conoce como "número de hidrato". Diferentes números de moléculas llamadas, moléculas huésped o solvente, pueden entrar a formar parte estructural del agua (soluto) y estabilizarse formando hidratos, no especificando el número de hidrato que pueden llegar a formar para determinar un hidrato en particular. El límite del "número de hidrato" se puede determinar por el tamaño de moléculas de gas y el número de espacios o cavidades vacías en la estructura generada por moléculas de agua; son un parámetro útil aunque se tenga una probabilidad menor al 100% de ocupar los espacios vacíos; por lo tanto, no cuentan con completa estabilidad.

Para moléculas de Estructura tipo I, el límite de número de hidrato es 5.75 para los gases de cadena más pequeña ( $\text{CH}_4$ ), y 7.667 para los medianos ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Para las moléculas más largas asociadas con la Estructura tipo II, el límite del número de hidrato es 17. Galloway y Colaboradores (1970)<sup>21</sup>, reportaron valores experimentales para el metano, de 5.8 a 6.3, y para el etano de 7.9 a 8.5.

De forma simplificada, las moléculas de hidratos se representan de la siguiente forma:

Metano	$\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Isobutano	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Nitrógeno	$\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ácido sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 4-6

El n-butano forma un hidrato, pero es muy inestable. Las Parafinas (de cadenas más largas que el butano) no forman hidratos<sup>14</sup>.

#### 4.4 COMPOSICIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS.

La composición de los hidratos de gas se determina a partir de:

- parámetros iniciales de la formación de cristales de hidratos,
- por la composición del gas formador de hidratos y agua,
- por las condiciones de presión y temperatura.

La composición de los componentes de hidratos simples abarca un basto rango de condiciones de presión y temperatura. La proporción molar del agua y del gas (n), es cambiante como consecuencia de las diferentes formas como se llenan las cavidades al formarse los hidratos. Cuando existe una saturación de cavidades completa, y sin cambios estructurales, n permanece constante. La composición de los gases naturales o tecnogénicos\*, formados a partir de mezclas de gases, dependen de la composición del gas y condiciones de presión y temperatura. Recientemente, la composición de hidratos obtenida bajo diferentes condiciones, puede determinarse experimentalmente utilizando métodos físicos o fisicoquímicos. Se ha llegado a tomar en cuenta la gran capacidad de absorción superficial de hidratos, al llevar a cabo los análisis de su composición.

La realización de "Modelos Mecánicos Estadísticos" permiten determinar analíticamente la composición de los hidratos a partir del concepto de presiones parciales de los componentes, considerando cada componente por separado; así como cierto porcentaje de saturación de cavidades grandes y pequeñas con los componentes formadores de hidratos. Esta situación se explica tomando en cuenta las constantes de Langmuir. Teniendo la presión parcial de los componentes en su fase gaseosa y las constantes de Langmuir (véase *Tabla 2-3*), la proporción de saturación de las cavidades de hidratos, tomando en cuenta los componentes por separado, puede determinarse como:

$$Q_{ij} = \frac{C_{ij} f_{ij}(P_H, T) \exp\left(-\frac{P - P_H}{RT} V_{ij}\right)}{1 + \sum C_{ij} f_{ij}\left(-\frac{P - P_H}{RT} V_{ij}\right)} \dots\dots\dots 4.2$$

Para los hidratos de estructuras I y II se tiene:

$$N_{II} = \frac{Q_{i,pequeña} + 3Q_{i,grande}}{\sum Q_{i,pequeña} + 3\sum Q_{i,grande}} \dots\dots\dots 4.3$$

$$N_{III} = \frac{2Q_{i,pequeña} + Q_{i,grande}}{2\sum Q_{i,pequeña} + \sum Q_{i,grande}} \dots\dots\dots 4.4$$

\* Tecnogénicos: Formado a partir de sales ya existentes.

PROPIEDADES QUÍMICAS

La *Tabla 4-7* y la *Figura 4-6* presentan la composición para hidratos formados a partir de gases dulces, en función de la composición del gas, temperatura y presión. La composición que se muestra en la *Tabla 4-6*, está dada para las condiciones de presión y temperatura en equilibrio, para la descomposición de hidratos. Los cálculos para la composición de hidratos utilizan el modelo de cálculo de los doctores Robinson y Ng de Edmonton<sup>61</sup>.

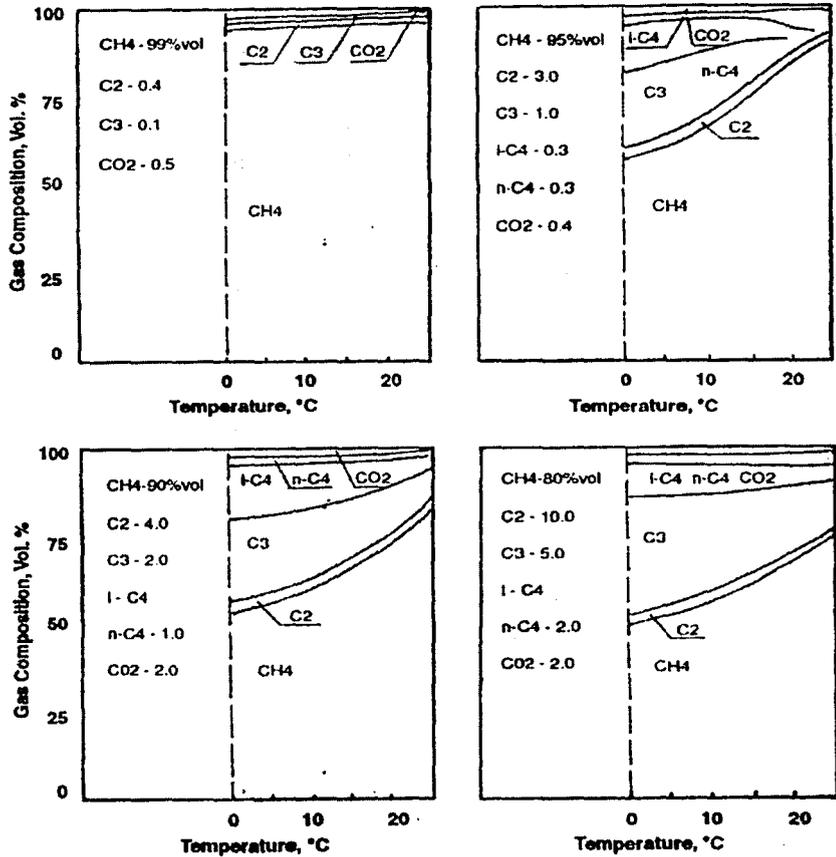


Figura 4-6 Composición de los hidratos para el campo Orenburg.

Habiendo determinado la proporción de saturación de las cavidades grandes y pequeñas en los hidratos, considerando los componentes de la mezcla por separado, se calcula la composición relativa de los componentes.

Gas								
Component	Composition, P(MPa)	2.875	4.28	6	10	20	30	
	Volume % T (K)	2	6	9.3	13	19.3	22.2	
CH <sub>4</sub>	99	99.364	96.711	97.025	97.534	98.165	98.410	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.4	2.504	2.217	1.961	1.556	1.083	0.918	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1	0	0	0	0	0	0	
CO <sub>2</sub>	0.5	1.132	1.072	1.014	0.911	0.751	0.672	
		P(MPa)	1.286	2.055	6	10	20	30
		T (K)	2	6	14.5	17.7	21.7	24.7
CH <sub>4</sub>	95	62.430	65.215	71.527	75.425	92.072	93.138	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	2.874	2.908	3.157	3.309	7.360	6.347	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	23.132	21.428	17.697	15.348	0	0	
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.3	9.864	8.906	6.479	5.016	0	0	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.3	1.537	1.375	0.962	0.719	0	0	
CO <sub>2</sub>	0.4	0.163	0.168	0.179	0.183	0.568	0.515	
		P(MPa)	0.9	1.47	6	10	20	30
		T (K)	2	6	17	19.8	23	25.2
CH <sub>4</sub>	90	55.189	58.480	66.285	69.636	75.078	77.349	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4	1.880	1.895	2.250	2.539	2.826	2.815	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	23.054	21.435	18.131	16.808	14.127	12.791	
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	16.598	15.129	10.950	8.970	6.365	5.597	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	2.594	2.344	1.619	1.276	0.842	0.713	
CO <sub>2</sub>	2	0.686	0.716	0.764	0.771	0.762	0.735	
		P(MPa)	0.705	1.17	6	10	20	30
		T (K)	2	6	18.3	21	23.7	26
CH <sub>4</sub>	80	49.664	53.782	63.393	66.377	70.665	72.257	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10	2.756	2.734	3.286	3.817	4.393	4.433	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5	34.002	31.174	25.007	23.122	19.984	18.723	
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	9.839	8.856	5.849	4.652	3.390	3.141	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2	3.079	2.751	1.715	1.302	0.876	0.784	
CO <sub>2</sub>	2	0.661	0.703	0.749	0.731	0.692	0.515	

Tabla 4-7 Composición de los hidratos (volumen %)<sup>82</sup>.

Algunos análisis sobre la composición de hidratos, en un rango del 80 al 99% en volumen del metano como composición principal de la mezcla, conducen a las siguientes conclusiones:

- 1 Un peso molecular grande en la mezcla formadora de hidratos indica mayor cantidad de componentes pesados.
- 2 El contenido relativo de CO<sub>2</sub> en las estructuras I y II de los hidratos, disminuye con el peso molecular del gas formador de hidratos.
- 3 La cantidad de componentes pesados en los hidratos disminuye y el contenido de metano incrementa con la temperatura y presión.

PROPIEDADES QUÍMICAS

- 4 La presión de formación de los hidratos tiene el mas significativo efecto cuando están presentes el propano e iso-butano en los hidratos formados.
- 5 El contenido de CO<sub>2</sub> y n-butano varia poco y por lo regular disminuye con las condiciones de temperatura y presión.
- 6 El contenido de metano incrementa en los hidratos con la presión y temperatura de formación de hidratos, independientemente de la composición del gas formador de hidratos. Existe la posibilidad de que exista un rango de presiones altas en donde el contenido de metano en el hidrato sea mas alto que el del que lo formará.
- 7 Es conveniente mantener condiciones de temperatura y presiones bajas durante la separación de hidratos de gas.

La *Tabla 4-8* muestra la variación volumétrica generada al formarse hidratos por la presencia de H<sub>2</sub>S y N<sub>2</sub>, tanto en el gas formador de hidratos como en los hidratos, para la correspondiente composición de hidrocarburos; bajo condiciones de depósito diferentes.

<i>Tabla 4-8 Composición de los hidratos para el campo Orenburg<sup>81</sup>.</i>				
Componente	Composición del gas (Volumen %)		Composición de los hidratos (Volumen %)	
	Sección del campo			
	axial	flanco	axial	flanco
Ar	0.01	0.009	-	-
He	0.065	0.055	-	-
N <sub>2</sub>	4.89	2.5	0.2	0.05
CO <sub>2</sub>	0.53	1.5	0.05	0.04
H <sub>2</sub> S	1.3	4.5	36.68	56.12
CH <sub>4</sub>	84.1	84.86	29.3	12.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.9	3.8	1.8	0.75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.58	1.3	23.08	18.57
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	0.3	0.3	8.95	11.57
n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	0.51	0.5	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.6	0.41	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.21	0.23	-	-

Puede observarse que el contenido de gases altamente solubles en agua incrementa en la parte alta de los depósitos, y que la presencia de  $H_2S$  en el gas afecta en forma severa la composición del hidrato por medio de la sustitución durante la saturación de las cavidades de la estructura formada, tal como sería sustituir  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $N_2$ . También se observa que el contenido de  $H_2S$  en el hidrato es de 12 a 28 veces más alto que en el gas formador de hidrato. Esto permite un efectivo pre-tratamiento de gases industriales. Con lo anterior se concluye de que el porcentaje de extracción de  $H_2S$  del gas, incrementa bajo las condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos de gas<sup>82</sup>.

La composición de los hidratos se puede determinar por la expresión  $8G_1 \cdot 46H_2O$ , o  $G_1 \cdot 5.75H_2O$ , en donde  $G_1$  puede ser una molécula de  $Ar$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ . Si se tienen moléculas cuyas dimensiones moleculares exceden los 5.2 Å ( $C_2H_6$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ , etc.), entonces solo los espacios grandes de los hidratos podrán ser ocupados.

Los gases con dimensiones en el rango de 5.9 a 6.9 Å ( $C_3H_8$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , etc.) forman hidratos de estructura tipo II. Cada una de las celdas (celda unitaria) de los hidratos de la estructura tipo II, consta de 16 pequeñas y 8 cavidades grandes, formados por 136 moléculas de agua. El máximo diámetro de las cavidades pequeñas es de 4.8 Å, y el de las cavidades grandes de 6.9 Å. Cuando en un componente de hidrato se presenta un elevado número de hidratos de estructura tipo II, entonces solo las cavidades grandes llegan a saturarse con moléculas de este gas G. En este caso, la composición de los hidratos corresponde a la fórmula  $8G_1 136H_2O$  ó  $G_1 17H_2O$ .

En presencia de mezclas de gas se forman hidratos dobles, cuyas cavidades pequeñas pueden saturarse de gas, siempre y cuando presenten un tamaño molecular adecuado. La composición de estos hidratos dobles se expresa por la fórmula  $8G_1 136H_2O$  ó  $G_1 17H_2O$ .

En la actualidad se conocen componentes que forman los hidratos de gas en forma de celosía de cristal (estructuras en forma de cristal) diferentes, para los diferentes tipos de estructuras. Por ejemplo, el hidrato di-etil-amina ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>NH • 8.67H<sub>2</sub>O, tiene una simetría ortorrómbica y dos tipos de celdas unitarias, una de ellas consta de 12 pentágonos y 6 hexágonos, mientras que la otra consta de 4 tetraégonos, 8 pentágonos y 6 hexágonos. Los hidratos de la butil-amina terciaria ( $CH_3$ )<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> • 9.75H<sub>2</sub>O poseen una simetría cúbica con una estructura cristalina con espaciados de 19 Å, un poco más largas que los de la estructura tipo II (17.4 Å). Una celda unitaria de este hidrato consta de 4 tetraégonos y 4 pentágonos; otras constan de 3 heptágonos, 2 hexágonos, 9 pentágonos y 3 tetraégonos.

Los hidratos formados por óxido de trimetileno, ciclopropano y el deuterohidrato de ciclopropano pueden, dependiendo de la temperatura, producir hidratos estructura tipos I o II.

La máxima proporción entre el número de moléculas de agua y el número de moléculas de hidratos de gas formados ( $n$  valor), con sus respectivas cavidades en la estructura del hidrato, saturadas por moléculas de gas, es de 5.75 para la estructura tipo I y 17 para la estructura tipo II. Sin embargo, bajo las condiciones actuales,  $n$  puede aumentar en forma substancial debido a los espacios vacíos no ocupados en la estructura del hidrato por moléculas del gas formador de hidratos. El valor  $n$  depende de las condiciones de presión y temperatura de formación<sup>81</sup>.

Análisis experimentales indican que el porcentaje de saturación de las cavidades grandes, es igual o muy cercano a uno. Al mismo tiempo el porcentaje de llenado de las cavidades pequeñas puede variar desde cero hasta casi uno. Además, la variabilidad en composición de los hidratos en estos casos, es consecuencia principalmente, de la diversidad de toma de posesión en las estructuras dodecaédricas.

The first part of the report deals with the general situation in the country. It is noted that the economy is still in a state of depression, and that the government is facing a serious financial crisis. The report also mentions the political situation, which is described as unstable and uncertain.

The second part of the report discusses the social conditions in the country. It is noted that the population is suffering from poverty and unemployment, and that the government is unable to provide adequate social services. The report also mentions the state of the education system, which is described as outdated and inefficient.

The third part of the report deals with the foreign relations of the country. It is noted that the country is in a state of isolation, and that it is unable to establish normal relations with other countries. The report also mentions the country's position in the international community, which is described as weak and vulnerable.

The fourth part of the report discusses the military situation in the country. It is noted that the military is in a state of disarray, and that it is unable to defend the country against external threats. The report also mentions the state of the arms and ammunition supplies, which are described as inadequate and outdated.

## 5. PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS

Los hidratos se forman por la reacción del gas natural con agua, y cuando son formados contienen alrededor de un 10% de hidrocarburos y 90% de agua. Tienen una densidad relativa cerca de 0.98 y por lo regular flotan en agua y se hunden en los hidrocarburos líquidos<sup>24</sup>.

Como se indica en las investigaciones de Makogon<sup>43</sup>, llevadas a cabo en el año de 1973, la formación de cristales de hidratos se encuentra bajo la influencia del efecto electromagnético del campo. La densidad de los hidratos cristalinos obtenidos en campos electromagnéticos es mucho más alta que la densidad de los hidratos formados en las mismas condiciones pero sin campo electromagnético.

### 5.1 MÉTODOS PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS.

Las propiedades de los hidratos de gas se determinan por su composición y estructura cristalina. Actualmente se conocen más de 100 tipos de moléculas para formar hidratos en sus diferentes estructuras. Estudios profundos sobre las propiedades de hidratos y características de su formación y descomposición, han permitido el desarrollo de nuevas técnicas basadas en esas propiedades. Los estudios de las propiedades de hidratos se iniciaron con el advenimiento de nuevas técnicas de medición. En la actualidad, los hidratos son estudiados a nivel molecular utilizando los más avanzados instrumentos, tales como difracción de Rayos X, NMR, NMR protón, espectroscopia infrarroja (IR), microcalorimetría cuántica, etc.

En los años 50's, los análisis estructurales por medio de rayos X, revelaron la estructura de los hidratos de gas (estructura I y II). Más adelante se permitió la expansión de las estructuras de hidratos de gas por medio de este método mostrándose que algunos hidratos de tipo "Clathrates", teóricamente, es poco probable pertenezcan a algún grupo simétrico<sup>82</sup>.

La espectroscopia infrarroja (IR) permite determinar la interacción a nivel molecular (anfitrión-invitado, anfitrión-anfitrión, e invitado-invitado) en los hidratos de gas. Esta interacción, relata que el movimiento de las moléculas en los hidratos de gas es vibratorio, rotacional de translación; mostrando un ensanchamiento en las líneas de espectro. En particular, se ha mostrado que para un amplio rango de hidratos de gas, las características espectroscópicas de las moléculas invitadas son prácticamente modificadas.

El método de resonancia paramagnética (NMR y EPR) juega un inmenso rol en el ciclo de investigación para propiedades del gas. Este método se basa en el estudio de propiedades de resonancia de las muestras de hidratos. Las transiciones del quantum ocurren en el sistema de la muestra en niveles de energía bajo la influencia de un campo magnético alterno. Los métodos de NMR y EPR nos permiten determinar, con alto grado de exactitud, la magnitud de las interacciones spin-spin y spin-enlace, el carácter de procesos de relajación en un hidrato de gas, y su dependencia con respecto a la presión y temperatura. Esos métodos también nos permiten juzgar varios defectos, fluctuaciones térmicas, translación y rotación de moléculas en los hidratos, así como identificar el entrapamiento de las moléculas invitadas y su concentración.

El método de relajación dieléctrica nos permite incrementar el conocimiento acerca de la dinámica interna llevada a cabo en los hidratos de gas, reflejando las propiedades eléctricas (multipolaridad) del gas y moléculas de agua; en particular, las constantes de relajación de moléculas de agua y gas. Se mostró que esas constantes abarcan un amplio rango de valores los cuales dependen de la multipolaridad eléctrica, su polaridad, geometría mutua entre cavidades y moléculas invitadas al campo (que conformarán la

estructura). El hecho de que agua y bandas de absorción de gas sean claramente separadas es interesante, ya que normalmente éstas no se extienden por separado.

El método de difracción neutrónica se usa muy poco. Este permite estudiar la dinámica de las moléculas participantes en la formación de hidratos; así como para obtener las características de movimientos de vibración, rotación y traslación en el hidrato de gas. Numerosos trabajos muestran buenos resultados tanto con difracción neutrónica como con IR (espectroscopia infrarroja).

El método por espectroscopia electrónica se basa en la difracción de electrones en las muestras de hidratos. En esta espectroscopia, se esparcen electrones con energía bien-definida en un blanco. La distribución de energía y, algunas veces, la distribución angular de electrones, son medidos.

Utilizando estos métodos se revelan algunas propiedades básicas para describir a los hidratos de gas; las cuales, se presentan en forma breve en el presente capítulo<sup>73</sup>.

## 5.2 DENSIDAD DE LOS HIDRATOS DE GAS.

La densidad de los hidratos de gas es uno de los parámetros físicos básicos necesarios para determinar las características energéticas de la formación y de descomposición de los hidratos, el estudio de su composición, etc. La medición directa del volumen y peso a altas presiones, complica severamente la capacidad para obtener datos confiables en la densidad de hidratos. Se requirieron cerca de dos siglos de investigación para una exacta medición en la densidad de hidratos. Esto se consiguió después de estudiar la estructura de los hidratos de gas utilizando los métodos NMR y EPR, los cuales fueron los métodos mas acertados para el cálculo de densidad en los hidratos de gas.

Es posible encontrar la densidad de los hidratos, mediante la siguiente ecuación:

para la estructura I

$$\delta' = \frac{(46H_2O + 6M\alpha_1)(1/N)}{a^3} \dots\dots\dots 5.1$$

para la estructura II

$$\delta' = \frac{(136H_2O + 8M\alpha_2)(1/N)}{a^3} \dots\dots\dots 5.2$$

en donde:

M = peso molecular del hidrato,  $g_{mol}$ ;

$\alpha_1$ , = porcentaje de llenado de las cavidades en las estructuras I y II de los hidratos,  
 $\alpha_2$  respectivamente, fracción;

N = número de Avogadro ( $6.0248 \times 10^{26}$  *moleculas*  $g.mol^{-1}$ );

a = constante de la celda unitaria, parámetro para la estructura del hidrato, nm.

Este método genera buenos resultados para una presión de equilibrio a T = 273 °K.

A presiones y temperaturas altas, la densidad de los hidratos puede ser determinada con una aceptable exactitud utilizando la siguiente ecuación, la cual es una forma generalizada:

$$\delta = \frac{\sum M_{hi}}{\sum V_i 18 n_i} = \frac{\sum K_i (M_{gi} + 18 n_i)}{\sum K_i V_i 18}, g/cm^3 \dots\dots\dots 5.3$$

en donde:

$M_{hi}$  = peso molecular del i-ésimo componente del hidrato,  $g/mol_i$

$V_i$  = volumen específico del agua en estado hidrato,  $cm^3/g_i$

$K_i$  = fracción mol del i-ésimo componente de gas formador de hidratos, con peso molecular  $M_{gi}$  en el hidrato;

$n$  = porcentaje del número de moléculas de agua en el número del i-ésimo componente de moléculas de gas formadoras de hidratos, obtenidos por la ecuación 5.4 y 5.5. La magnitud depende de las condiciones de presión y temperatura.

Para los hidratos estructura I

$$n' = \frac{23}{\sum_{A,B,C,K} \alpha_1 + 3 \sum_{A,B,C,K} \alpha_2} \dots\dots\dots 5.4$$

Para los hidratos estructura II

$$n'' = \frac{17}{2 \sum_{A,B,C,K} \alpha_1 + \sum_{A,B,C,K} \alpha_2} \dots\dots\dots 5.5$$

en donde:

$\alpha_1$  = porcentaje de llenado de las cavidades pequeñas en la estructura del hidrato;

$\alpha_2$  = porcentaje de llenado de las cavidades grandes en la estructura del hidrato.

Se puede determinar "n" para todas las mezclas de gases utilizando las ecuaciones 5.4 y 5.5.

La magnitud de  $V_i$ , a diferentes condiciones de presión y temperatura, se encuentra mediante la ecuación:

$$V_i = V_0 (1 + 1.125 * 10^4 * \Delta T) \dots\dots\dots 5.6$$

en donde:

$V_0$  = volumen específico del agua en estado hidrato para diferentes gases a  $T = 273.15$  °K para la presión especificada,  $cm^3/g_i$ ;

$\Delta T$  = temperatura diferencial entre el equilibrio y  $T = 273.15$  °K;

$V_i$  = volumen específico del agua en estado hidrato,  $cm^3/g$ .

Conociendo la composición de los hidratos y el volumen específico del agua en estado hidrato para diferentes componentes (ver Tabla 5-1), se puede encontrar la densidad del hidrato a condiciones específicas utilizando la ecuación 5.3.

Gas	Peso molecular (g/mol)	Presión de disociación a T=273 °K (Mpa)	Constante de la estructura, a, (nm)	Volumen específico del agua en estado hidrato a T=273°K (cm <sup>3</sup> /g)	Densidad de los hidratos a T=273 °K (g/cm <sup>3</sup> )
CH <sub>4</sub>	16.04	2.56	1.202	1.26	0.910
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	0.53	1.203	1.285	0.959
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	0.172	1.740	1.307	0.866
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	0.113	1.744	1.314	0.901
CO <sub>2</sub>	44.01	1.248	1.207	1.28	1.117
H <sub>2</sub> S	34.08	0.096	1.202	1.26	1.044
N <sub>2</sub>	28.01	14.3	1.202		0.955
Ar	39.95	8.7	1.202	1.26	
Kr	83.8	1.46	1.202	1.26	
Xe	131.3	0.156	1.200	1.252	

Tabla 5-1 Estructura y condiciones de formación de hidratos para varios gases<sup>82</sup>.

La densidad del hidrato incrementa con la presión. La densidad de los hidratos de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S se presentan en la Tabla 5-2, para diferentes presiones bajo condiciones de equilibrio<sup>82</sup>.

Hidratos de gas	Presión (Mpa)				
	0.1	1	10	100	1000
CH <sub>4</sub>		0.895	0.917	0.95	1.053
H <sub>2</sub> S	1.004	1.004	1.053	1.087	

Tabla 5-2 Densidad de los hidratos de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S<sup>82</sup>.

### 5.3 ELASTICIDAD DE LOS HIDRATOS.

La elasticidad de los hidratos depende de las condiciones de formación, composición y estructura del hidrato, grado de subenfriamiento y, tiempo de estabilización.

A pesar de la importancia de los efectos de compresibilidad y fuerza en los hidratos, éstas no han sido muy estudiadas. El conocimiento de las características de compresibilidad y fuerza en los hidratos se requiere durante el diseño de métodos para remover completamente los taponos de hidratos de los pozos y tuberías, durante la perforación de rocas sedimentarias en zonas de formación de hidratos y durante la construcción y operación de instalaciones dentro de la ingeniería petrolera, en las zonas de formación de hidratos de gas natural, por nombrar algunos.

El número de trabajos relacionados al estudio directo de parámetros mecánicos, deformación térmica de hidratos y saturación media de hidratos, están limitados. Esos trabajos fueron realizados por Parameswaran y Paradis (1989)<sup>52</sup>, Cameron, Baker y Handa (1990)<sup>5</sup>; y Jeanjean y Briaud (1990)<sup>82</sup>. Numerosos trabajos relacionados al estudio de propiedades acústicas de los hidratos se determinan por su elasticidad y densidad.

Obtener resultados confiables para estudiar las propiedades elásticas es complicado por la dificultad de producir una muestra de cristal hidrato monolítico\* en las condiciones de laboratorio, y por la extracción de muestras de núcleos deformes durante la perforación de pozos.

Las propiedades elásticas y de fuerza en los hidratos, han sido estudiadas en el laboratorio utilizando muestras estables a presiones relativamente bajas y temperaturas por encima de los 263 °K. Comúnmente, las propiedades elásticas de los hidratos se estudian utilizando muestras de hidratos puros, arenas saturadas de hidratos, o bien, muestras de areniscas con porcentajes de saturación de hidratos variando entre 0 y 1. Un diámetro típico de las muestras está entre 25-100 mm, y un espesor de 100-200 mm.

Durante la preparación de muestras para su análisis y pruebas se determinan: su composición de grano, porosidad, saturación de humedad, saturación de hidratos, contenido hielo, composición en volumen y peso de las fases. Las muestras se almacenan a condiciones seguras de P-T para previas pruebas que se llevarán a cabo de 48-72 horas después de ser obtenida la muestra<sup>14</sup>.

Para transformar los resultados de las pruebas a correlaciones, durante la prueba, se saturan muestras idénticas de hidratos que contienen hielo. La deformación y presión en las muestras dependen del porcentaje y tiempo en que se aplicó la fuerza. La deformación  $e$  en tiempo  $t$  se determina como:

$$e(t) = \frac{\Delta L(t)}{L_i} \dots\dots\dots 5.7$$

en donde (en unidades consistentes):

$L$  = longitud inicial de la muestra;

$\Delta L$  = cambio de longitud de la muestra bajo el efecto de presión a través del tiempo<sup>14</sup>.

La tensión mecánica en la muestra ( $s$ ) bajo presión se define como:

$$\sigma(\tau) = \frac{M_o(\tau)g}{A_i} [1 - \varepsilon(\tau)] = \sigma_i [1 - \varepsilon(\tau)] \dots\dots\dots 5.8$$

en donde

$M_o(\tau)$  = masa aplicada a la muestra, kg;

$g$  = constante de gravedad;

$A_i$  = sección transversal de la muestra bajo presión, m;

$\varepsilon(\tau)$  = Variación en la longitud de la muestra bajo efecto de presión durante un intervalo de tiempo, m;

$\sigma_i$  = tensión inicial en una muestra bajo presión, Mpa.

\* Cristal de Hidrato Monolítico: Que está hecho de una cohesión perfecta, de una sola piedra.

Se hicieron pruebas con muestras bajo compresión axial a proporciones de deformación de  $10^{-6}$ - $10^{-3}s^{-1}$ . Se encontró que a bajos porcentajes de fuerza de deformación, la compresión axial de las muestras saturadas con hidratos, fue menor que la compresión axial de muestras saturadas con hielo. A altos porcentajes de deformación, las fuerzas fueron prácticamente las mismas.

La Figura 5-1 muestra la dependencia del incremento de la fuerza en la muestra de hidratos bajo el efecto de carga con respecto al tiempo. La inflexión de la curva tensión-tiempo corresponde a la magnitud de tensión a la cual las fracturas microscópicas comienzan a formarse en la muestra. Además, el incremento de tensión se trasforma en la destrucción de una muestra. Durante éste, la magnitud de la deformación elástica alcanza de 1-4% o mas (ver Figura 5-2). La máxima deformación elástica depende de la intensidad de la fuerza aplicada, de su magnitud y tiempo de aplicación. La Figura 5-3 presenta el diagrama de fuerzas desarrolladas en la muestra durante el incremento gradual de carga.

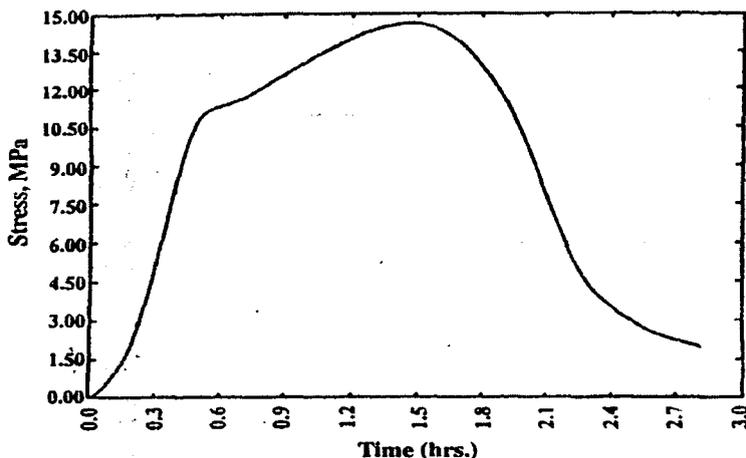


Figura 5-1 Efecto de la carga en la muestra<sup>82</sup>.

El tiempo de máxima tensión durante la deformación de la muestra, incrementando bajo los efectos de carga, puede ser definido como (Cameron, 1990)<sup>5</sup>:

$$\tau_1 = 221 * 10^{-3} (\epsilon)^{-0.95}, [s] \dots\dots\dots 5.9$$

$$\tau_1 = 6.42 * 10^{-3} (\epsilon)^{-1.11}, [s] \dots\dots\dots 5.10$$

La deformación de la muestra depende de la magnitud de la carga, la variación de la deformación incrementa con la carga. El porcentaje de deformación incrementa con la carga. El primer pico de deformación, en la figura 5-1, está dentro de los límites 0.12-0.34% de tensión; el segundo pico dentro de los límites 0.72-3.2% de tensión, los cuales corresponden a:

$$\epsilon(\tau_1) = 7.11x10^{-2} (\epsilon)^{0.0847} \dots\dots\dots 5.11$$

$$\epsilon(\epsilon_2) = 8.49x10^{-2} (\epsilon)^{0.151} \dots\dots\dots 5.12$$

en donde:

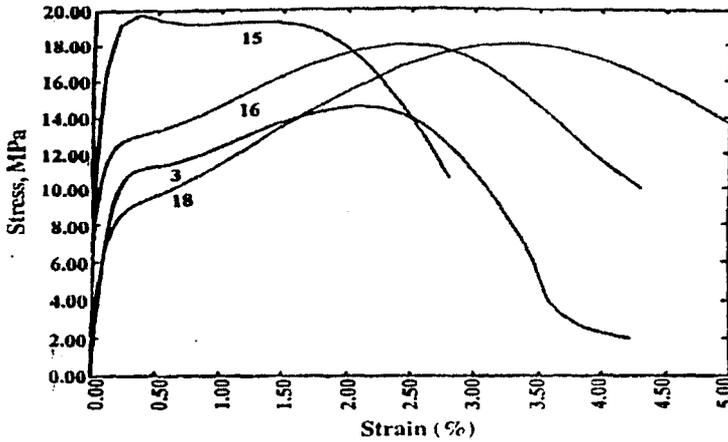


Figura 5-2 Magnitud de la deformación<sup>82</sup>

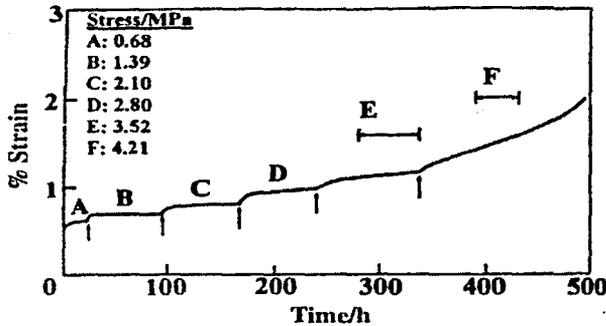


Figura 5-3 Curva típica de deslizamiento para areniscas con pruebas de hidratos a 270 K, indica el incremento de carga en la muestra; Parameswaran y colaboradores<sup>55</sup>, 1987.

$\epsilon(\tau_1)$  y  $\epsilon(\tau_2)$  = variación de la longitud, fracción;  
 $\epsilon$  = deformación bajo esfuerzos de tensión,  $-in\sigma^{-1}$ .

La correlación que relaciona la tensión ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\epsilon$ ) para los casos de picos se define como:

$$\sigma_1 = 8.453(\epsilon)^{0.151} \dots\dots\dots 5.13$$

$$\sigma_1 = 20.42(\epsilon)^{0.00886} \dots\dots\dots 5.14$$

en donde

$\sigma$  = tensión resultante de la fuerza aplicada, Mpa;  
 $\epsilon$  = deformación bajo esfuerzos de tensión,  $-in\sigma^{-1}$ .

P. Handa (Cameron, 1989)<sup>5</sup> comparó las características de resistencia de areniscas saturadas con hielo e hidratos obteniendo resultados interesantes. A temperaturas de 263 °K, las areniscas saturadas con hielo fallan bajo esfuerzos de  $P = 7 \text{ Mpa}$ ; mientras que las areniscas saturadas con hidratos fallan a  $P = 12.2 \text{ Mpa}$ . De esta manera, las muestras cementadas con hidratos, son significativamente más fuertes a las mismas muestras cementadas con hielo.

Es de notarse que las propiedades termomecánicas de las rocas saturadas con hidratos dependen de la estructura y composición de la roca. Es difícil considerar las variaciones en la capacidad de carga de la roca conteniendo nódulos dispersos de hidratos de gas, que puedan descomponerse con cambios de temperatura. En estos casos, las características de resistencia y capacidad de carga disminuyen bruscamente.

Los datos son preliminares y no pueden aplicarse extensamente a condiciones naturales, dentro de los cálculos de construcción y operación para fines de diseño, para los intervalos de comportamiento de rocas de hidratos encontrados. Las características de esfuerzo y deformación de los hidratos de metano, las cuales se encontraron la mayoría en forma natural, no han sido estudiadas. Los estudios fueron desarrollados solo con muestras que contienen la estructura de hidratos tipo II, las cuales son menos comunes.

#### 5.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Durante la interpretación de pruebas eléctricas en los pozos se penetra a las rocas saturadas con hidratos, aplicando campos eléctricos de intensidad y frecuencia variables.

En los primeros años de experimentación para las condiciones de formación y acumulación de hidratos de gas natural en núcleos reales, se observa (Makogon, 1974)<sup>81</sup> que los procesos de formación de hidratos se acompañan de incrementos bruscos durante las pruebas de resistencia eléctrica.

Durante el ciclo de formación de hidratos, la resistencia eléctrica en poros incrementa de 6 a  $42 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ . Solo con aproximaciones visuales y termobáricas se encontró un nuevo método que indica la formación y acumulación de los hidratos en los poros de roca.

Investigaciones posteriores con relación a la resistividad eléctrica de los hidratos y de poros saturados con hidratos, fueron desarrolladas por Pearson y colaboradores (1983)<sup>82</sup>, quienes estudiaron los hidratos THF; Collett (1986)<sup>9</sup>, quien midió la resistencia eléctrica en poros reales saturados con hidratos; Mathews (1986)<sup>46</sup>, quien estudió los poros extraídos del Golfo de México; Tzirita, quien estudió los hidratos THF y los poros saturados de hidratos a frecuencias de  $1000 \text{ ns}^{-1}$ ; por mencionar algunas.

La *Figura 5-4* presenta un monograma general para la resistencia eléctrica de los hidratos, agua y de arenas saturadas con éstos. Se observa en esta figura que los valores de resistencia varían en orden de magnitud (Tzirita, 1991)<sup>75</sup>.

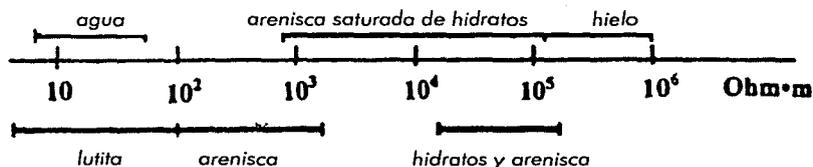
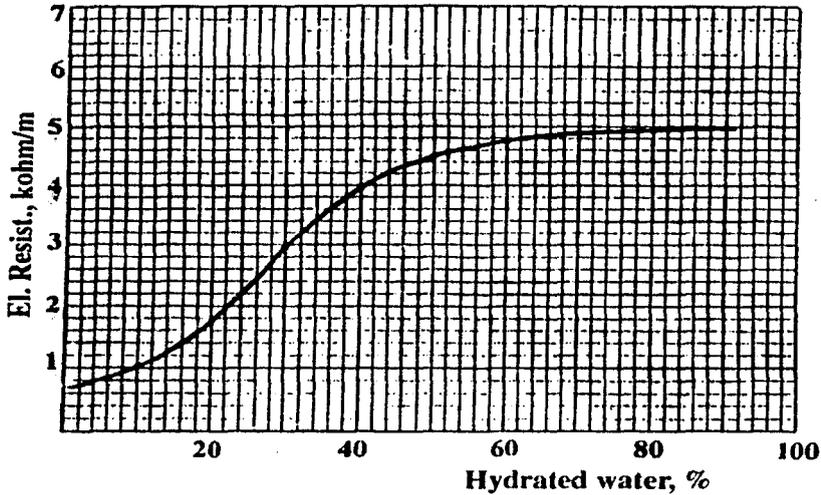


Figura 5-4 Rango de resistencia eléctrica de los hidratos, arena y lutitas<sup>82</sup>.

Es prematuro marcar una conclusión generalizada acerca de la resistencia eléctrica en los hidratos y para dar algunas recomendaciones prácticas para determinar el contenido de hidratos en los estratos durante las pruebas eléctricas de los pozos. Aún no se ha desarrollado un claro proceso de preparación de muestras para encontrar una resistencia eléctrica precisa.

La *Figura 5-5* muestra el aumento de resistencia eléctrica en muestras de núcleos porosos saturados con gas y agua, como una función de su contenido de hidratos.



*Figura 5-5 Resistividad eléctrica en una muestra hidratada<sup>82</sup>.*

#### 5.4.1 Efectos del campo electromagnético durante los procesos de formación de hidratos.

Los campos eléctricos y magnéticos afectan significativamente el equilibrio de las condiciones de formación y crecimiento cinético del agua, durante su cambio de fase a hielo (Kachurin, 1978)<sup>82</sup>. Recientemente, no se han realizado experimentos ni encontrado datos teóricos acerca de los efectos de esos campos durante la formación de hidratos. Makogon (1973)<sup>43</sup> indicó el efecto de un campo magnético estacionario en la densidad y estructura de los hidratos. Los hidratos densos (pesados) forman una estructura regular bajo la influencia de un campo magnético. Sin embargo, no se realizaron investigaciones más profundas con respecto al efecto de los campos electrostáticos en la formación de hidratos.

Los efectos de una solución gaseosa de un campo en equilibrio en un sistema de hidratos de gas, se describe por medio de ecuaciones en función del potencial del yacimiento, saturaciones y fracción molar; ecuaciones que permiten el cálculo de saturación en las estructuras de hidratos. La estimación numérica de la magnitud del campo, la cual afecta substancialmente al sistema en equilibrio, produce un valor de tensión de  $E \approx 10^5$  V/cm.

El esquema para describir el campo eléctrico presentado<sup>82</sup>, también trabaja para describirnos el efecto de un campo magnético estacionario en la formación de hidratos ( $E > H, \epsilon > \mu, etc$ ), en donde H, es la constante de Henry a  $E=0$  (significa que esta parte del potencial es igual al potencial fuera del yacimiento);  $\mu$  es el potencial químico del agua en la estructura de hidrato obtenido por la teoría de Van der Waals y Plateeuw (1959)<sup>76</sup>;  $\epsilon$  corresponde a la longitud de la muestra; E es el potencial químico del yacimiento.

## 5.5 CAPACIDAD CALORÍFICA Y CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS HIDRATOS.

Las propiedades termo-físicas durante la formación de hidratos y procesos de descomposición, son muy importantes en todos los problemas que se presentan durante la formación de hidratos tecnógenos y de gas natural. Lamentablemente, esas características son muy poco estudiadas y mas importantes que el carácter generalizado que se le ha dado a los hidratos. Los resultados mas confiables han sido obtenidos por medio de métodos instrumentales. La determinación de la exactitud experimental de las características termo-físicas permite mayor precisión y justificar los métodos analíticos para el cálculo del calor durante el proceso de formación de hidratos, su capacidad calorífica y conductividad térmica.

El proceso de formación de hidratos es una fijación simultánea a través del movimiento libre de moléculas de un gas formador de hidratos en agua. Durante este proceso, el volumen específico del agua tiene un incremento del 26 al 32 % habiendo consumo de energía interna al aparearse las moléculas de agua e ir formando la estructura, enlazándose entre éstas. El volumen específico del gas disminuye simultáneamente; el gas es comprimido durante el proceso de formación de hidratos, al ocurrir un cambio de presión  $P_0$  (estado inicial del gas que formará hidratos), a la presión del gas en su estado hidrato, P; acompañado dicho proceso por un significativo cambio de energía interna del gas.

El calor liberado durante la formación de hidratos es uno de los parámetros mas importantes para caracterizar el proceso de formación de hidratos, el intercambio energético y sus partes elementales, así como la disposición de las moléculas en las cavidades de la estructura del hidrato y su comportamiento en esas cavidades. *El efecto térmico durante la formación de hidratos es un parámetro básico para entender el efecto de formación de hidratos y desarrollar técnicas para removerlos*<sup>82</sup>.

### 5.5.1 Capacidad calorífica de los hidratos.

Por lo regular, la fórmula de los hidratos es escrita como:



en donde:

- n = proporción molar del agua en el hidrato, fracción;
- M = proporción molar del gas en el hidrato, fracción.

La entalpía de la formación-descomposición de hidratos, se determina por las ecuaciones:

$$M * nH_2O(solido) = nH_2O(solido) + M(gas) \dots\dots\dots 5.16$$

$$M * nH_2O(solido) = nH_2O(liquido) + M(gas) \dots\dots\dots 5.17$$

Como regla, debido a que no se ha estudiado adecuadamente este proceso, el calor desprendido durante la formación de hidratos se determina por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Davidson, 1973)<sup>12</sup>. Esta ecuación es:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{KH}}{T(V_H - V_D)} \dots\dots\dots 5.18$$

en donde:

$V_H$  = volumen de hidratos durante su descomposición,  $cm^3$ ;

$V_D$  = volumen de los productos durante su descomposición,  $cm^3$ ;

$T$  = temperatura del sistema,  $^{\circ}K$ ;

$\Delta H_{KH}$  = entalpía del sistema (calor de disociación),  $KJ_{mol}$ .

Investigadores actuales han llegado a la conclusión de que dicho fenómeno sería mejor explicado y con mas exactitud mediante la "Teoría Mecánica Estadística de la formación de hidratos", aún inconclusa. El inconveniente al utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron, es la dificultad que se presenta al estimar el volumen diferencial  $\Delta V = V_H - V_D$ ; el cual puede describirse con mayor precisión mediante la teoría de saturación de cavidades  $Q_{II}$ .

La ecuación de Clausius-Clapeyron se aplica para determinar el calor de formación de hidratos en gases puros y mezcla de gases y líquidos.

La capacidad calorífica de los hidrocarburos gaseosos puede obtenerse mediante la ecuación de Handa (1986)<sup>26</sup>. La Figura 5-6 muestra las curva de la variación de la capacidad calorífica de los hidratos con respecto a la temperatura<sup>82</sup>.

Los valores experimentales obtenidos para el calor aplicado a la formación de hidratos (descomposición) en hidrocarburos gaseosos a  $T = 273 \text{ }^{\circ}K$  son (Handa, 1986)<sup>26</sup>.

$CH_4$	$180.1 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$C_2H_6$	$25.7 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$C_3H_8$	$27.7 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$i-C_4H_{10}$	$31.0 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$

Y para  $T > 273 \text{ }^{\circ}K$

$CH_4$	$54.2 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$C_2H_6$	$71.8 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$C_3H_8$	$129.2 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
$i-C_4H_{10}$	$133.2 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$

La capacidad calorífica de los hidratos es uno de los mejores parámetros termodinámicos para determinar la acumulación, descomposición y características estructurales. La capacidad calorífica de los hidratos depende de la composición y tipo de hidratos así como de las condiciones de presión y temperatura.

La capacidad calorífica de cualquier sustancia puede determinarse por la diferencial doble de esta energía libre por la temperatura a condiciones de volumen constante:

$$C = -T \left( \frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V, Q_{ij}} \dots\dots\dots 5.19$$

en donde:

C = capacidad calorífica del gas,  $J/mol \cdot K$ ;

F = Energía liberada al desocuparse las cavidades de la estructura de hidrato,  $J/mol_i$

T = temperatura del sistema,  $^{\circ}K$ ;

$V, Q_{ij}$  = volumen para la composición del gas,  $cm^3$ .

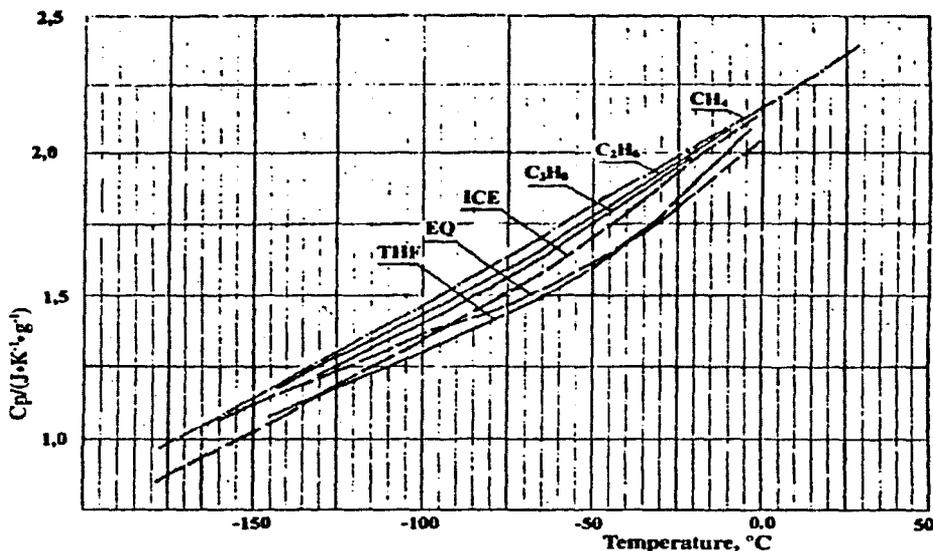


Figura 5-6 Capacidad específica de calentamiento en bloques de hielo, en gases formadores de hidratos<sup>82</sup>.

### 5.5.2 Conductividad térmica de los hidratos.

Los estudios de la conductividad térmica de los hidratos son extremadamente importantes durante el desarrollo de métodos para tratamientos de depósitos saturados de hidratos durante la producción de gas, durante el removido de hidratos en sistemas tecnológicos de producción, transporte y procesamiento de gas y para cálculos climatológicos.

La teoría de la conductividad térmica en sólidos, asume que el calor es transferido principalmente por ondas acústicas transversales. Estudios llevados a cabo por Davidson<sup>19</sup>, Handa<sup>26</sup>, Stoll<sup>82</sup>, muestran esta teoría y su diferencia en comportamiento con respecto al hielo.

La *Figura 5-7* muestra los resultados de un estudio experimental de la conductividad térmica del metano y algunos otros gases, además de mostrarlas para el agua en estado sólido y líquido, a diferentes condiciones de presión y temperatura, y en equilibrio. En esta figura se observa que la conductividad térmica de los hidratos es mas alta que la del agua, y ligeramente incrementa con la temperatura. La conductividad térmica para el hielo, a  $T = 273 \text{ }^\circ\text{K}$  es cuatro veces mas alta que la de los hidratos, y disminuye significativamente con la temperatura. Aproximadamente a una  $T = 193 \text{ }^\circ\text{K}$ , la conductividad térmica del hielo es 7.5 veces mas alta que la de los hidratos de metano.

Estos resultados indican que futuras investigaciones sobre la conductividad térmica de los hidratos de gases puros y mezcla de gases, y de las rocas saturadas de hidratos a varias condiciones de presión y temperatura son muy importantes.

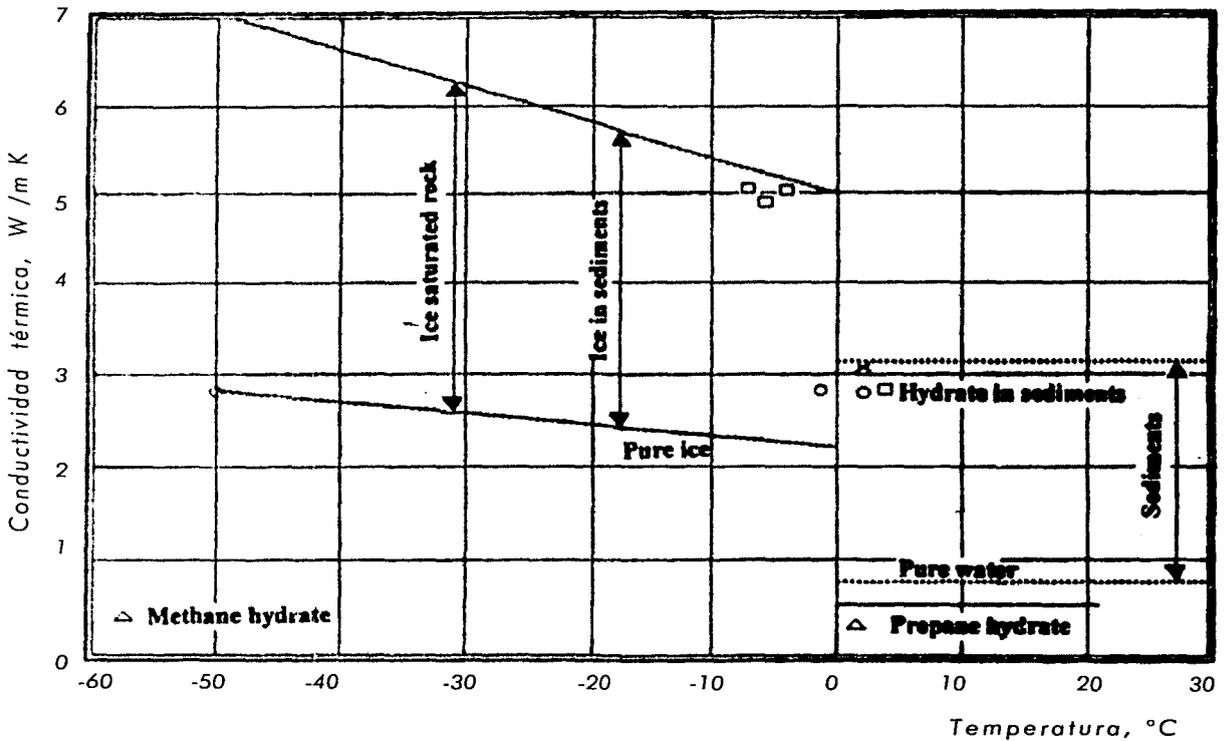
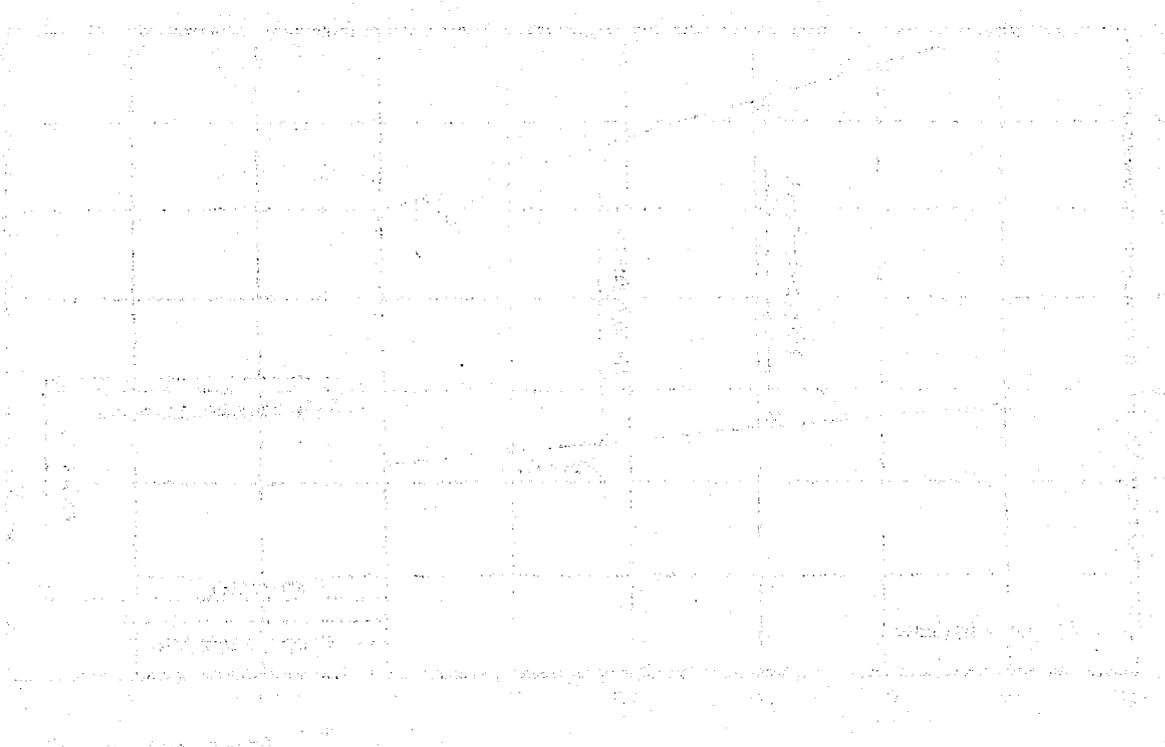


Figura 5-7 Conductividad del calor en hidratos, agua y hielo<sup>82</sup>.

The first part of the document discusses the general situation of the country and the progress of the revolution. It mentions the importance of the people's support and the role of the revolutionary committees. The second part describes the measures taken to improve the economy and the social conditions of the population. It highlights the achievements in the fields of agriculture, industry, and education. The document concludes with a call for continued unity and struggle for the realization of the revolution's goals.



The following section details the specific policies and programs implemented by the government. It covers areas such as land reform, industrial development, and social welfare. The text emphasizes the commitment to social justice and the improvement of the living standards of the masses. It also mentions the role of the youth and women in the revolutionary process.

## 6. DETECCIÓN - PREDICCIÓN

Los datos preliminares para determinar el comienzo de la formación de hidratos son obtenidos por métodos gráficos. Existen curvas para la predicción de hidratos que utilizan la densidad relativa del gas como uno de sus parámetros. Las curvas deben ser usadas considerando las restricciones y con mucho cuidado en gasoductos; son prácticamente inútiles para sistemas que contienen compuestos sulfurados y/o cantidades significativas de moléculas grandes. Existen infinidad de análisis para cada densidad relativa.

Bien es sabido que para cada gráfica construida se necesita un análisis ya sea experimental o analítico; por tal motivo, se iniciará la sección considerando los métodos analíticos comunes.

### 6.1 MÉTODO GRÁFICO SIMPLIFICADO<sup>29, 65</sup>.

Varios autores establecieron gráficas para predecir las condiciones de formación de hidratos para diferentes densidades del gas. Carson y Katz<sup>7</sup> graficaron el primer trayecto de los hidratos y otros gases (Figura 6-1).

La Figura 6-2 muestra una gráfica generalizada (Katz, 1945)<sup>31</sup> para determinación de las condiciones de formación de hidratos a partir de gases naturales con diferentes densidades relativas al aire<sup>82</sup>.

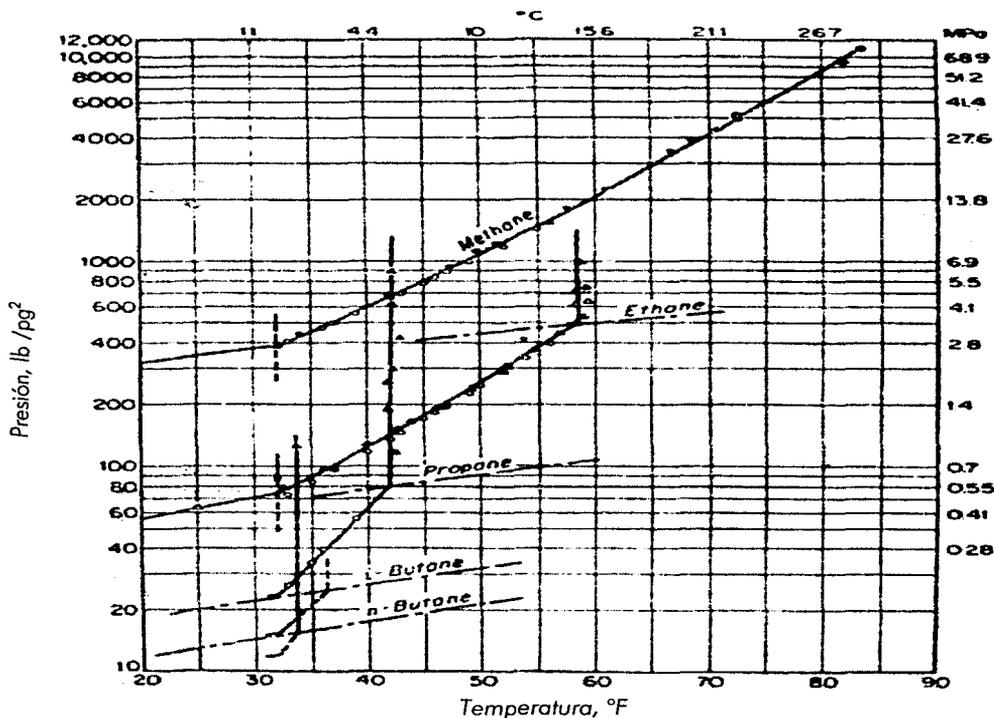


Figura 6-1 Condiciones de formación de hidratos para hidrocarburos parafínicos, Katz<sup>31</sup>.

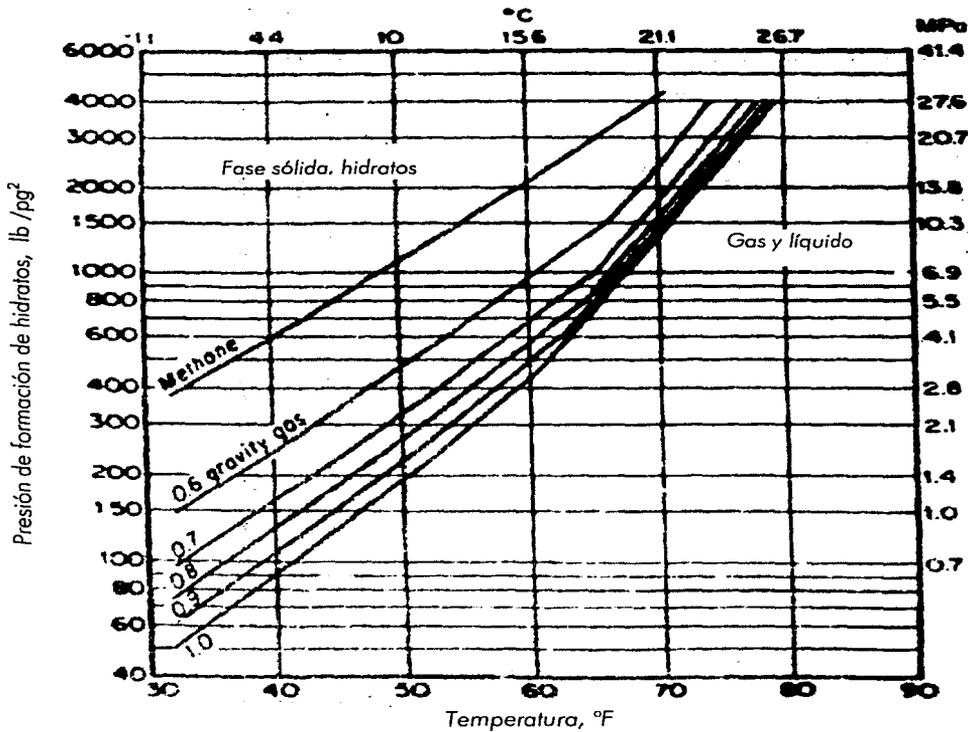


Figura 6-2 Condiciones para el comienzo de formación de hidratos de gas natural para diferentes densidades, Katz<sup>31</sup>.

Se construyeron curvas análogas en base a los resultados de las mediciones de gases naturales para diferentes composiciones. En la Figura 6-3 se muestran las curvas de equilibrio de formación de hidratos para gases de varios campos.

Deaton y Frost<sup>13</sup> midieron el efecto del propano durante la formación de hidratos de metano, (Figura 6-4). Resultados similares se encontraron para el sistema metano-etano. En este se reportó un porcentaje de propano a presiones bajas, 400 psi (2.76 Mpa) a 50°F (10°C). En esta época el porcentaje molecular se medía por medio de la densidad del gas o por análisis cromatográficos de espectro de masa.

El método gráfico simplificado provee de estimaciones, en forma rápida, de las condiciones de presión y temperatura durante la formación de hidratos para diferentes densidades del gas, como se muestra en las Figuras 6-2 y 6-5. Nótese que, para una densidad del gas de 0.6, la presión de los hidratos depende del contenido de la mezcla del gas propano; marcándose un límite inferior (0%) y uno superior (5%) de concentración de propano; el mismo panorama fue reportado por Sloan<sup>70</sup>. Para estaciones de gases reales la presión de formación de hidratos, por lo general, sigue el comportamiento de la curva de la Figura 6-7.

Cuando la densidad del gas se aproxima a 1, la curva de la Figura 6-5 representa apropiadamente las condiciones de formación de hidratos a pesar de las diferentes concentraciones de metano.

Sin embargo, la Figura 6-5 no proporciona buenas aproximaciones cuando las mezclas de gas contienen cantidades considerables de compuestos no hidrocarburos como el N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y en especial si contiene H<sub>2</sub>S<sup>14</sup>.

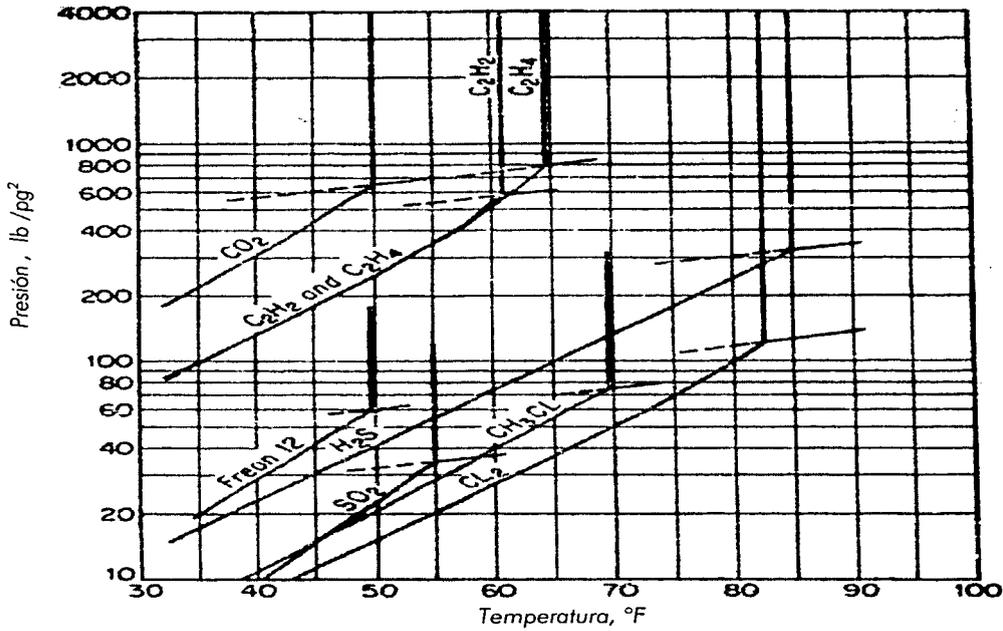


Figura 6-3 Condiciones de formación de hidratos para varias sustancias, Katz<sup>31</sup>.

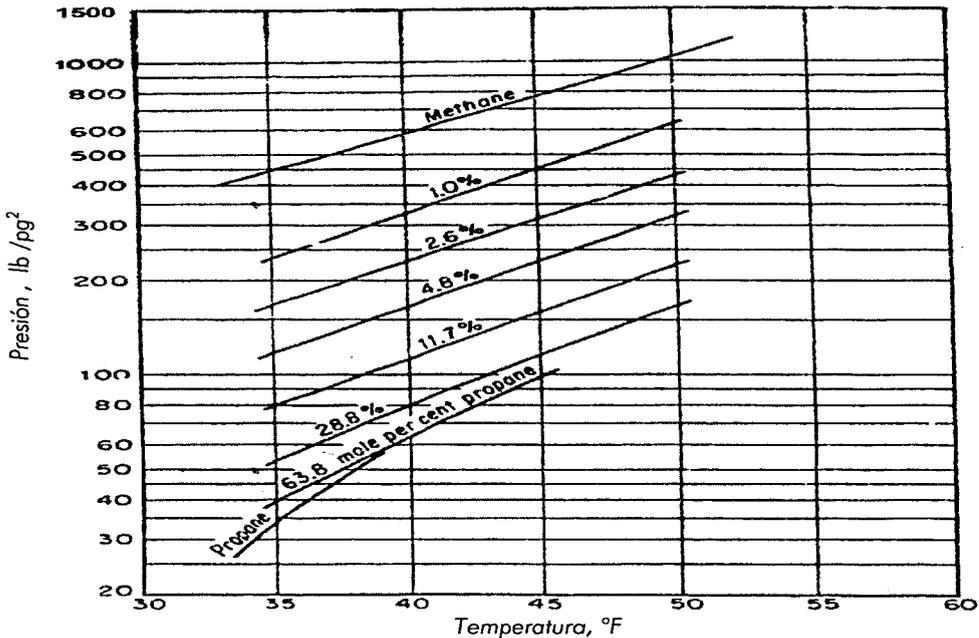


Figura 6-4 Condiciones de formación de hidratos para gases de composición metano - propano, Deaton y Frost<sup>13</sup>.

Las ecuaciones de las correlaciones para las curvas de la *Figura 6-6* se muestran en la *Tabla 6-1*, basadas en la gravedad específica del gas y desarrolladas por Makogon<sup>14</sup>.

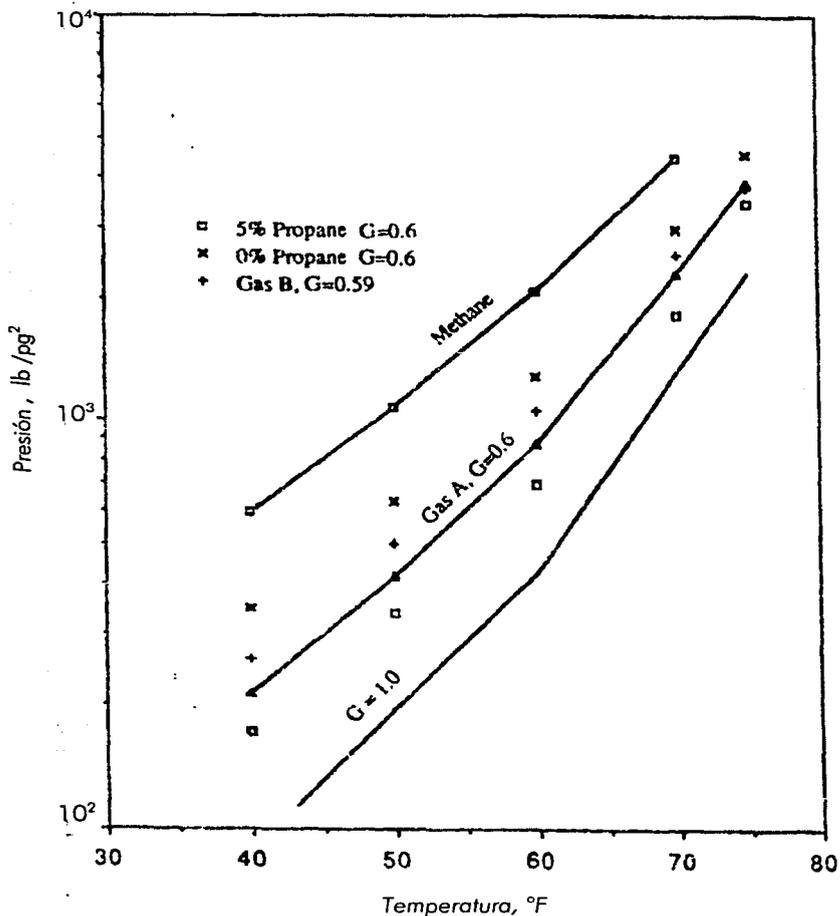


Figura 6-5 Efecto de la concentración del propano con respecto a la línea que representa las condiciones de formación de hidratos; construido usando el programa de Robinson<sup>14</sup>.

Tabla 6-1 Valores de la constante de equilibrio vapor-sólido, "k", para el Iso-butano<sup>14</sup>.

$$P = \exp \left( a + \frac{b}{T} \right), T \text{ en } ^\circ\text{K} \text{ y } P \text{ en kPa}$$

Gases	Estructura	a	b	Rango de T
CH <sub>4</sub>	I	14.7170	-1886.79	248-273
CH <sub>4</sub>	I	38.9803	-8533.80	273-298
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	17.5110	-3104.535	248-273

C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	44.2728	-10424.248	273-287
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	17.1560	-3269.6455	248-273
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	67.1301	-16921.84	273-278
CO <sub>2</sub>	I	18.5939	-3161.41	248-273
CO <sub>2</sub>	I	44.5776	-10245.01	273-284
N <sub>2</sub>	I	15.1289	-1504.276	248-273
N <sub>2</sub>	I	37.8079	-7688.6255	273-298
H <sub>2</sub> S	I	16.5597	-3270.409	248-273
H <sub>2</sub> S	I	34.8278	-8266.1023	273-298

$$\ln P = 2.3026\beta + 0.1144(T + kT^2), P \text{ en } \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} *, T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

$$\beta = 2.681 - 3.811G + 1.679G^2; k = -0.006 + 0.011G + 0.011G^2$$

\*1  $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} = 0.968 \text{ atm} = 14.223 \text{ psia}$ .  $G = \text{densidad del gas}$

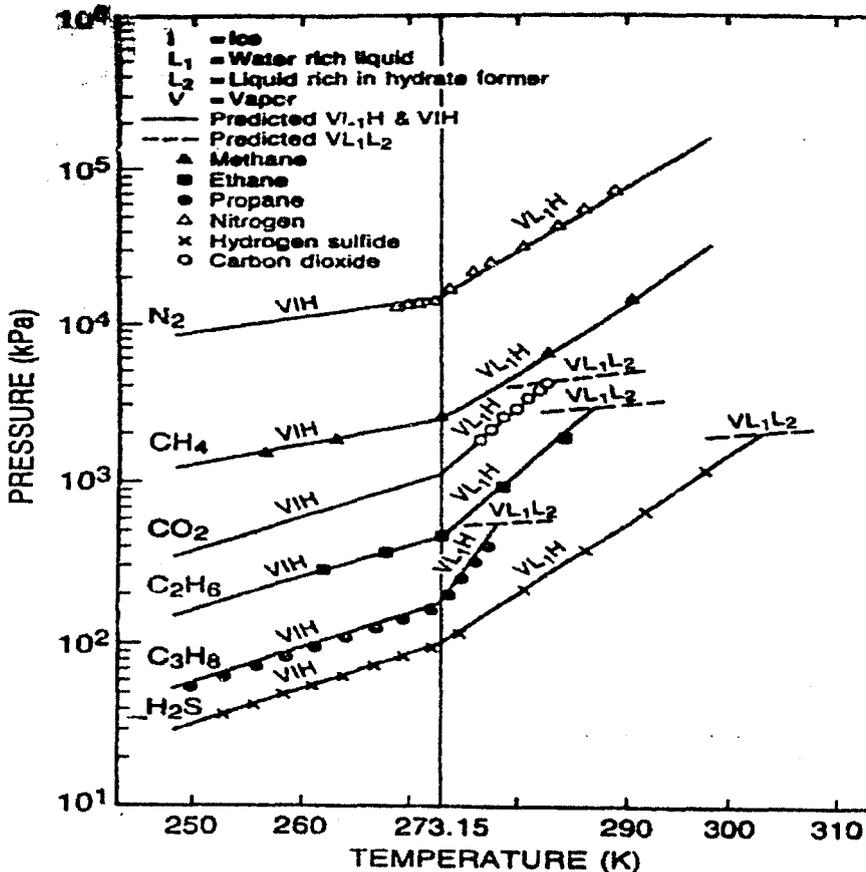


Figura 6-6 Condiciones de formación de hidratos para varios gases, Holder<sup>14</sup>.

La Figura 6-7 es una representación esquemática de las condiciones de formación de hidratos para gases subcríticos (gases en estado puro) que formarán hidratos. Las sustancias puras que formarán hidratos, forman estos en el área por encima de la tercera fase, la línea de agua-liquido-gas en su fase líquida (Figura 6-7). También el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  forman hidratos, como se muestra en la Figura 6-3. Los gases subcríticos alcanzan un punto cuádruple y presenta equilibrio de  $L_1$ - $L_2$  (Figura 6-7).

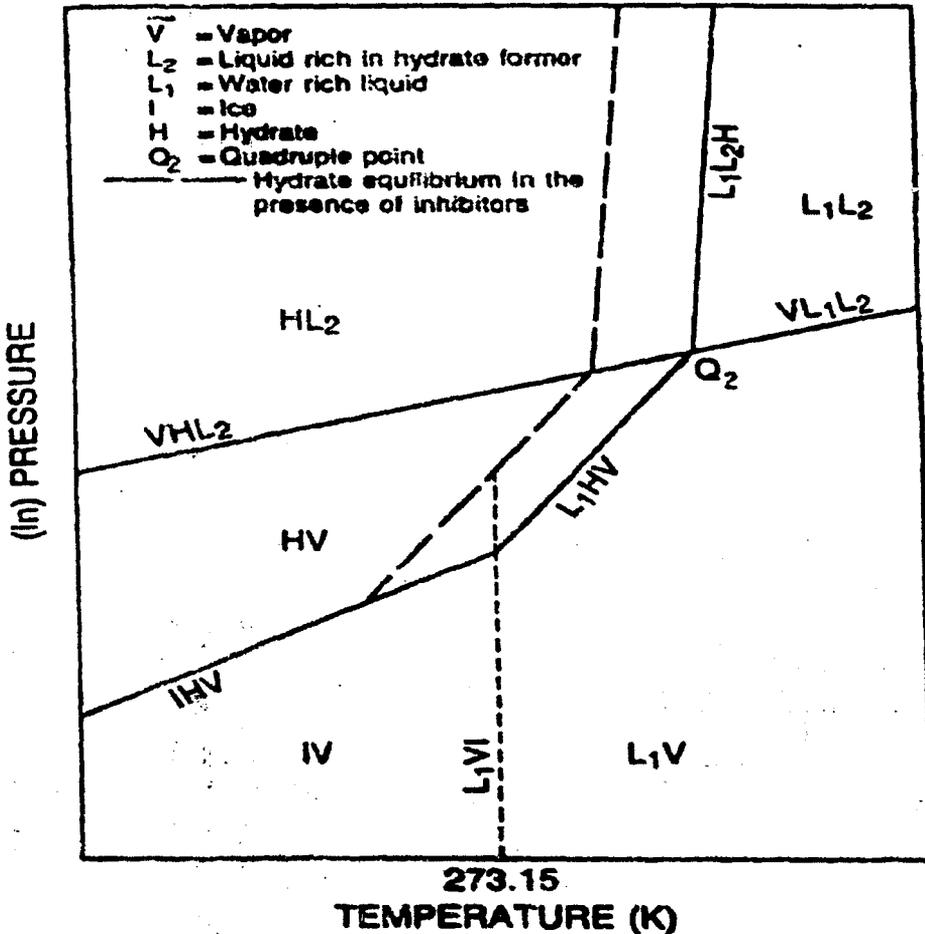


Figura 6-7 Representación de las condiciones de formación de hidratos para gases subcríticos, Holder y colaboradores<sup>26</sup>.

## 6.2 KATZ Y COLABORADORES<sup>29, 65</sup>.

El método clásico utilizado para analizar las condiciones de formación de hidratos para un determinado gas de composición conocida, es el uso de "constantes de equilibrio" — procedimiento análogo al que se aplica para el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

Verificaron que las condiciones de formación de hidratos del gas natural podían ser establecidas empíricamente, y por lo tanto definieron un "factor de equilibrio vapor-sólido". En el trabajo original se asume que el valor de K para el n-butano fue el mismo que para el etano. Investigaciones posteriores han demostrado que esto es incorrecto; por ejemplo, en la correlación para formación de hidratos de Trell-Campbell<sup>74</sup>, en donde se demostró que la constante K se aproxima al infinito. Los valores de la constante K para el nitrógeno y todos los hidrocarburos que no forman hidratos se toman como infinito.

Las gráficas para el metano, etano, propano, isobutano, n-butano, ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono están disponibles para predecir las condiciones de formación de hidratos dada la composición del gas. Por medio de éstas gráficas, la predicción de hidratos tiene un posible error de 1-2 °C. El rango de presión está limitado alrededor de 14 Mpa para gases dulces, porque el valor de K para el metano se aproxima a la unidad en un lapso muy corto. Si el gas contiene H<sub>2</sub>S o CO<sub>2</sub>, la presión se limita a 6.9 Mpa, si se desea evitar la extrapolación. Las líneas trazadas son extrapolaciones de datos actuales.

La correlación de Katz es válida para *concentraciones de H<sub>2</sub>S no mayores al 20%*. No se ha comprobado, para establecer su validación final en el rango del 20 al 30 % de H<sub>2</sub>S. Si el gas contiene alrededor del 30% de H<sub>2</sub>S, se sugiere tomarlo como hidrato puro de H<sub>2</sub>S. Dentro de estas limitaciones, ha demostrado ser un método bastante confiable.

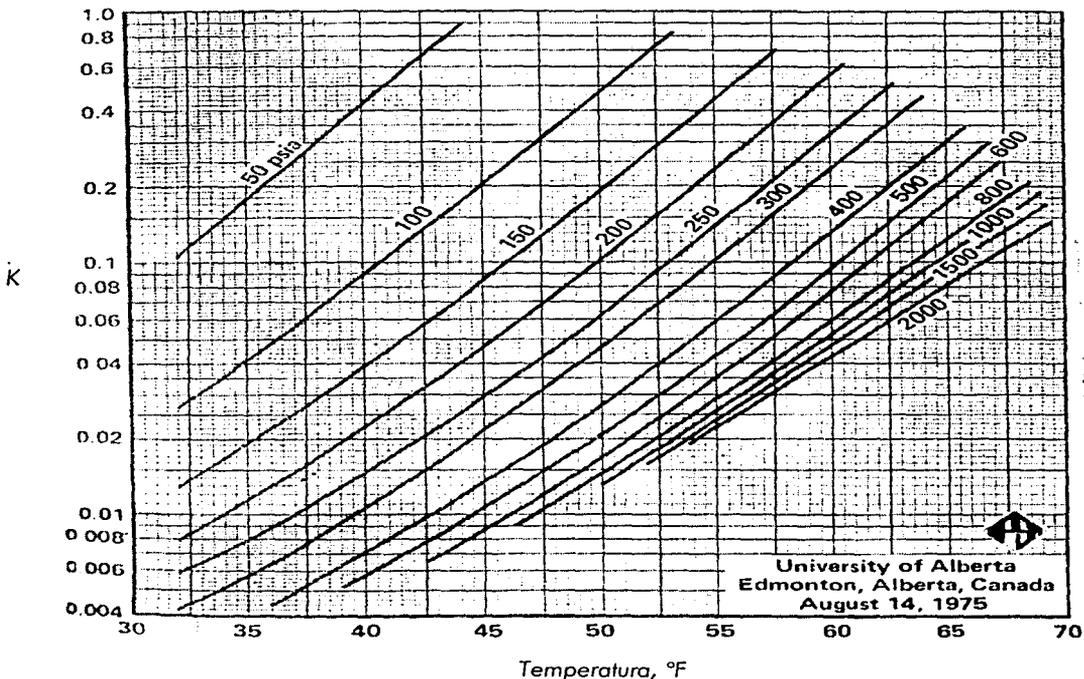


Figura 6-8 Constante de equilibrio vapor-sólido para el isobutano<sup>7</sup>.



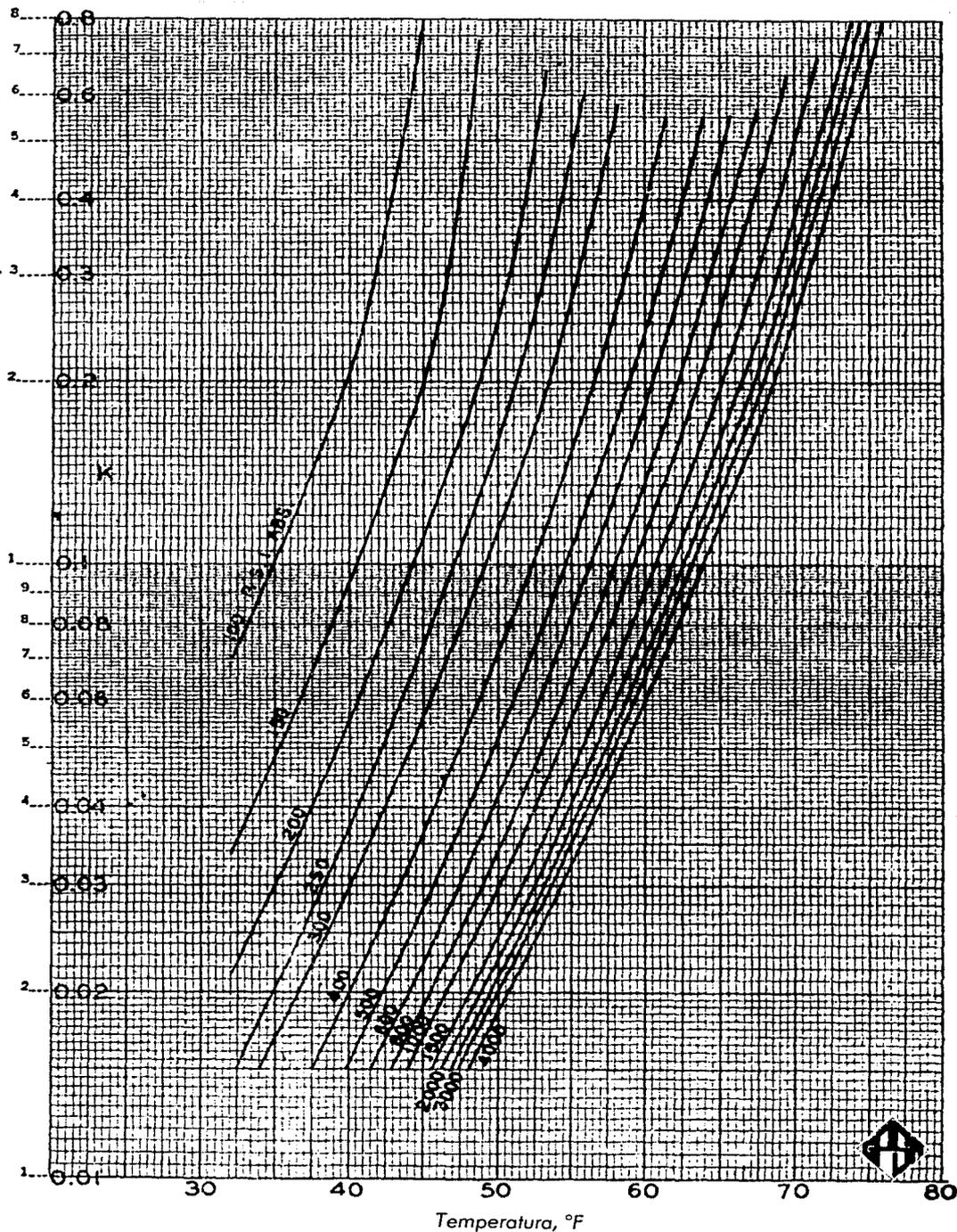


Figura 6-11 Constante de equilibrio vapor-sólido para el propano<sup>7</sup>.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

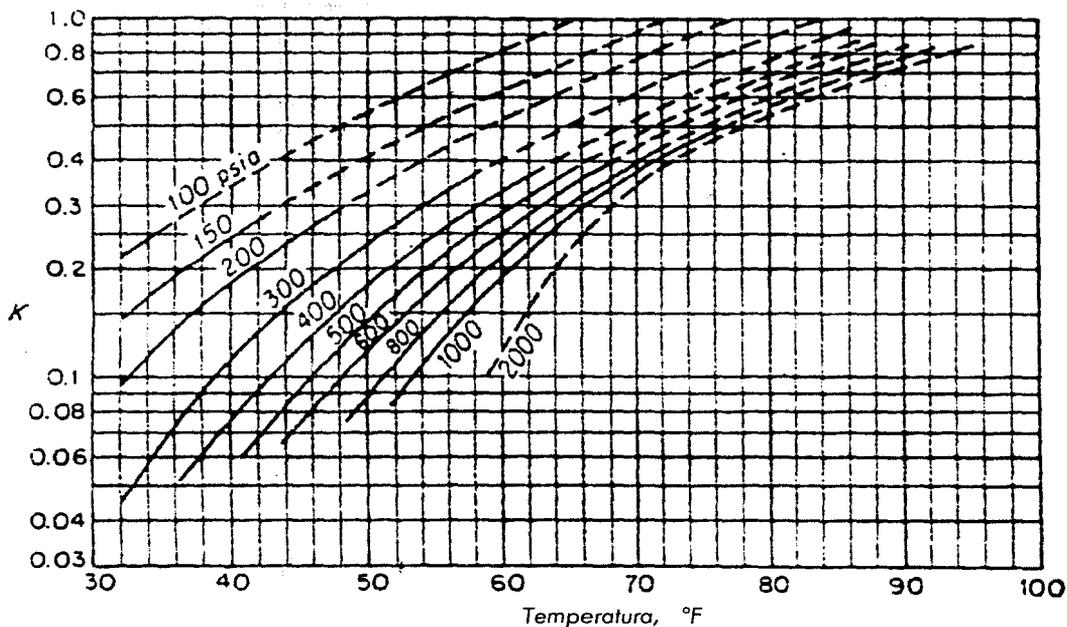


Figura 6-12 Constante de equilibrio vapor-sólido para el ácido sulfhídrico?

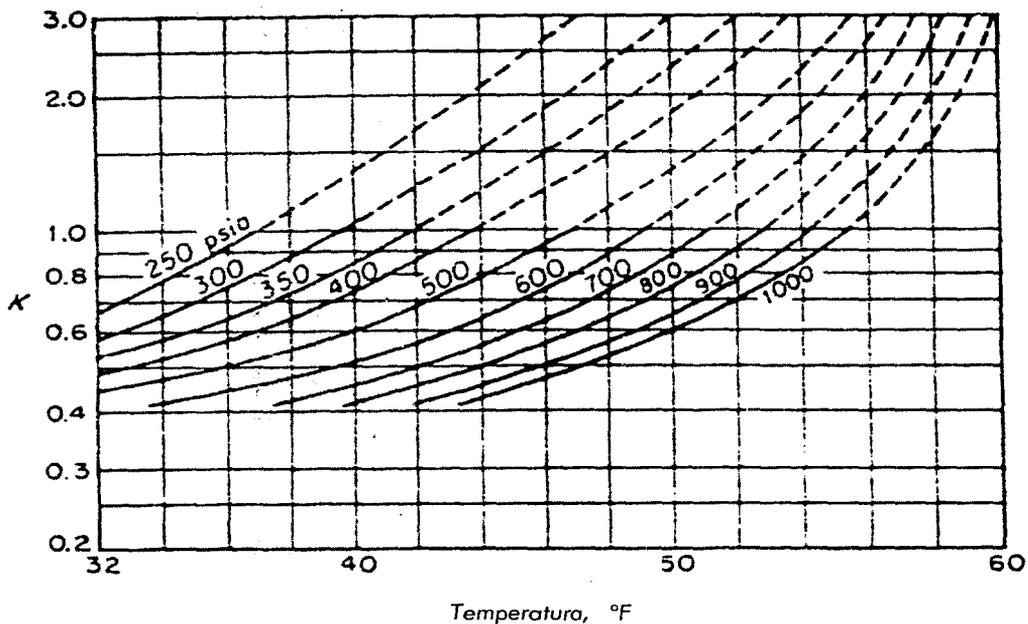


Figura 6-13 Constante de equilibrio vapor-sólido para el dióxido de Carbono?

### 6.3 CONTENIDO DE VAPOR DE AGUA EN GAS.

El diseño y operación de pozos durante el proceso de deshidratación requiere se estime el contenido de agua en gas natural. El contenido de agua en el gas depende de las condiciones de presión (el contenido de agua disminuye con el aumento de presión), temperatura (el contenido de agua aumenta con el aumento de temperatura), del contenido de sal en el agua libre en equilibrio con el gas natural en el yacimiento (el contenido de agua disminuye con el aumento de contenido de sal del agua asociada al yacimiento), y de la composición del gas (los gases de alta densidad tienen, por lo general, menos agua). La temperatura a la cual los hidratos se forman depende de la composición y de la presión en la corriente de gas. Un método simple pero confiable y práctico dentro del campo de ingeniería es el método gráfico propuesto por Mcketta<sup>47</sup>. La gráfica que se muestra en la *Figura 6-14* se utiliza para determinar el contenido de gas natural en la mezcla a condiciones de saturación bajo un amplio rango de presiones y temperaturas y una densidad relativa de 0.61, presentando un error menor al 4%<sup>70</sup>.

La línea de puntos trazada cruza la familia de curvas que muestran la temperatura a la cual los hidratos probablemente se formarán a cualquier presión dada. Note que los hidratos se forman más fácilmente a altas presiones. A 1500 psig., por ejemplo, los hidratos pueden formarse a 70 °F, de forma similar a 200 psig, los hidratos no se formarán a menos que el gas sea enfriado a 39 °F. Cada curva en la gráfica muestra el contenido de agua saturando al gas, a determinada presión, cuando la temperatura está en cualquiera de los varios puntos mostrados a lo largo de la gráfica.

Puede observarse que así como un gas es enfriado, éste puede contener menos agua en forma de vapor. De esta forma, el enfriamiento de un gas puede causar que cierta cantidad de vapor de agua se condense con el balance sobrante. Por lo regular, las especificaciones requieren que el vapor de agua contenido en el gas natural esté en el orden de 7 lb/MMpc o menos para minimizar el problema de formación de hidratos en las líneas de transmisión desde el campo hasta el último destino. En algunos yacimientos, los hidratos se forman en las válvulas de la tubería y cabeza del pozo requiriéndose la aplicación de calor en el fondo del agujero para guardar al pozo de enfriamientos cada vez mayores. En la mayoría de los yacimientos, afortunadamente, la temperatura del gas en la cabeza del pozo es de 100 °F o más; de esta forma, los problemas de hidratos no comienzan hasta que el gas pasa a través del árbol de válvulas.

La *Figura 6-15*, se aplica a gases amargos. La presencia del dióxido de carbono y del ácido sulfhídrico incrementan el contenido de gas en la mezcla significativamente; la gráfica permite se hagan las correcciones del contenido de gas en la mezcla basados en el contenido molar del dióxido de carbono y del ácido sulfhídrico para encontrar los coeficientes de corrección para el vapor de agua en gases que contienen  $H_2S^{89}$ .

Un factor importante durante la saturación del gas con vapor de agua es la retención del calor, el cual se encuentra en el gas cuando éste es producido. La temperatura se reduce a la equivalente a la de la cabeza del pozo, cuando el gas se expande a través de un estrangulador, para reducir la presión y controlar el gasto de flujo. Después de pasar por el estrangulador, el gas entra a las líneas de recolección; el cual es recolectado ya sea por encima del suelo o en gasoductos enterrados. Los efectos de la temperatura en tierra se muestran en la *Figura 6-16*; esta curva se diseñó por medio de datos tomados del campo de gas Carthage, al este de Texas<sup>84</sup>.



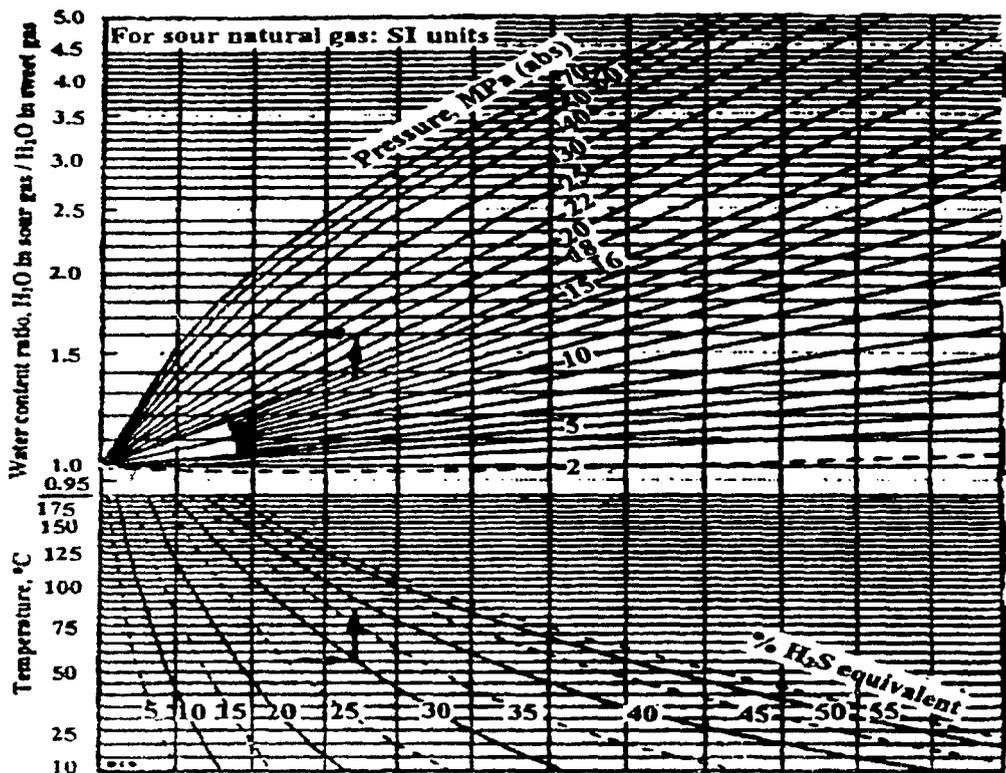


Figura 6-15 Contenido de agua en gases naturales amargos<sup>82</sup>.

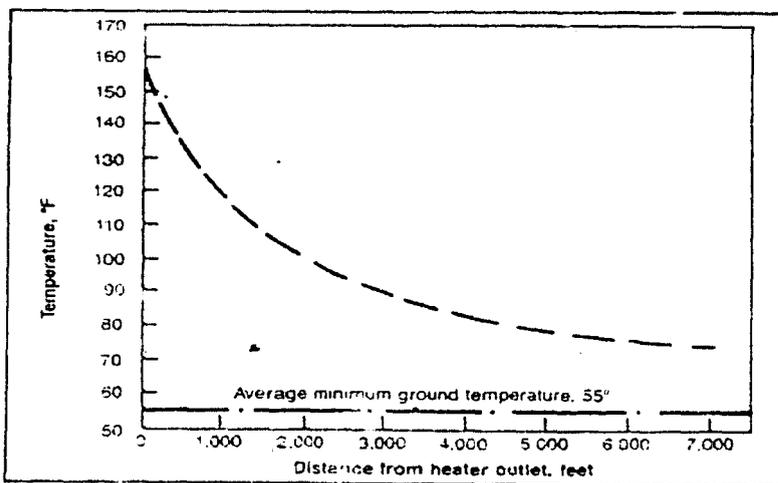


Figura 6-16 Comportamiento de la temperatura gasoductos de gas natural<sup>24</sup>.

### 6.4 EXPANSIÓN POR ENFRIAMIENTO DEL GAS (EXPANSIÓN JOULE THOMSON)<sup>14</sup>.

Cuando los gases se expanden ya sea en los separadores o en la cabeza del pozo, la temperatura disminuye. Dicha disminución en la temperatura ocasiona se desplace el comportamiento del gas (acompañado de agua) hacia la región de formación de hidratos. La *Figura 6-17* muestra las curvas de enfriamiento para un gas con densidad específica de 0.6.

Dado un gas a las condiciones iniciales de temperatura y presión que pueda expandirse a presiones mas bajas, se necesita conocer si la expansión puede causar formación de hidratos. Puede trazarse una curva de formación de hidratos bajo condiciones de presión y temperatura en una gráfica semejante a la *Figura 6-17* para determinar las condiciones donde ocurrirá el enfriamiento Joule-Thomson. El punto de intersección de dichas curvas muestra la máxima expansión permisible en un gas antes de formar hidratos.

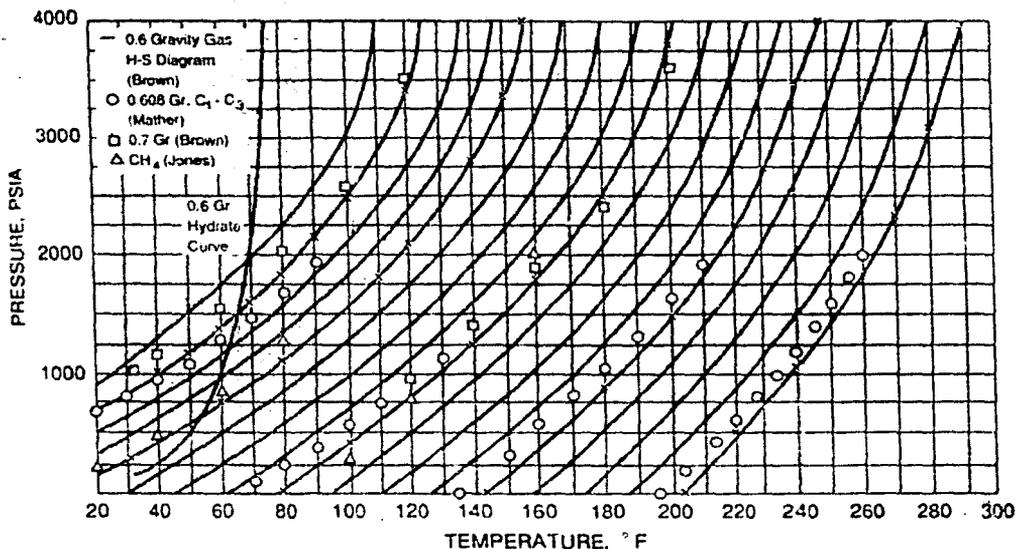


Figura 6-17 Carta de enfriamiento Joule-Thomson para gas natural (Katz, courtesy AGA)<sup>14</sup>.

### 6.5 MÉTODO MC LEOD-CAMPBELL.

Ellos presentan los resultados de los datos obtenidos en la primer estación a altas presiones, para sistemas vapor-hidrato-agua. Los datos presentados son para sistemas de tres fases, en los cuales no existen hidrocarburos líquidos. Estas pruebas se llevaron a cabo en 10 gases con presiones dentro del rango de 6.9 a 69 Mpa. Uno de esos gases fue metano puro, y el resto se manejó como mezclas binarias de metano con etano, propano, iso-butano y n-butano.

Las conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

- a) Cuando se grafica el logaritmo de la presión con respecto a la temperatura de formación de hidratos se obtienen curvas paralelas a la del metano puro.

- b) La temperatura de formación de hidratos puede predecirse correctamente a presiones dentro del rango de 41 a 69 Mpa utilizando la ecuación modificada de Clapeyron. El resto de la curva debe predecirse usando las constantes de equilibrio vapor-sólido de Carson y Katz a 28 Mpa y unir los dos segmentos con una curva suave y continua entre 28 y 41 Mpa.
- c) El uso de la gravedad específica como parámetro en las correlaciones de hidratos no tiene efecto a presiones elevadas.
- d) La estructura de los cristales de hidratos es sensible a presiones elevadas<sup>48</sup>.

Éste fue diseñado principalmente para presiones por encima de 40 Mpa y por consiguiente no se discutirá en detalle. Este trabajo muestra que las curvas de hidratos son paralelas para el metano puro dentro de valores por encima de 40 Mpa las cuales contradicen conclusiones a primera instancia.

Este método ha sido sustituido por el que se describe a continuación<sup>29</sup>.

## 6.6 MÉTODO TREKELL-CAMPBELL.

Éste tiene como condición el uso de metano puro. El efecto de la contribución de cada molécula en las condiciones de formación de hidratos se muestra en una serie de correlaciones para un rango de 6.9 a 69 Mpa. Las cartas se muestran en las *Figuras* 6-18 a la 6-26<sup>47</sup>.

Cada *Figura* fue diseñada para una presión dada. Las *Figuras* 6-18 a la 6-24 son para los gases formadores de hidratos comunes. Nótese que hasta 13.8 Mpa, el n-butano es un hidrocarburo capaz de formar hidratos. A 20.7 Mpa y a presiones mayores las *Figuras* muestran un valor negativo, esto significa que el n-butano no es formador de hidratos. Se puede suponer que esto se deba a la deformación de la estructura por la presión.

Las *Figuras* 6-18 y 6-26 son las correlaciones por efecto del pentano y mas pesados en la formación de hidratos.

Se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

- 1) Calcular la curva del punto de rocío de los hidrocarburos para ubicar la línea HCI en la *Figura* 3-1
- 2) Usando la carta de predicción a 6.9 Mpa, determinar la temperatura de formación de hidratos por la suma algebraica de desplazamientos de temperatura. Usar el análisis de gas seco para los valores ordinarios y sumar los valores de  $\Delta t$  encontrados al valor de temperatura del hidrato de metano encontrado por la correlación. Corregir esta temperatura por los efectos de pentanos y mas pesados si están presentes.
- 3) Repetir el paso anterior a 13.8 Mpa y corregir para pentanos y mas pesados.
- 4) Calcular la temperatura de los hidratos correspondiente a cada presión de las gráficas restantes hasta la presión del punto de rocío de los hidrocarburos o hasta que el límite superior de 69 Mpa sea alcanzado.
- 5) Graficar las temperaturas calculadas y trazar la mejor curva a través de estos puntos<sup>6</sup>.

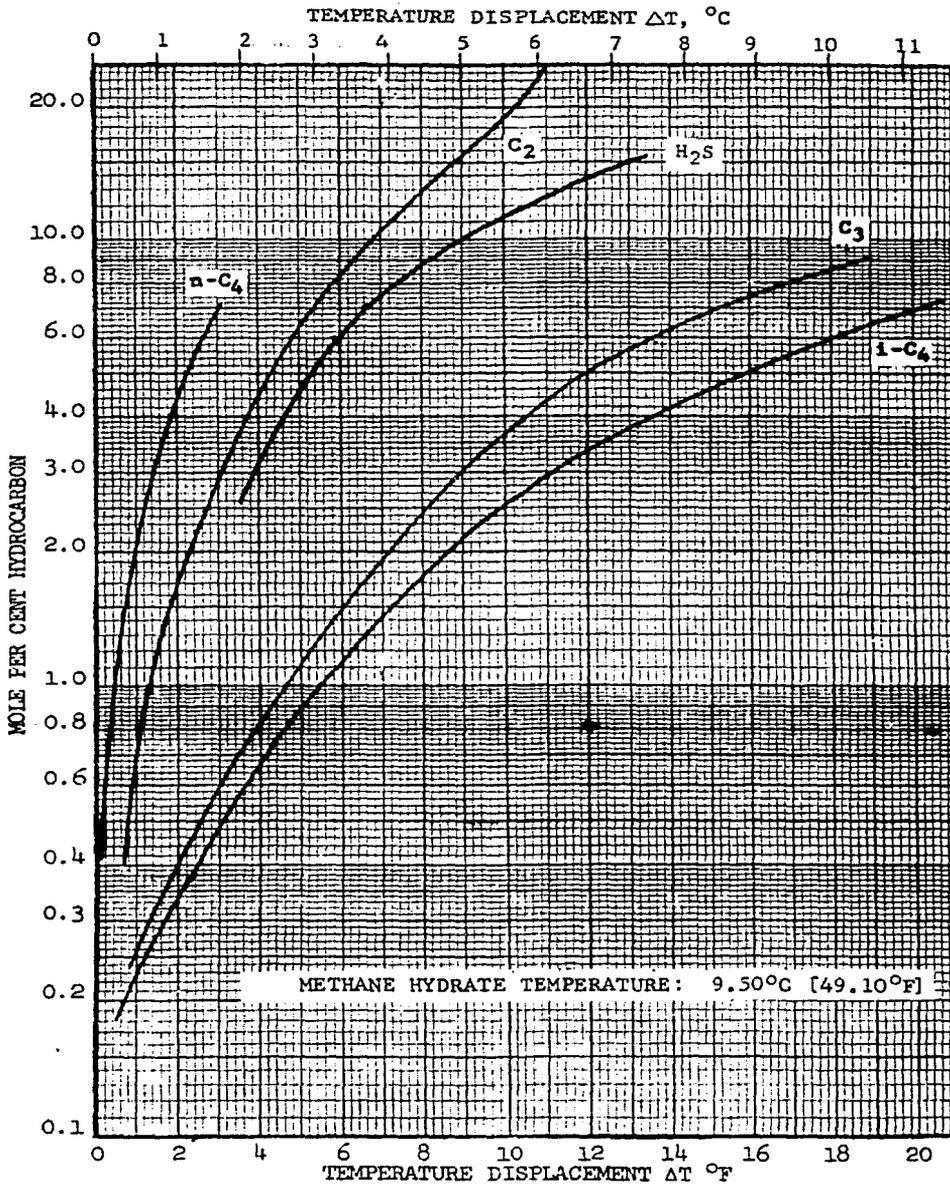


Figura 6-18 Carta para la predicción de hidratos a 6.9 Mpa [1000 lb/pg<sup>2</sup>]<sup>29</sup>

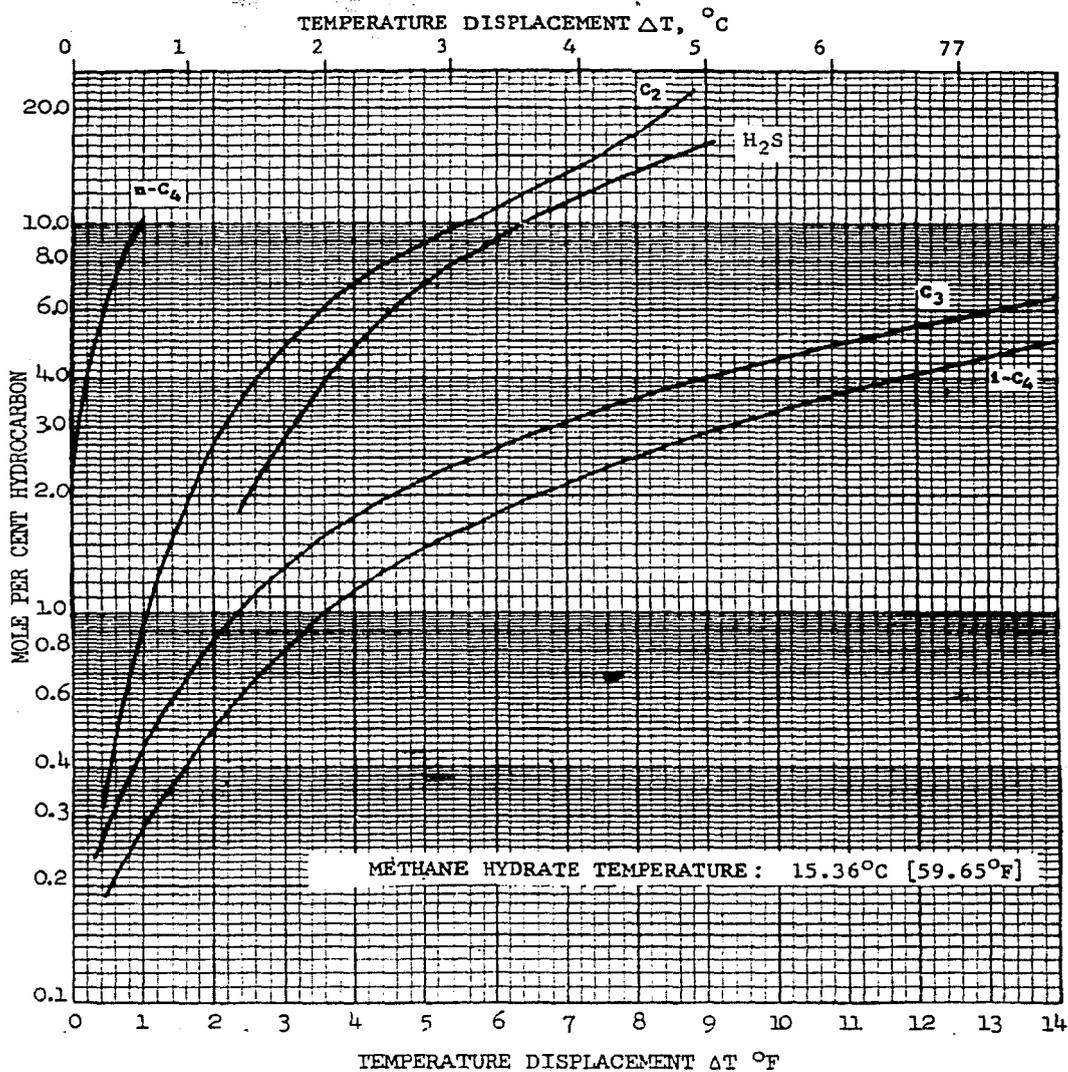


Figura 6-19 Carta para la predicción de hidratos a 13.8 Mpa [ $2000 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}$ ]<sup>29</sup>

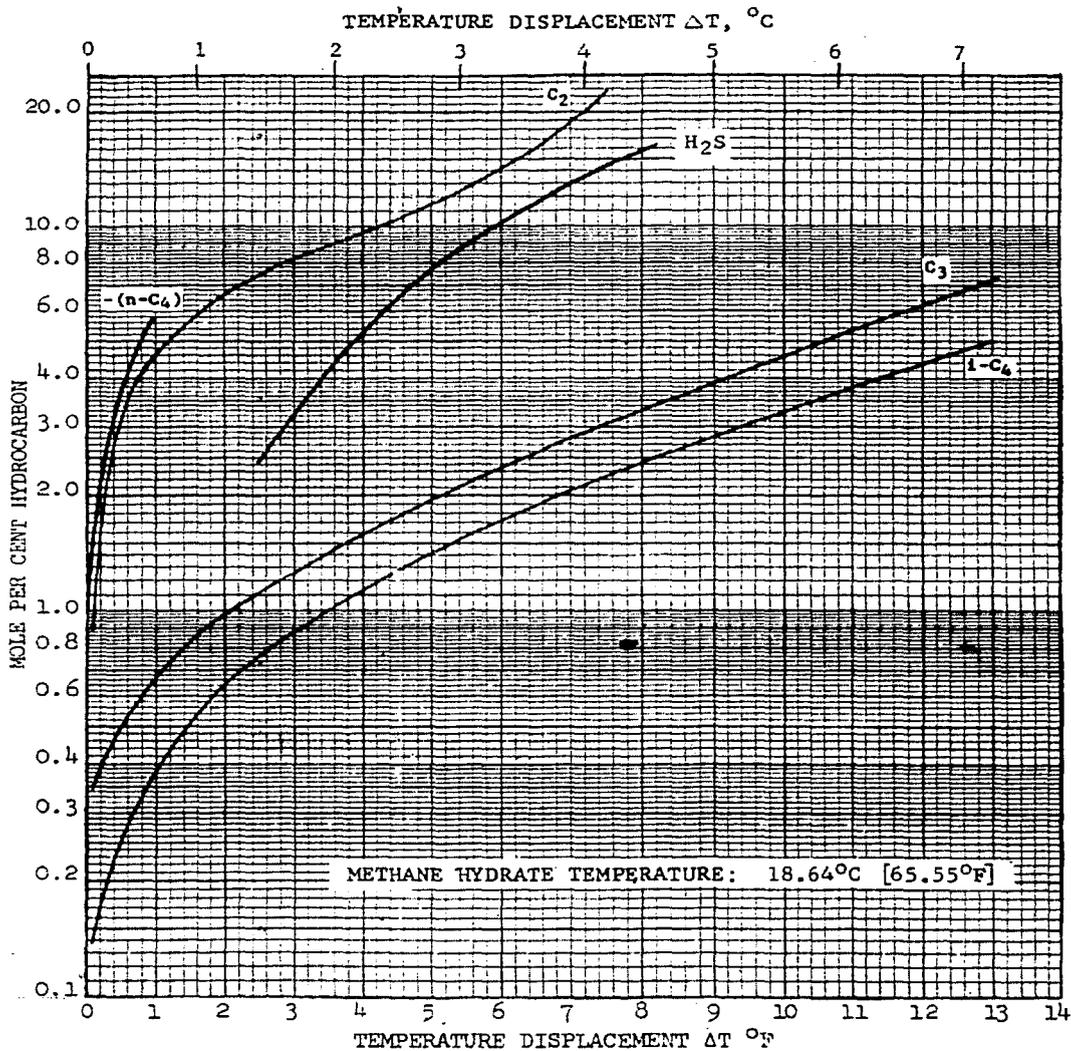


Figura 6-20 Carta para la predicción de hidratos a 20.7 Mpa [ $3000 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}$ ]<sup>29</sup>

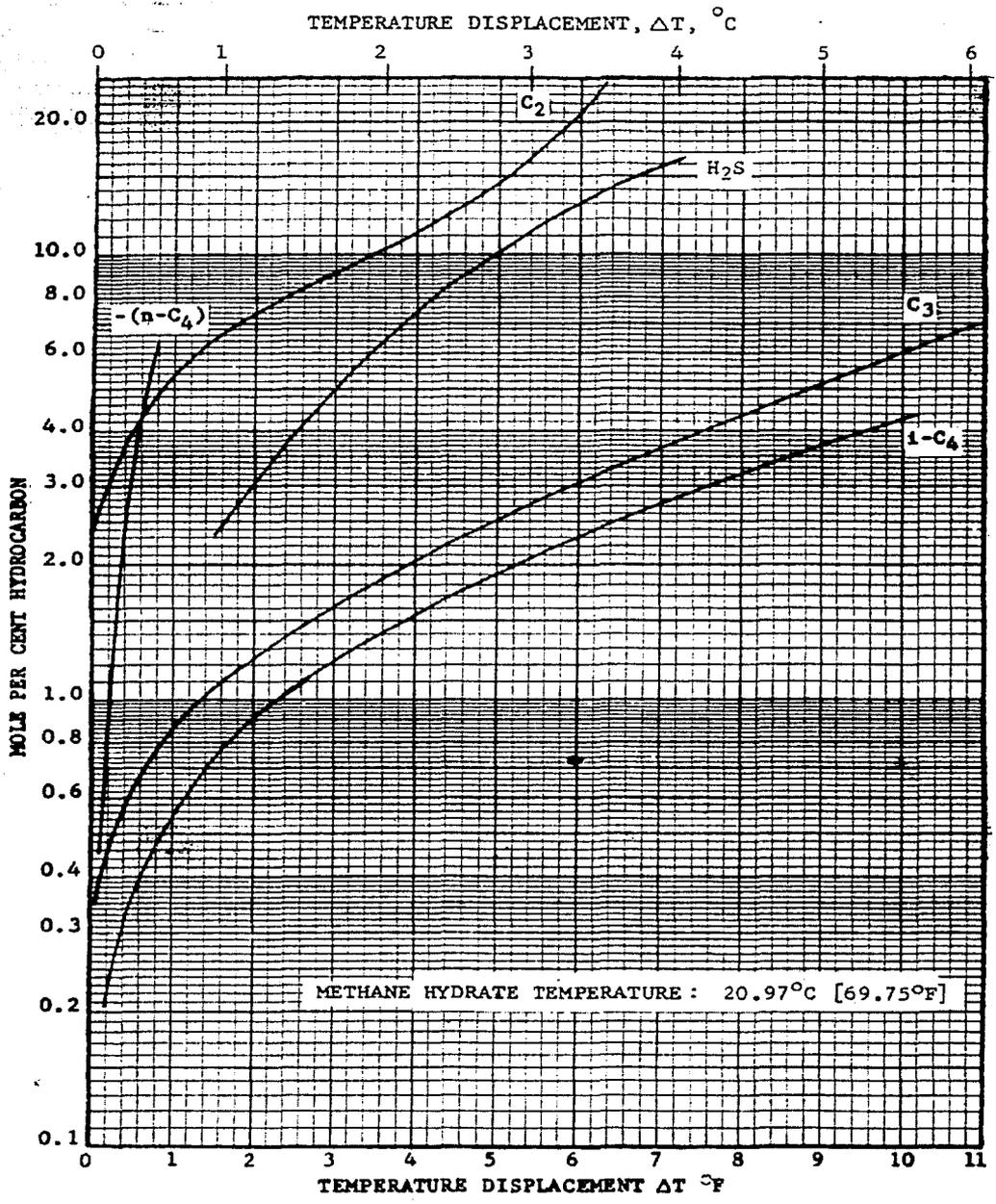


Figura 6-21 Carta para la predicción de hidratos a 27.6 Mpa [4000 lb/pg<sup>2</sup>]<sup>29</sup>

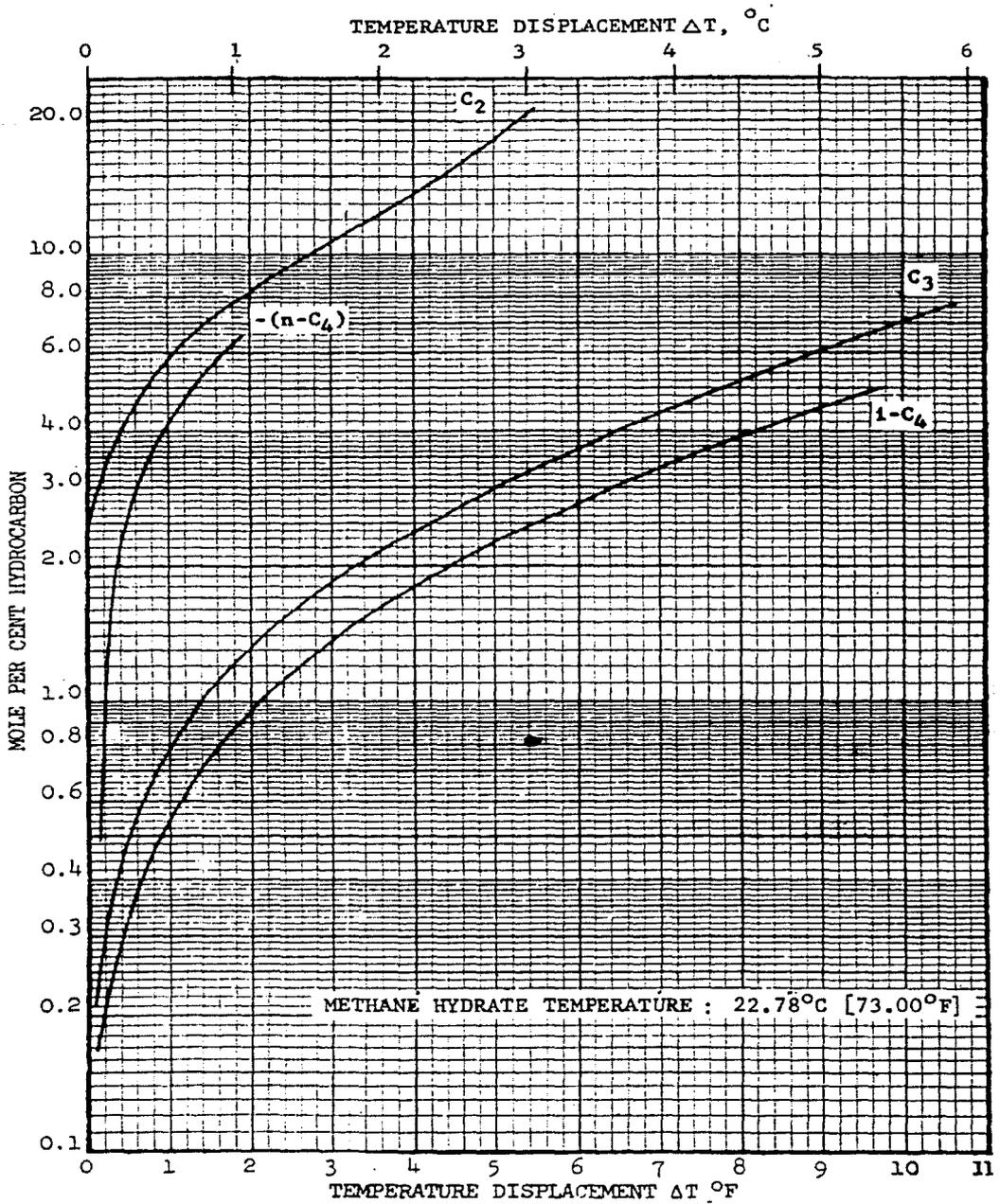


Figura 6-22 Carta para la predicción de hidratos a 34.5 Mpa [ $5000 \text{ lb/pg}^2$ ]<sup>29</sup>

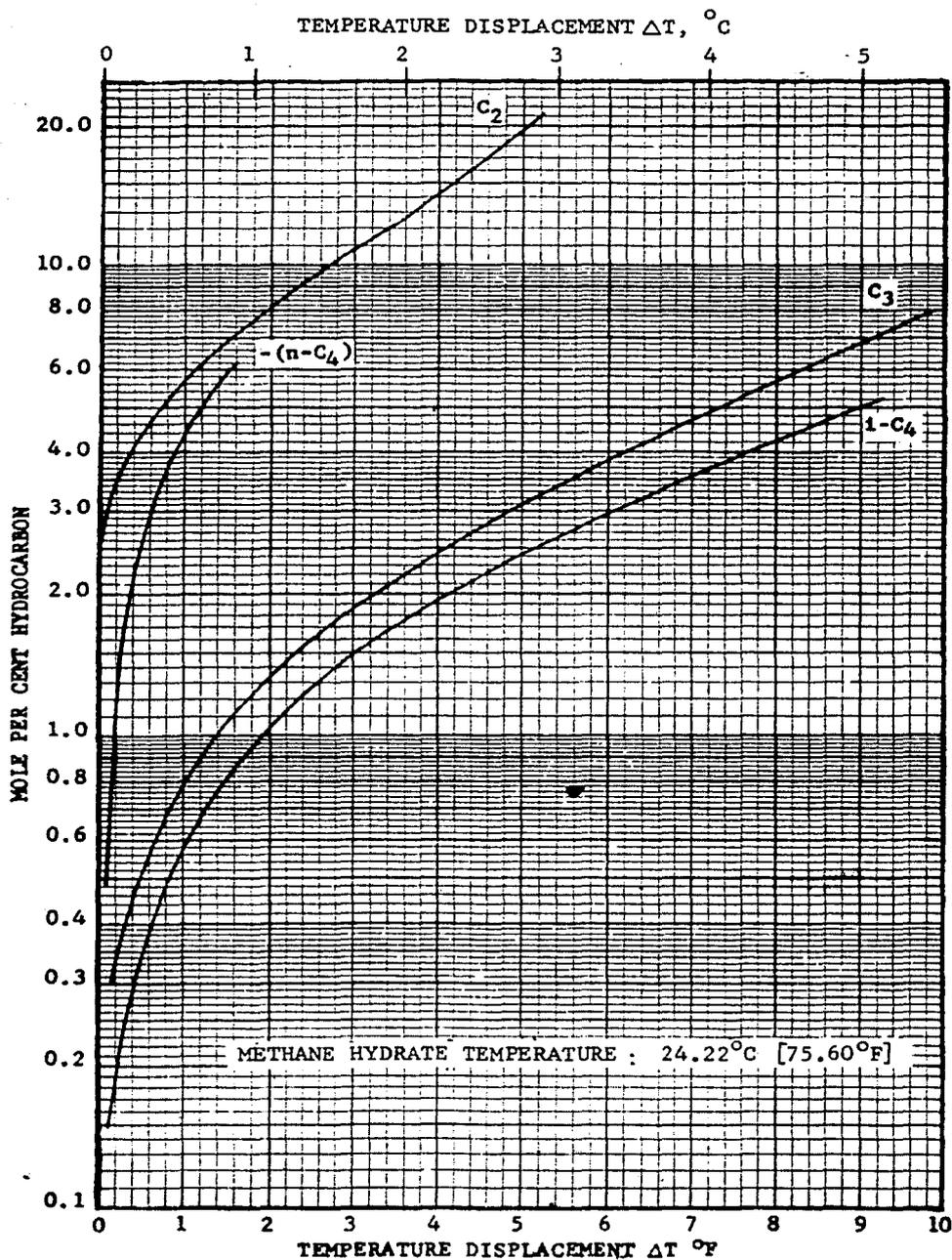


Figura 6-23 Carta para la predicción de hidratos a 41.4 Mpa [ $6000 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}$ ]<sup>29</sup>.

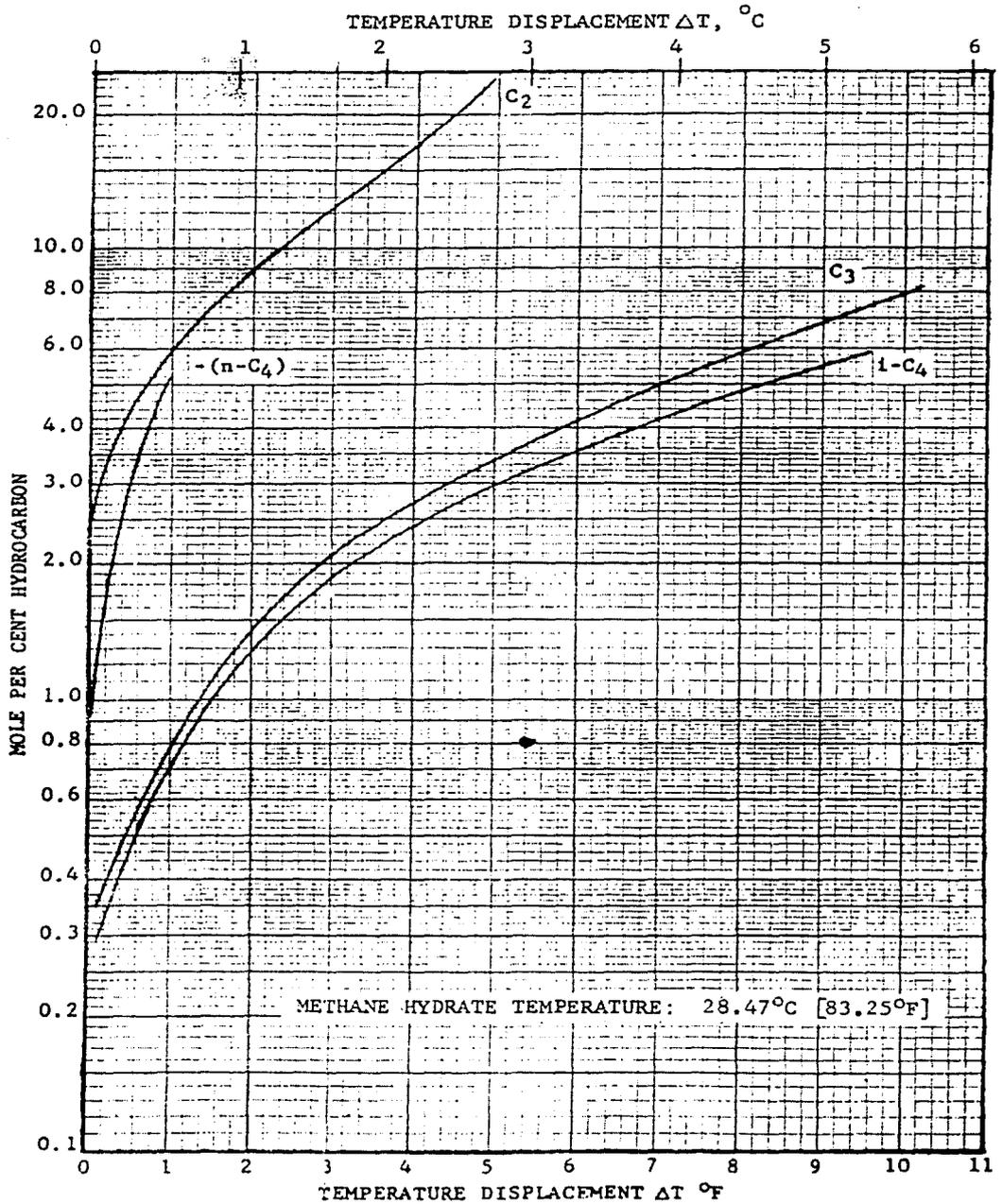


Figura 6-24 Carta para la predicción de hidratos a 69 Mpa [ $10000 \text{ lb/pg}^2$ ]<sup>29</sup>.

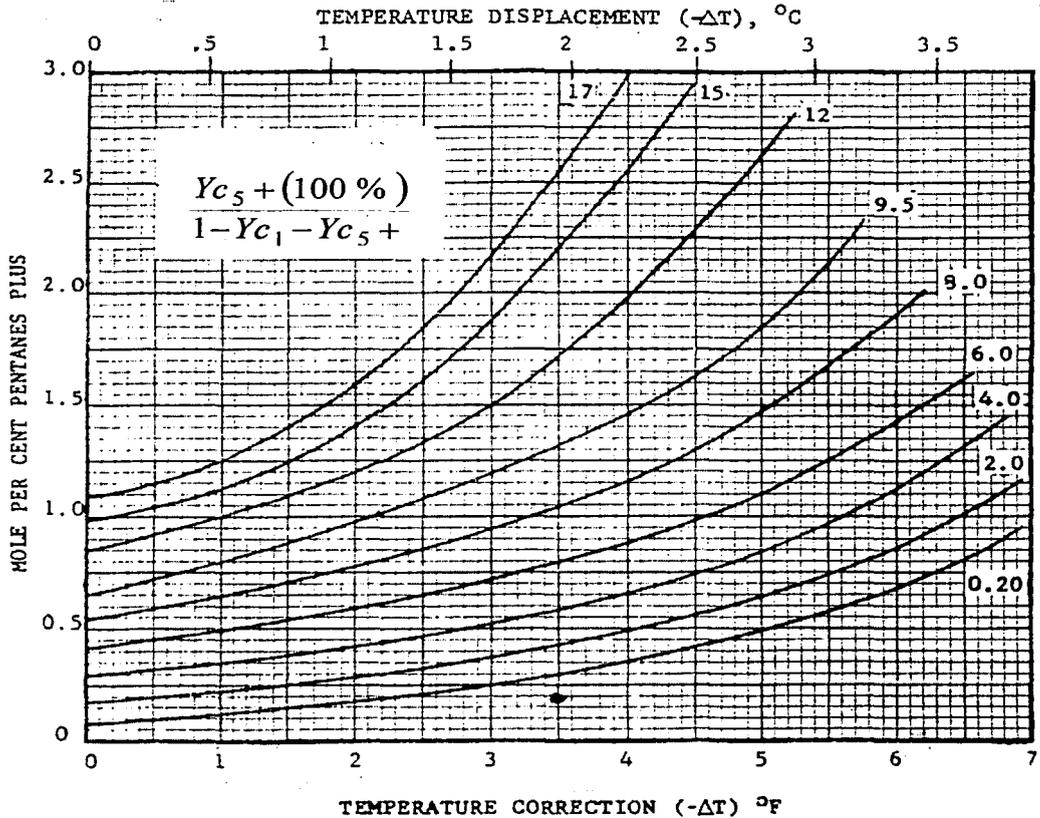


Figura 6-25 Corrección para moléculas no formadoras de hidratos a 6.9 Mpa [1000  $\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}$ ] (cortesía de Campbell Petroleum Series.)<sup>29</sup>.

El procedimiento muestra que el pentano y mas pesados tienen cierto efecto en la formación de hidratos, y que la constante "k", no es infinita.

Los datos límite muestran que el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  elevan levemente el punto de formación de los hidratos en gases naturales que contienen cantidades razonables de etano. De hecho, la corrección por  $\text{CO}_2$  es insignificante para la mayoría de los gases probados.

No se recomienda la extrapolación en las curvas de las Figuras 6-18 a la 6-26, ya que se tienen datos que muestran que las curvas para la formación de hidratos exhiben el mismo comportamiento básico que se muestra para el etano en la Figura 6-18. Para una misma composición, las líneas tienden a presentar un comportamiento vertical (pendiente infinita); cualquier incremento en la concentración no produce desviaciones en la temperatura<sup>24</sup>.

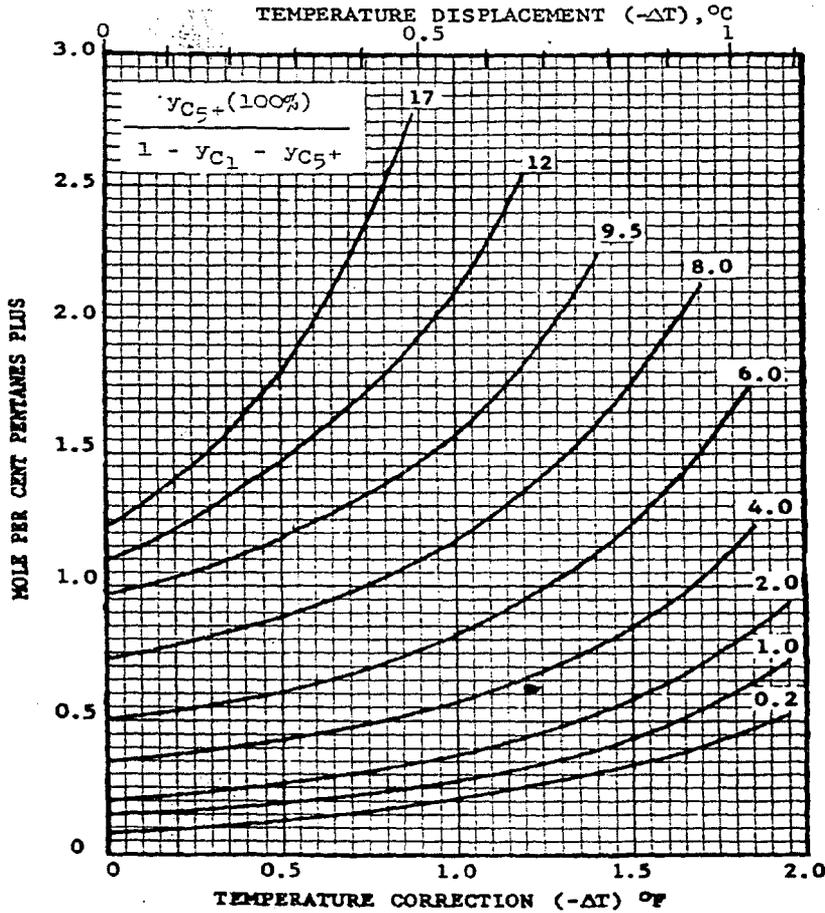


Figura 6-26 Corrección para moléculas no formadoras de hidratos a 13.8 - 69 Mpa  
 [2000 - 10000  $\frac{lb}{pg^2}$  ]<sup>29</sup>.

### 6.7 METODO APROXIMADO PARA GASES DULCES.

Como primera aproximación, se presentan las cartas de "The Gas Processors Suppliers Association" (GPSA)<sup>29</sup>, en las Figuras 6-2 y de la 6-27 a la 6-31. Estas cartas no toman en cuenta la presencia de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.

Para la formación de hidratos tipo I, se puede auxiliar de la Figura 6-2, la cual aproxima a las condiciones de presión y temperatura para la formación de hidratos. Las Figuras de 6-27 a la 6-31 son usadas para estimar las condiciones de formación de hidratos para situaciones de tipo II. En particular, las figuras anteriores se utilizan para determinar la expansión permisible de un gas con una gravedad específica dada, aún no habiendo llegado a la formación de hidratos<sup>14</sup>.

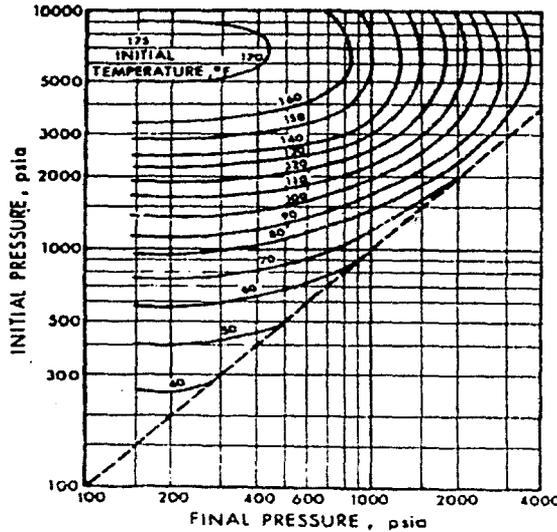


Figura 6-27 Expansión permisible del gas natural para una gravedad específica de 0.6, antes de formar hidratos. Cortesía de la "Gas Processors Suppliers Association"<sup>22</sup>.

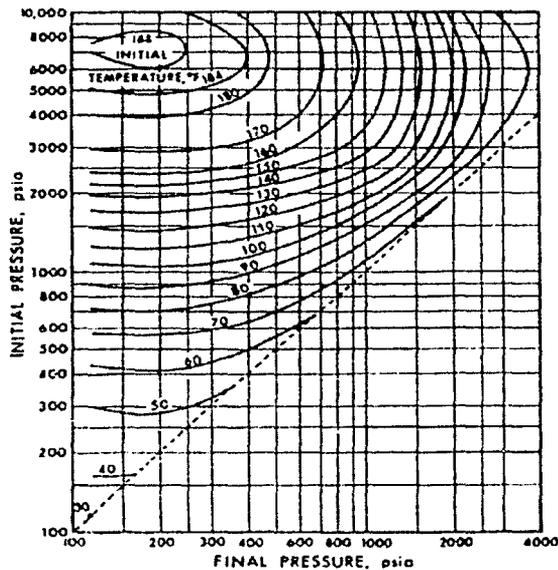


Figura 6-28 Expansión permisible del gas natural para una gravedad específica de 0.7, antes de formar hidratos. Cortesía de la "Gas Processors Suppliers Association"<sup>22</sup>.

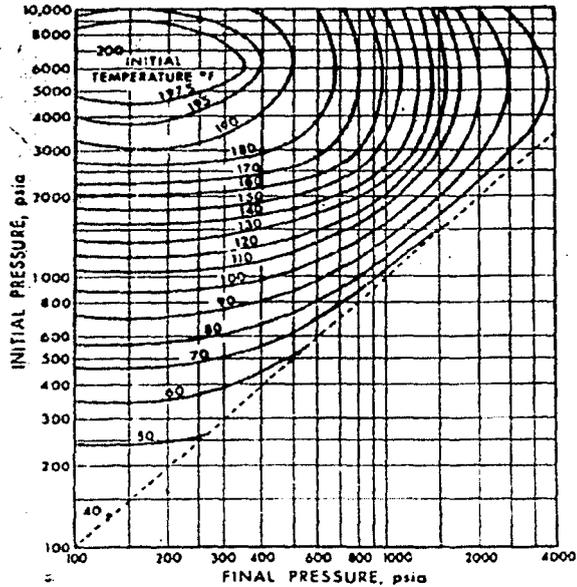


Figura 6-29 Expansión permisible del gas natural para una gravedad específica de 0.8, antes de formar hidratos. Cortesía de la "Gas Processors Suppliers Association"<sup>22</sup>.

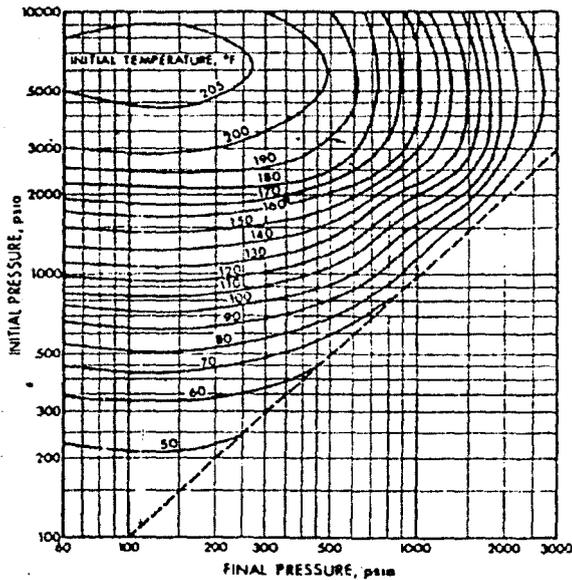


Figura 6-30 Expansión permisible del gas natural para una gravedad específica de 0.9, antes de formar hidratos. Cortesía de la "Gas Processors Suppliers Association"<sup>22</sup>.

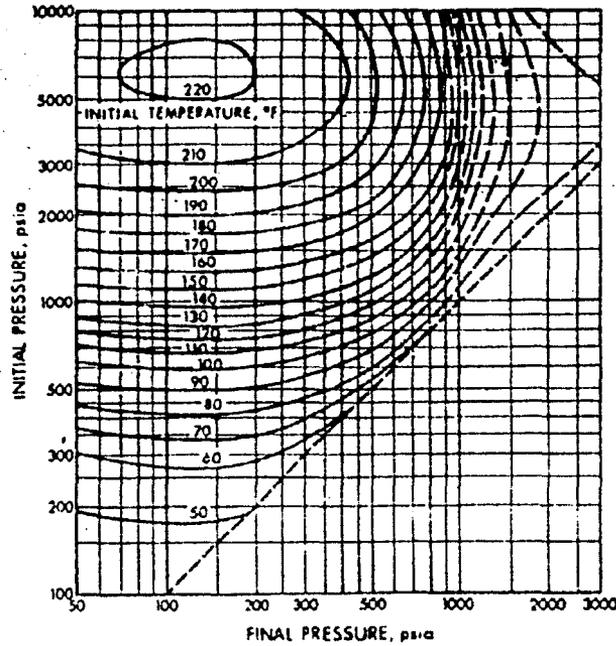


Figura 6-31 Expansión permisible del gas natural para una gravedad específica de 1.0, antes de formar hidratos. Cortesía de la "Gas Processors Suppliers Association"<sup>22</sup>.

La formación de hidratos de gas puede dividirse en dos categorías (Ikoku, 1984)<sup>27</sup>:

- a) formación de hidratos debida a la disminución de temperatura, ya sea en la corriente de flujo o en las líneas superficiales y sin caída repentina de presión;
- b) formación de hidratos debida a una expansión repentina, como sucede en probadores de flujo, placas de orificio, estranguladores y en reguladores de presión<sup>24</sup>.

### 6.7.1 Formación de hidratos en corrientes de flujo y líneas de superficie, sin caída repentina de presión.

Como se ha venido mencionando, el agua libre es esencial para la formación de hidratos de gas y está casi siempre presente durante las pruebas de pozo. Esencialmente en yacimientos de gas saturados con agua, y una disminución en la temperatura, provoca una baja solubilidad del agua en el gas. La Figura 6-2 nos da una aproximación a los valores de temperatura de los hidratos en función de la presión y densidad relativa. Los hidratos se formarán siempre que la temperatura y presión caigan dentro de las trazadas a la izquierda de la línea de formación de hidratos y de la línea del punto de rocío para el gas en cuestión.

El punto de rocío del agua puede obtenerse por medio la Figura 6-14 de la siguiente forma:

1. Encontrar el contenido de agua  $W_s$  a las condiciones de  $\bar{P}_R$  y  $T_R$ .
2. Trazar una lineal horizontal en la Figura 6-14 a la  $W_s$ .

3. Leer el punto de la temperatura para varias presiones en la intersección de la línea horizontal y de cada línea de presión<sup>24</sup>.

**EJEMPLO 6-1:**

Un gas con gravedad específica de 0.8 está a la presión de  $1000 \text{ lb/pg}^2$ . ¿Hasta qué punto podrá ser bajada la temperatura antes de que se lleguen a formar los hidratos, asumiendo la presencia de agua libre?.

**SOLUCIÓN:**

A partir de la *Figura 6-2*, a la gravedad específica de 0.8 y a la presión de  $1000 \text{ lb/pg}^2$ , la temperatura de los hidratos es de  $66^\circ\text{F}$ . Los hidratos pueden formarse por debajo de esos  $66^\circ\text{F}$ .

Las *Figuras 6-2* y de *6-27* a *6-31*, pueden aplicarse solo para gases dulces. Para gases amargos éstas pueden usarse, guardando en mente que la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  incrementarán la temperatura de hidratos y reducirán la presión por encima de la cual los hidratos se forman. En otras palabras, la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  aumenta la posibilidad de formación de hidratos<sup>7</sup>.

**6.7.2 Formación de hidratos con expansión repentina en probadores de flujo, placas de orificio y reguladores de contrapresión.**

La expansión repentina del gas natural, se acompaña de caídas de temperatura, la cual puede causar formación de hidratos. Las *Figuras 6-27* a la *6-31*, pueden ser usadas para aproximar las condiciones de formación de hidratos. Las limitantes de la *Figura 6-2*, discutidas anteriormente, también se aplican a las *Figuras 6-27* a la *6-31*. Estas *Figuras* pueden ser utilizadas para gases de otras densidades mediante interpolación lineal<sup>8</sup>.

**EJEMPLO 6-2**

Para un gas de gravedad específica de 0.8, el gas se expandirá a una presión de  $1000 \text{ lb/pg}^2$  con  $100^\circ\text{F}$ . Determine la presión final mínima para que no se lleguen a formar hidratos.

**SOLUCIÓN:**

De la *Figura 6-29*, la intersección de la línea que contiene la presión inicial de  $1000 \text{ lb/pg}^2$  a la temperatura inicial de  $100^\circ\text{F}$  nos da una presión final de  $440 \text{ lb/pg}^2$ . Por lo tanto, bajando la presión por debajo de  $440 \text{ lb/pg}^2$  posiblemente se formarán hidratos.

**EJEMPLO 6-3:**

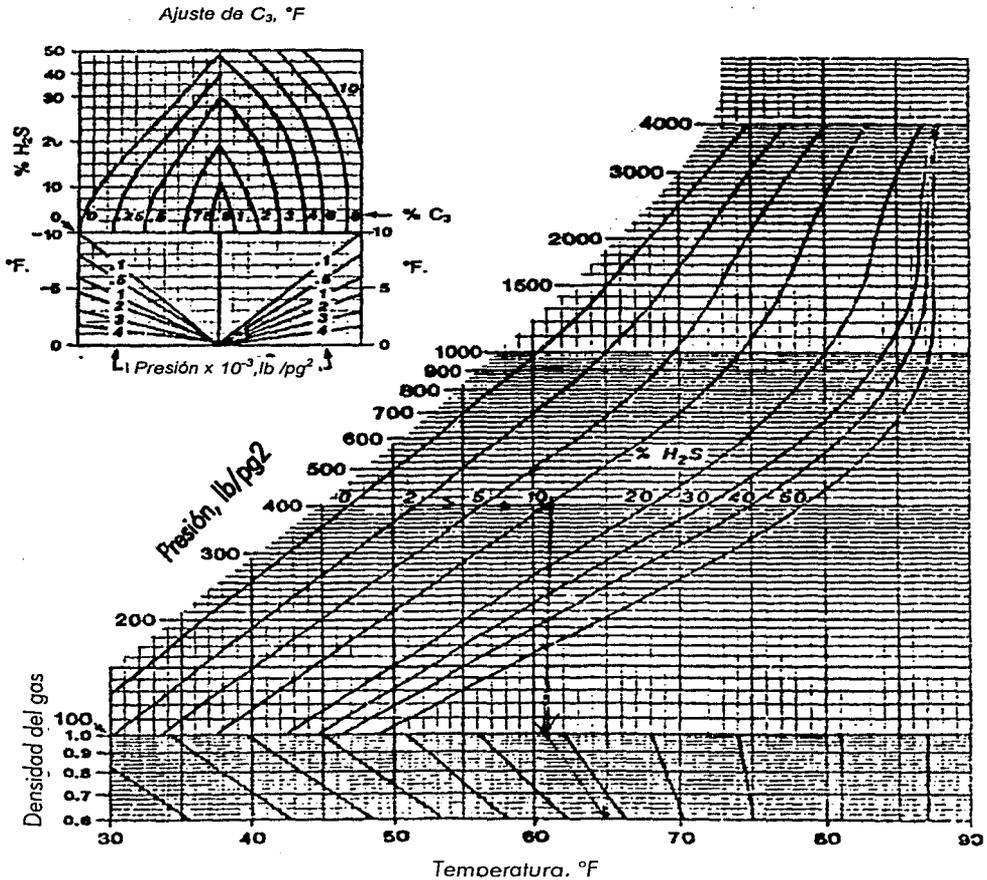
A una gravedad específica del gas de 0.6 este se expande de  $1000 \text{ lb/pg}^2$  a  $600 \text{ lb/pg}^2$ . ¿Cuál es la mínima temperatura inicial del gas permitida sin peligro de que se llegasen a formar hidratos?.

**SOLUCIÓN:**

De la *Figura 6-27*, la línea correspondiente a la presión inicial de  $1000 \text{ lb/pg}^2$  intercepta con la línea de presión final de  $600 \text{ lb/pg}^2$  a una temperatura inicial aproximada de  $74^\circ\text{F}$ . Por lo tanto, si el gas es enfriado a más de  $74^\circ\text{F}$  a  $100 \text{ lb/pg}^2$ , se podrán formar y expandir los hidratos<sup>7</sup>.

### 6.8 FORMACIÓN DE HIDRATOS EN GASODUCTOS BAJO CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO NORMAL.

Un método gráfico que permite estimar la temperatura de formación de hidratos en el rango de 100 a 4000  $lb/pg^2$  para gases naturales que contiene alrededor del 50% de ácido sulfhídrico *Figura 6-32*.



*Figura 6-32* Temperatura de formación de hidratos bajo condiciones de enfriamiento normal.

La gráfica se desarrolló en base a resultados obtenidos por el programa de cómputo HYSIM utilizando concentraciones de ácido sulfhídrico del 1 al 50% y dióxido de carbono, variando las concentraciones entre el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono desde 10:1 hasta 1:3. El método tiene un rango de exactitud del 90% con  $\pm 3^\circ F$  de error, ya que deben de hacerse algunas correcciones cuando en la mezcla del gas se presenta el propano; haciendo un ajuste en la temperatura por el contenido de propano, por medio de la pequeña gráfica al lado superior izquierdo de la carta. También puede aplicarse a gases dulces, aunque ésta haya sido desarrollada para gases amargos, se predice la temperatura de formación de hidratos asumiendo que los gases disminuyen en proporción con la concentración del

peso molecular de la mezcla. Los resultados son razonables para gases dulces con concentraciones de hasta un 10% con de propano y con un error de  $\pm 3^\circ\text{F}$  de temperatura.

### 6.9 MÉTODO DE ECUACIONES DE ESTADO.

Se han desarrollado diferentes y complejos mecanismos de solución para predecir las condiciones de formación de hidratos.

Durante mas de 30 años, desde que Katz y colaboradores propusieron el valor  $k$  y los métodos gráficos para gases de diferente densidad relativa, se han propuesto varios métodos para el cálculo de las condiciones de formación de hidratos; entre estos: Kobayashi, Sloan y Holder<sup>33</sup>. Saito<sup>64</sup> y colaboradores desarrollaron un modelo basado en el modelo de van der Waals-Platteeuw<sup>76</sup>, para predecir las condiciones de formación de hidratos para gases multicomponentes utilizando un procedimiento numérico; mas tarde generalizado por Parrish y Prausnitz<sup>56</sup>. Años mas tarde, Ng y Robinson<sup>53</sup> introdujeron un parámetro de iteración,  $\alpha$ , e incorporaron la ecuación de potencial químico (en términos de fugacidad) para mejorar la exactitud del procedimiento de Parrish-Prausnitz. Mediante el método de Ng-Robinson, combinado con la ecuación de estado de Peng-Robinson, se encontraron las condiciones mas acertadas para predecir la formación de hidratos.

Los métodos esenciales se basan en diferentes funciones de potencial intermolecular. El modelo van der Waals y Platteeuw (1959)<sup>76</sup> se basó en el potencial de Lennard - Jones. Nagata y Kobayashi (1966)<sup>50</sup> se basaron en el potencial de Kihara concluyendo es mejor que el modelo de Lennard - Jones. Parrish y Prausnitz (1972)<sup>56</sup> ampliaron el concepto de parámetros de formación de hidratos para desarrollar un método generalizado para predecir la presión de disociación para mezcla de gases utilizando la ecuación de Van der Waals y Platteeuw (1959)<sup>76</sup> y el modelo de esfericidad del núcleo de Kihara. Ng y Robinson (1976) ajustaron otro parámetro al algoritmo de Parrish y Prausnitz (1972) para predecir la Presión de disociación para gases multicomponentes. Holder y Hand (1982) modificaron el modelo de Parrish y Prausnitz (1972). Para los modelos anteriores se pueden dar solo datos aproximados, pero estos se deben de manejar con precaución<sup>14</sup>.

#### 6.9.1 Modelo van der Waals-Platteeuw.

La mayoría de las ecuaciones se basan en el planteamiento de la teoría de van der Waals y Platteeuw (1959), ecuación termodinámica estadística para determinar el potencial químico de la estructura generada por el agua en los hidratos.

El método para predecir el equilibrio de los hidratos se basa en el criterio de la ecuación de equilibrio:

$$\mu_H = \mu_W \dots\dots\dots 6.1$$

en donde:

- $\mu_H$  = potencial químico del agua en la fase de hidrato;
- $\mu_W$  = potencial químico del agua en su fase líquida o hielo (antes de formar hidrato).

Utilizando  $\mu_B$ , el potencial químico de una estructura de hidrato insaturada, como estado de referencia, las condiciones de equilibrio pueden establecerse como:

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu_H \dots\dots\dots 6.2$$

$$\Delta\mu_W = \mu_\beta - \mu_W \text{ y } \Delta\mu_H = \mu_\beta - \mu_H \dots\dots\dots 6.3$$

Ambos lados de la ecuación 6.2 en función de las condiciones de presión y temperatura. Parrish y Prausnitz<sup>56</sup> introdujeron un procedimiento iterativo para obtener la temperatura de formación de hidratos a la presión dada, o viceversa. La validez del método de Parrish-Prausnitz y la versión modificada por Ng-Robinson<sup>53</sup> se comparan con resultados experimentales para una mezcla de metano-isobutano en la Tabla 6-2<sup>14</sup>. No se han verificado los resultados obtenidos por dicho programa<sup>56</sup>. Los programas comerciales de predicción de formación de hidratos se basan en el modelo desarrollado por Van der Waals Platteeuw<sup>76</sup>. Para el análisis final, no se necesita una predicción exacta de formación de hidratos; un pequeño rango, de 0 a 1 °C, es conveniente para el diseño y operación.

Tabla 6-2 Predicción de las condiciones de formación de hidratos para las mezclas de metano -- isobutano en equilibrio L<sub>1</sub> - H - G<sup>14</sup>.

Mol % <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Temperatura (°F)	Resultados experimentales  lb/ pg <sup>2</sup>	Resultados predictivos,  lb/ pg <sup>2</sup>	
			Parrish, Prausnitz <sup>56</sup>	Ng, Robinson <sup>53</sup>
0.4	37.5	262	325	301
0.43	53.8	811	982	882
0.46	46.0	457	548	502
0.82	36.0	184	231	213
	50.6	485	622	563
	63.9	1456	1932	1645
1.2	34.2	138	177	163
	50.0	391	514	466
	62.3	1008	1405	1204
2.5	34.3	102	131	120
	53.7	398	492	443
	68.8	1460	1968	1587
6.0	34.9	73.3	91.5	83.7
	59.8	409	525	467
15.2	33.6	44.1	52.9	48.0
	60.3	295	374	334
28.6	33.4	29.7	37.6	34.1
	49.2	114	133	121
63.6	36.2	32.0	32.9	30.8

### 6.10 MÉTODO ANALÍTICO PARA GASES PUROS<sup>81</sup>.

En el diseño, es mas simple el uso del método analítico para expresar la relación entre las condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos. Las ecuaciones utilizadas están en función de las condiciones de presión y temperatura, presentando la forma:  $\log p = at + b$ ; en donde la dependencia de *p* en *T* tiene un comportamiento lineal en coordenadas semilogarítmicas. Sin embargo, investigaciones

experimentales actuales muestran que por lo regular, la dependencia no tiene un comportamiento lineal y puede acercarse mas al comportamiento expresado por la siguiente ecuación:

$$\log p = a(t + kt^2) + \beta_b \dots\dots\dots 6.4$$

La Tabla 6-3 muestran las ecuaciones que expresan la relación P-T de formación de hidratos para varios gases naturales dentro de un vasto rango de temperatura.

Gas y su densidad relativa	Intervalo de Temp. [°C]	Ecuación de referencia
CH <sub>4</sub>	.0 -11	$\log p = 5.6414 - \frac{1154.61}{T}$
	.0 +23	$\log p = 1.415 + 0.417(t + 0.01t^2)$
	+24 +47	$\log p = 1.602 + 0.0428t$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0 -10	$\log p = 6.9296 - \frac{1694.86}{T}$
	0 +145	$\log p = 0.71 + 0.0547t$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0 -12	$\log p = 5.4242 - \frac{1417.93}{T}$
	0 +8.5	$\log p = 0.231 + 0.0576t$
CO <sub>2</sub>	0 -6	$\log p = 13.4238 - \frac{3369.1245}{T}$
	0 +9.8	$\log p = 1.08 + 0.056t$
	+10 -12	$\log p = 4.8592 - \frac{1334.1919}{T}$
H <sub>2</sub> S	0 -23	$\log p = 2.844 + 0.0466t$
	0 +29.6	
	+29.5 -32	
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> , ρ=0.6-1 ρ=0.61	0 +25	$\log p = \beta + 0.0497(t + kt^2)^*$
	.0 +25	$\log p = 0.085 + 0.0497(t + 0.00505T)^2$

Tabla 6-3 Relación Presión-Temperatura de formación de hidratos<sup>91</sup>.

\*Dependencia de los coeficientes β y K en la densidad relativa de los gases ( Figura 6-33)<sup>91</sup>.

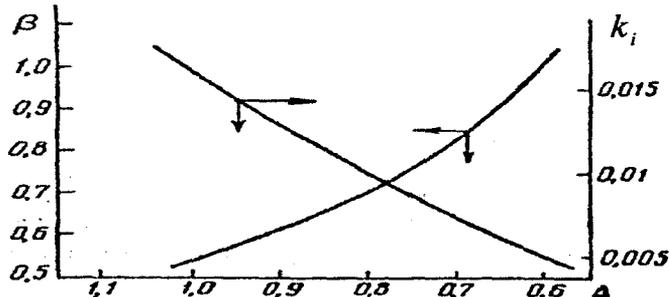


Figura 6-33 Dependencia de los coeficientes β y κ en la densidad relativa de los gases<sup>91</sup>.

La composición del gas extraído depende de las condiciones de presión y temperatura del pozo y de los sistemas de producción; por lo tanto, las ecuaciones presentadas para la solución de los problemas de diseño solo tienen un carácter aproximado<sup>20</sup>.

### 6.11 MÉTODO ANALÍTICO PARA GASES MULTICOMPONENTES<sup>81.1</sup>.

Se han propuesto varios métodos analíticos para determinar el efecto de la variación en la composición del gas durante las condiciones de formación de hidratos. Uno de ellos se basa en la "Teoría de Soluciones Sólidas" y se discutirá a continuación en forma breve.

Un método propuesto en 1941, para determinar las condiciones existentes al inicio de la formación de hidratos del gas natural, se basa en las constantes de equilibrio:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \dots\dots\dots 6.5$$

en donde:

- $y_i$  = fracción molar del iésimo componente en fase gaseosa (vapor);
- $x_i$  = fracción molar del mismo componente en fase sólida, hidrato.
- $k_i$  = constante de equilibrio.

El valor de  $k_i$  depende de las condiciones de presión y temperatura de la mezcla. En base a datos experimentales, se construyeron gráficas que muestran la dependencia de las constantes de equilibrio para diferentes gases en sus condiciones de presión y temperatura. Conociendo la composición del gas y la constante de equilibrio, es fácil determinar  $x_i$  con la siguiente relación:

$$x_i = \frac{y_i}{k_i} \dots\dots\dots 6.6$$

Si  $\frac{y_i}{k_i}$  es menor a la unidad, entonces, bajo las condiciones dadas, la concentración de los componentes gaseosos formadores de hidratos, son insuficientes para que de comienzo el proceso de formación de hidratos. Las condiciones de formación de hidratos constituidas por i-componentes para mezcla de gases son determinados por la ecuación:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{y_i}{k_i} = \sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1 \dots\dots\dots 6.7$$

Ecuación que indica: la suma de fracciones molares de todos los componentes en una fase hidrato debe ser igual a 1<sup>16</sup>.

#### 6.11.1 Teoría del estado de equilibrio (Ley de Rault)<sup>1</sup>.

En un sistema a ciertas condiciones de temperatura y presión se debe controlar la situación conocida como "estado de equilibrio", traducido por una vaporización en un mismo grado que la condensación; es decir, se debe tener siempre presente el término conocido como "teoría de vapor de agua existente en el

gas". Cuando se trata de condiciones de diseño y equipo industrial, tal equilibrio puede permanecer aproximado, pero difícilmente será alcanzado.

Sea la composición del gas conocida (fracción mol para cada componente  $i$ ), y la presión; la temperatura de formación de hidratos se determina a partir de la constante para la fase de equilibrio de la mezcla sólido-vapor ( $K_i$ ) para cada componente. Si se encuentra algún componente en la mezcla, el cual no forme hidratos,  $K_i$  se toma como infinito para que de esta forma la fracción mol en la fase sólida tienda a cero. Considerando las condiciones anteriores, se siguen los siguientes pasos:

1. Se asume  $T = T$  como la temperatura del sistema.
2. Se visualiza en la gráfica el valor de  $K_i$  para la Presión y la temperatura estimada.
3. Se obtiene  $X_i$  a partir de la ecuación 6.6.
4. Calcúlese  $\sum_{i=1}^{i=n} x_i$ .
5. Si  $\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1$ , entonces se detiene el proceso; obteniéndose no solo la temperatura de formación de hidratos, también se verifica que  $X_i$  es la verdadera composición de los hidratos.
6. Si  $\sum_{i=1}^{i=n} x_i \neq 1$ , entonces se estima otra temperatura y se repite el proceso hasta que  $\sum_{i=1}^{i=n} x_i$  se aproxima a la unidad.

El concepto de "equilibrio" conduce a la relación entre los valores de la fase de vapor del agua y el de esa misma agua en su fase líquida, expresado por la Ley de Raoult o "constante de equilibrio"  $K$ . Esta ley se aplica como método analítico, y de manera aproximada, para la predicción de hidratos para gases multicomponentes. Sostiene condiciones para sistemas con baja presión (comportamiento de gas perfecto); cuando se aplica a elevadas presiones, induce un error muy elevado.

El método anterior para el cálculo de las condiciones de equilibrio para la formación de hidratos a partir una mezcla de gases, utiliza constantes de equilibrio para cada componente, en forma individual, proporcionando un error por encima del 30%. Esta magnitud de error se presenta especialmente en gases con alto contenido de componentes pesados y ácidos. Con el incremento de presión, este error llega a ser mas intenso en la interacción de cada componente de la mezcla. Esta interacción provoca una distorsión en los valores numéricos de las constantes de equilibrio de los gases, tomándolos individualmente.

### 6.11.2 Modelo estadístico<sup>82</sup>.

Adicionalmente, las constantes de equilibrio fueron obtenidas por medio de resultados de experimentos llevados a cabo a presiones por encima de los 6.86 Mpa, y por extrapolación subsecuente, se trazaron las curvas de 13.73 a 27.46 Mpa. Las constantes de equilibrio se obtuvieron solo para hidrocarburos saturados, y subsecuentemente, este método no pudo ser usado para proyectar los procesos térmicos de los gases que contenían hidrocarburos insaturados. En los pasados 10 años se propusieron varios métodos para calcular las condiciones de formación de hidratos. El mas aceptable es el método gráfico - analítico, basado en los avances de la "Teoría Estadística de los *Clathrates Nondroichimetric*".

La propuesta básica de la "Teoría Estadística de los *Clathrates Nondroichimetric*" es:

- ⇒ Los hidratos obtenidos de una mezcla de gases se considera será una solución sólida, y esto cumple la "Ley de Raoul's".
- ⇒ La incorporación de moléculas de gas dentro de las pequeñas y grandes cavidades en las estructuras de hidratos, se describe por el "Modelo Tridimensional de Langmuir", cuando el proceso de formación de hidratos se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas esféricas idealmente localizadas. Para el cálculo de las constantes de Langmuir en las ecuaciones que caracterizan el equilibrio de los hidratos y del gas que lo formará, se usan "Métodos Mecánicos Estadísticos".

El empleo de las "Leyes Mecánicas Estadísticas", proporciona un método para el cálculo de las condiciones que se requieren para iniciar la formación de hidratos en sistemas de gases multicomponentes<sup>82</sup>.

El proceso del método de cálculo se basa en el uso de ecuaciones que caracterizan condiciones termodinámicas bajo las cuales, los hidratos pueden existir en presencia de agua en fase líquida:

$$\ln \frac{\rho_l H_2O}{\rho_o H_2O} = \frac{m}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C} A\theta_1 \right) + \frac{m}{(1+m)n} \ln \left( 1 - \sum_{A,B,C} A\theta_2 \right) \dots\dots\dots 6.8$$

en donde:

- $\rho_l H_2O$  = presión de vapor del agua saturada requerida para pasar a su fase líquida, Mpa;
- $\rho_o H_2O$  = presión de vapor de agua requerida, hipotéticamente, para vaciar la estructura de hidrato a generar, Mpa;
- m = proporción del número de espacios grandes o pequeños (para la estructura I, m = 3; para la estructura II, m = 2);
- n = número de moléculas de agua en la estructura formada necesarias para cada molécula del gas que formará el hidrato;
- $A\theta_1, A\theta_2$  = alcance de llenado de las pequeños y grandes cavidades por ocupar en la estructura de hidrato, por las moléculas A.

Para mayor exactitud, el valor de  $\rho_o H_2O$  puede encontrarse, para las estructuras I y II, de la siguiente manera :

$$\log p_o H_2O = 20,224 \log T - \frac{299.84}{T} - 47.35 \dots\dots\dots 6.9$$

$$\log p_o H_2O = 20,094 \log T - \frac{34.098}{T} - 52.715 \dots\dots\dots 6.10$$

Conociendo experimentalmente las condiciones de equilibrio para la formación de hidratos ( $P_E$  y  $T_E$ ), se puede determinar el lado derecho de las ecuaciones, entonces podemos deducir  $\rho_o H_2O$ , a diferentes temperaturas. En caso de que la estructura esté completamente saturada (todas las cavidades dentro de la estructura han sido ocupadas) en la estructura I, n = 5.75; para la estructura II, n = 5.666; A, B, C = moléculas que se van formando en la mezcla de hidratos. Para la estructura I, se tiene:

$$n_1 = \frac{46}{2\theta_1 + 6\theta_2} \dots\dots\dots 6.11$$

y para la estructura II

$$n_{II} = \frac{136}{8\theta_1 + 16\theta_2} \dots\dots\dots 6.12$$

La ecuación 6.8 proporciona las condiciones de formación de hidratos para el agua en su estado líquido ( $t > 0^\circ\text{C}$ ). El valor  $\theta$  en estas ecuaciones, es una variable que depende de las condiciones de presión y temperatura y se determina por las siguientes ecuaciones:

$$A\theta_1 = \frac{C_{A1}P_A}{1 + C_{A1}P_A + C_{B1}P_B + \dots} \dots\dots\dots 6.13$$

$$A\theta_2 = \frac{C_{A2}P_A}{1 + C_{A2}P_A + C_{B2}P_B + \dots} \dots\dots\dots 6.14$$

en donde:

$C_{A1}$  y  $C_{B1}$  = constantes de Langmuir para los componentes A y B para cavidades pequeñas, (Tabla 2-2);

$C_{A2}$  y  $C_{B2}$  = corresponde a las mismas constantes pero para cavidades grandes.

Las constantes de Langmuir para cada componente (en forma individual), dependen de la temperatura y se encuentran con la siguiente relación:

$$\log C_i = 0.43429(A - BT) \dots\dots\dots 6.15$$

en donde:

A y B = constantes cuyo valor se muestra en la Tabla 2-2;

T = temperatura inicial del sistema, °K.

Una vez determinados  $\rho_{H_2O} / \rho_{O_2H_2O}$  y el valor de

$$\frac{m}{(1+m)n} \ln\left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_1\right) + \frac{m}{(1+m)n} \ln\left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} A\theta_2\right) \dots\dots\dots 6.16$$

es posible encontrar la temperatura de formación de hidratos (a la presión dada) o la presión (a la temperatura dada) para cualquier gas natural; mientras se satisfaga la igualdad de ambos lados de la ecuación 6.8, se determinarán las condiciones termodinámicas existentes de los hidratos de gas, para una composición dada. El problema radica en resolver analíticamente el sistema por el método de secuencias, para valores de presión o temperatura desconocidos; ya sea utilizando una computadora, o bien, de manera gráfica.

Este método cuenta con la ventaja de tomar en cuenta los cambios en la composición tanto para el gas en su fase libre como en forma de hidrato, en respuesta a los cambios de presión y de temperatura. Sin embargo, los efectos de componentes en la mezcla de gas mas pesados que  $C_4$ , no son considerados<sup>82</sup>.

## 7. PREVENCIÓN – INHIBICIÓN

El término técnico para definir la prevención de hidratos es "inhibición"; aunque en el pasado la inyección de alcoholes y sustancias electrolíticas no se llevaba a cabo<sup>24</sup>.

Durante los últimos 40 años se han desarrollado métodos efectivos para la prevención de hidratos, ahora empleados. Algunos de los métodos industriales más comunes son: remover el vapor de agua del gas (secado de gas), introducción de inhibidores para prevenir la formación de hidratos en la corriente de gas, y conservar la temperatura requerida para la cual no se formen hidratos<sup>73</sup>.

Los hidratos crecen como cristales provocando la obstrucción en líneas de flujo, principalmente en orificios y válvulas, en donde existe gran fuerza de la corriente de fluidos, no pudiendo prevenir su formación. La turbulencia provocada por la velocidad del flujo, reduce ligeramente el punto efectivo de formación de hidratos. Ésta solo previene la formación de cristales bastante grandes que restringen el flujo, excepto en lugares semejantes a válvulas u orificios pequeños<sup>8</sup>. Los hidrocarburos líquidos ayudan a prevenirlos, ya que actúan como sustancias limpiadoras, tanto por su acción química inhibidora como por su trascurso a través de ductos<sup>24</sup>.

El interés en los hidratos está creciendo y varias de las tecnologías que han mostrado ser eficaces para la exploración convencional de hidrocarburos y para la evaluación de formaciones, se están aplicando al problema de caracterización de hidratos. Sin embargo, aún quedan enormes retos. Por ejemplo, los especialistas no están de acuerdo en la cantidad de hidratos presentes en las porciones accesibles del subsuelo<sup>83</sup>.

Muchas personas de la industria del petróleo creen que los enormes cálculos citados de metano en los hidratos de gas, son exagerados. Por otro lado, aunque se comprobara que los cálculos son verdaderos, si el hidrato se distribuye en forma dispersa en el sedimento en lugar de concentrarse, no podrá recuperarse fácilmente de un modo económicamente efectivo, o sin peligro para el medio ambiente.

La industria del gas ha trabajado lentamente en el desarrollo de metodologías para extraer el metano de los hidratos. Se encuentran bajo consideración tres métodos principales: la despresurización, la inyección térmica y la inyección de un inhibidor ( Figura 7-1)<sup>73</sup>.

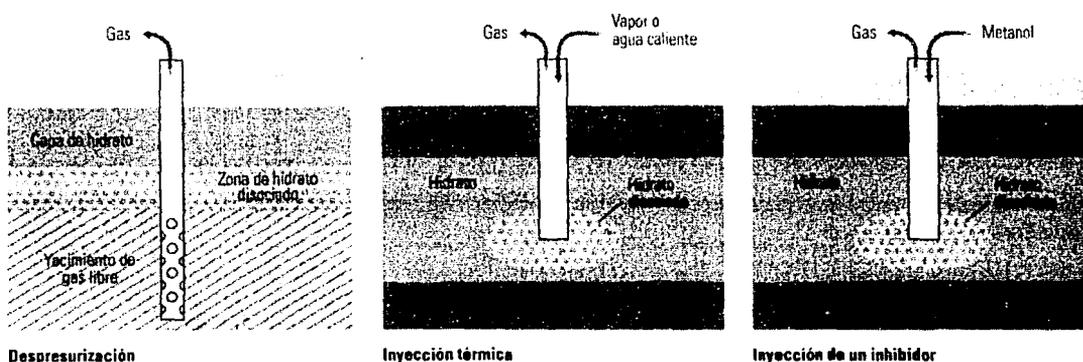


Figura 7-1 Métodos comunes para inhibir la formación de hidratos<sup>73</sup>.

## PREVENCIÓN-INHIBICIÓN

Actualmente, los métodos más utilizados para combatir la formación de hidratos son los que a continuación se mencionan:

- Reducir la presión por debajo de la de formación de hidratos para la temperatura dada.
- Mantenimiento de la temperatura del flujo de gas.
- Reducción del punto de rocío del vapor de agua por debajo de la temperatura de operación, durante el flujo de gas (secado de gases).
- Inyección de sustancias al flujo de gas (alcoholes, sustancias electrolíticas) cuyo efecto será bajar la temperatura por debajo de la de formación de hidratos<sup>81</sup>.

La descomposición de hidratos conduce a la destrucción de un estado sólido cristalino (cuando las moléculas de agua y gas están estrictamente saturadas o llenas). Durante la descomposición de hidratos llevada a cabo, bajando la presión o aumentando la temperatura, las moléculas de gas emergen del arreglo de las cavidades (formadas por moléculas de agua). Un incremento en la temperatura del agua, durante la descomposición de hidratos, incrementa la energía cinética de las moléculas de agua y el porcentaje de translación y destrucción en la orientación del arreglo molecular de agua. La estructura del agua se desvanece para la formación de nuevos núcleos cristalinos y nuevas cavidades; se requiere de un cierto subenfriamiento con una magnitud proporcional a, por mucho, la estructura inicial (nativa) del agua desvanecida, para volver a formar hidratos.

El desarrollo de este o estos métodos depende de las condiciones de presión y temperatura, así como del lugar específico en donde se ha diseñado el sistema de producción de gas, transporte y su uso. De esta forma, por ejemplo, cuando se forman hidratos en una parte del sistema de instalación de gas localizado en la superficie, la introducción de inhibidores en la corriente de gas es el método más común. Los calentadores locales de gas montados en el fondo del pozo pueden ser muy eficientes cuando los hidratos se forman, ya sea en el fondo, adyacente al agujero del pozo, a lo largo de la columna del pozo y en la tubería de producción. En tales casos, además del secado de gas, el método de introducir inhibidores contracorriente a la formación productora, con la regeneración subsecuente de los éstos, puede proporcionar resultados satisfactorios<sup>8</sup>.

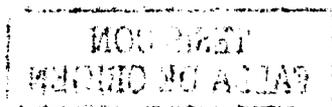
La mejor manera de prevenir los hidratos (y corrosión) no está en conservar las líneas y el equipo "seco" del agua líquida. Existen ocasiones (acertada o equivocadamente) cuando la decisión hecha es el operar una línea que contiene agua líquida. Si se hace esta decisión, y la temperatura mínima de la línea está por debajo del punto de formación de hidratos de gas, es necesaria la inhibición de esta agua<sup>60</sup>.

Los primeros métodos desarrollados en la industria del gas natural para combatir o remover los hidratos ya formados son los a continuación mencionados.

### 7.1 DESCOMPOSICIÓN DE TAPONES DE HIDRATOS. MEDIDAS Y MODELOS<sup>60</sup>.

Existen cuatro formas básicas para remover los bloques de hidratos de los ductos submarinos de gas o gas y condensado. Estas son:

- despresurización,
- térmico,
- químico y
- mecánico.



### 7.1.1 REDUCCIÓN DE PRESIÓN (DESPRESURIZACIÓN)<sup>60,65,1</sup>.

Por lo general, la despresurización se aplica para limpiar del gas o gas y condensado de los ductos marinos, los bloques de hidratos ya formados; bajando la presión por debajo de la presión de equilibrio de formación de hidratos a condiciones de la temperatura del fondo marino. Consecuentemente, los bloques de hidratos comienzan a disociarse, sometidos a los límites de reducción de presión. El calor de disociación se absorberá de la vecindad del frente durante la fusión molecular, provocando se propague la temperatura en el ambiente circundante. El flujo de calor bajo este gradiente de temperatura continuará propagándose en el tapón de hidrato, así como la disociación de éste, a menos de que la presión en la tubería permita construir un nuevo equilibrio que corresponda a una temperatura propicia para la formación de hidratos.

La despresurización\*, es casi la única opción disponible para remover los bloques de hidratos desde fondo del pozo. Este procedimiento puede aplicarse con poca o la información exacta sobre la localización, tamaño o composición de los taponos de hidratos. La descomposición de los hidratos por despresurización provoca calentamiento y transferencia de masa dependiendo del proceso. La reducción de presión significa, el "fundir los hidratos de las tuberías inaccesibles disponibles".

La proporción de descomposición depende de la temperatura ambiente de la tubería y de la diferencia entre la presión de equilibrio y la presión de salida, y si la salida conduce a ambos extremos o a uno de los extremos del tapón. Para un campo que muestra una baja presión corriente abajo del tapón no resulta efectivo este proceso. El gas filtrado a través de los taponos provoca el efecto de enfriamiento Joule-Thompson, el cual provoca conservar la temperatura tan baja como para que ocurra la disolución de los bloques; mientras que corriente arriba del tapón de hidrato, la presión permanece por debajo de la presión de descomposición de los hidratos. Por ejemplo, un tapón de hidratos de gas se formó y logró disolver a unos 4 Km de las instalaciones de la plataforma; fue removido utilizando inyección de metano acompañado de grandes periodos de despresurización. El efecto de disociación inicio a las 4 horas y finalizó en 3 semanas. En un reciente estudio efectuado por Lysne<sup>36</sup>, los taponos de hidratos de etano se formaron en una tubería con un diámetro interno de 3.71 pulgadas. Los taponos de hidrato se consideraron con valores de porosidad media dentro del rango de 33 al 85%. El tiempo que este tardó en disociarse estuvo dentro de un rango de 4.6 a 48 horas. En los resultados se muestra que la descomposición de taponos de hidratos a una baja presión con una mínima reducción con respecto a la presión de equilibrio, siguen un comportamiento de descomposición lineal. A reducciones de presión mas altas, el tapón se disuelve radialmente.

La despresurización es un proceso lento cuando se manejan bajas temperaturas y leves decrementos en la presión.

Se debe insistir en la remoción inmediata de agua liberada; efectuar la descarga de cierta cantidad de gas, que asegurará el beneficio de la operación. La descarga no deberá ser brusca, para que la temperatura no venga a sufrir un rápido abatimiento, el cual facilitaría la permanencia de obstrucción.

### 7.1.2 INYECCIÓN TÉRMICA<sup>60, 1</sup>.

En caso de ausencia de una zona de gas libre por debajo de los hidratos, la "inyección térmica" o "estimulación por medio de calor", puede ser una solución viable. El calor aplicado y los fluidos calientes circundantes son los posibles medios utilizados en este esquema térmico; fuente externa de energía empleada para incrementar la temperatura de la tubería por encima de la temperatura de equilibrio de los

\* Despresurizar: apertura de la línea para permitir el escape de gas

hidratos. Un ejemplo de esto es la inyección de agua de mar relativamente caliente a una capa de hidratos de gas que yace en una zona marina.

### 7.1.2.1 Remoción por medio de calor <sup>60,1,73</sup>.

Uno de los primeros métodos utilizados para combatir los hidratos consiste en calentar el conducto de gas, en las vecindades del punto obstruido. Se obtienen buenos resultados por este método, pero la presencia de fuego en las proximidades de un conducto de gas, a cierta presión, constituye siempre un riesgo de incendio y accidentes que no pueden ser estimados.

Tal método solo será eficiente cuando se ha determinado perfectamente un punto de obstrucción en donde se hayan formado los tapones de hidrato, para poder atacarse con precisión el problema. De lo contrario, cuando no es acertado el tapón de hidrato, la mayor parte del gas calentado se puede enfriar antes del contacto con el punto de obstrucción y la operación dejara de surtir mejor efecto.

De cualquier manera se debe inmediatamente remover del conducto al agua proveniente de la descomposición del hidrato de gas, porque así será evitada de nuevo su formación, cuando la temperatura decrezca; así como el evitar que ahí permanezcan depositados restos de hidratos mal destruidos, que ciertamente servirán de germen para favorecer una rápida formación de nuevos bloques de estos.

La mayoría de las situaciones en donde la deshidratación de gas no es económica y en donde se deben de adaptar algunas medidas de control en la formación de hidratos, el aplicar calor es el método usado. Las razones para ello son: la inversión inicial no es excesiva, el combustible está disponible y requiere un mínimo de atención. En donde es deseable el manejo de gas, temporalmente, conservando una temperatura ambiente, el mismo calentamiento ofrece la mejor solución. Para grandes distancias de transmisión, el gas eventualmente alcanzará la temperatura del suelo y, por el movimiento del gas, el agua tendrá que ser a final de cuentas removida.

La mayoría del gas natural es producido a presiones en la línea de flujo relativamente altas, en un rango de 10.3 a 68.9 Mpa; y entonces transferido a los ductos operando a 8.2 Mpa y mas bajas. El calentamiento casi siempre deberá ser usado para compensar la refrigeración natural del gas, el cual es causado por esta reducción de presión. Un calentamiento indirecto es el mas comúnmente usado como calentamiento de la corriente del gas natural en el pozo; ya que éste es simple, económico y si es diseñado de manera adecuada, se maneja por lo regular sin problema alguno.

El problema de decremento en la temperatura es evidente en ductos de instalaciones marinas, y será un factor para la no llegada de los hidrocarburos a ductos terrestres. El calentamiento a la entrada de sistemas es muy costoso, tanto al considerar el equipo de instalación como la energía para operar éste. El calentamiento de las tuberías o el uso de equipos para el rociado del exterior de estos con agua caliente o vapor es, a menudo, utilizado para resolver los problemas con tapones de hidratos o constricciones; pero por lo general, será aplicado solo cuando los tapones de hidratos cierran la corriente de hidrocarburos y por tanto cese la producción. El procedimiento trae consecuencias en la seguridad, provocando un incremento en la presión local ocasionando se desprendan los tapones de hidratos, actuando estos a su vez, como proyectiles a altas velocidades viajando dentro de la tubería.

### 7.1.3 INYECCIÓN DE INHIBIDORES (ESQUEMA QUÍMICO) <sup>60,1,73</sup>.

El esquema *químico*, involucra el encontrar inhibidores semejantes al metanol o glicol en contacto directo con los bloques de hidratos para cambiar la línea de fase de equilibrio y desestabilizar el hidrato. Los

*inhibidores* modifican el equilibrio presión-temperatura de modo que los hidratos ya no sean estables en sus condiciones normales y el metano sea liberado.

Según la experiencia, se llegó a la conclusión de que sería posible abatir la "temperatura de formación" de hidratos de gas, bajo una presión dada; así como se procede con el abatimiento del punto de congelación del agua.

En los casos, por ejemplo, cuando necesitamos "pruebas de fondo" con el uso de aparejos delicados (como amerada), es prudente el cerciorarse antes de la operación, de que a lo largo de la columna de producción no se tenga formado algún tapón de hidrato. De lo contrario, hay que desobstruir inyectando cualquier inhibidor ordinario.

Dentro de una serie de inhibidores hoy utilizados en la industria del gas natural, los más activos son el amoniaco y el metanol. Su modo de operación es explicado por la *ley de Raoult*; según el cual al introducir cierto líquido puro de una sustancia soluble tiene por efecto abatir la presión de vapor y el punto de congelación de este líquido, en una cantidad definida, proporcional a la concentración e inversamente proporcional a la masa molecular de la sustancia disuelta. Se introduce cierta cantidad de un antigel; la presión de vapor y el punto de congelación del agua en equilibrio para formar hidratos disminuye. La introducción de antigel ha sido muy utilizada, principalmente, en la remoción de tapones de hidrato que obstruyen los conductos de gas.

El amoniaco, sin duda, es uno de los mejores antihielos susceptibles de utilizar en el combate de los hidratos. Mientras tanto, se reduce su eficiencia por la presencia de  $\text{CO}_2$  en numerosas composiciones de gas natural: el  $\text{CO}_2$  reacciona con el amoniaco en presencia de agua, formando carbonatos de amoniaco; y estos, tras la evaporación del agua, provocando otro tipo de obstrucción en los conductos. Las soluciones acuosas de amoniaco son corrosivas para las piezas de cobre y latón encontradas, como sucede en válvulas y accesorios de instalaciones superficiales. Actualmente se ha restringido el uso del amoniaco.

Los aditivos más comunes son el metanol, etilen-glicol (EG) y el dietilen-glicol (DEG).

El *metanol* es el más usado porque se dispersa de manera homogénea en la corriente de gas dentro del pozo; existe en mayores cantidades, es el más barato y, consecuentemente no requiere recuperarse. El metanol puede traer como consecuencia problemas de contaminación en las plantas. Considerando que los demás aditivos pueden recuperarse (son reciclables), la recuperación del metanol es en ocasiones incosteable.

La inyección del metano es muy útil cuando se cuenta con volúmenes de gas bajos prohibiendo el proceso de deshidratación. Se prefiere en casos donde los problemas de hidratos son medios, no muy frecuentes o periódicos. La inyección por inhibidores solo se practica en yacimientos que cuentan con un plan estratégico temporal o en caso de que la inhibición se haga junto con la deshidratación primaria del sistema.

El EG y DEG se utilizan en plantas procesadoras que manejan bajas temperaturas para la extracción de los fluidos del gas natural. El agua obtenida de este proceso contiene EG o DEG, los cuales se recuperan y pueden reutilizarse.

El metanol y etanol presentan ventajas, sobre todo, debido a que no son corrosivos; no reaccionan con los componentes gaseosos adicionales que se presentan en el gas natural, por ser solubles en agua en todas sus proporciones.

El alcohol puede ser inyectado líquido o en estado de vapor, a través de varios medios mecánicos sobre cierto flujo de gas; en seguida se procede a separar por efecto de gravedad. Durante la inyección de

## PREVENCIÓN-INHIBICIÓN

alcohol en estado líquido, éste se evapora y allí se produce un enfriamiento local. Se prefiere el inyectarlo en estado de vapor<sup>6</sup>.

### 7.1.4 ESQUEMA MECÁNICO<sup>38</sup>.

En el esquema *mecánico*, los bloques de hidratos son removidos por la estimulación de presión aplicada a la tubería, forzando con diablo a presión.

De los tres métodos, la disociación por inyección de agua caliente puede ser la más práctica. No obstante, los hidratos de gas se convertirán en un recurso potencial, únicamente cuando pueda demostrarse que la energía recuperada es mucho mayor que la energía necesaria para liberar el gas metano (Figura 7-2).

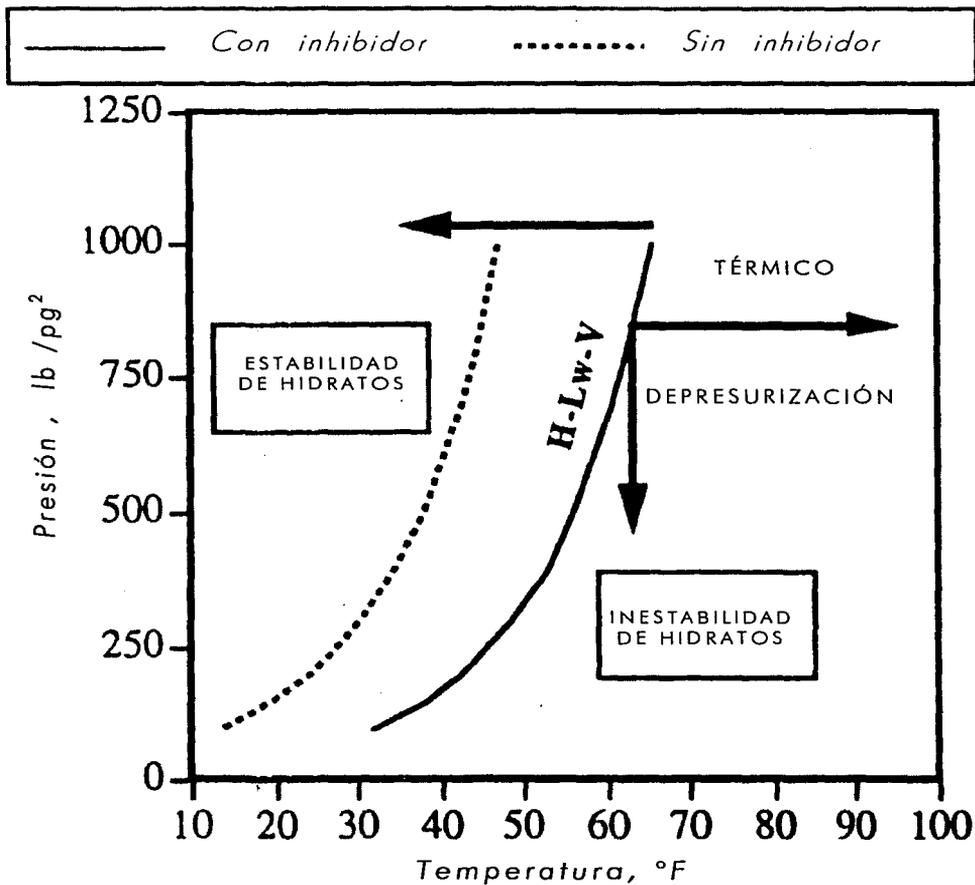


Figura 7-2 Esquemas para la descomposición de hidratos<sup>38</sup>.

El aplicar cualquiera de esos esquemas para remover los bloques de hidratos depende del tamaño, localización de los bloques y las líneas de flujo, la cabeza del pozo y la configuración del diseño de la plataforma<sup>38</sup>.

## 7.2 BASES DE LOS PROCESOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATOS.

En algunos procesos de extracción de gas natural, el revestimiento de la superficie de las tuberías de flujo y los equipos que emplean sustancias hidrófobas<sup>\*</sup>, pueden llegar a ser efectivos para el control de formación de hidratos de gas. Para este propósito se utilizan sustancias, las cuales presentan una menor adhesión hacia la superficie de los hidratos. Este método no elimina los procesos de formación de hidratos por sí mismo; sólo ayuda a quitar la acumulación de tapones de hidratos de algunos lugares específicos, llevándolas a otros de donde pueden ser removidos de manera mas fácil<sup>81</sup>.

El proceso de descomposición de tapones sigue diferentes modelos, dependiendo de la temperatura ambiente y de la magnitud de presión de reducción. Kim y colaboradores (1987)<sup>32</sup>, reportaron los primeros datos de descomposición de hidratos de metano. El metano se formo por encima de la línea  $H-L-V$  y la presión baja gradualmente por debajo del punto de descomposición  $e'$ , en la *Figura 7-3*. A

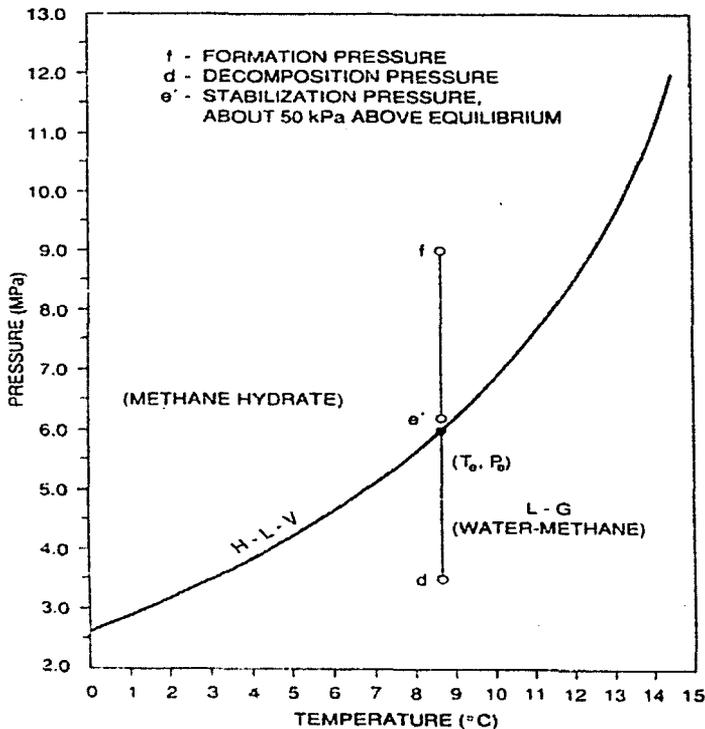


Figura 7-3 Trayectoria experimental para la formación de hidratos<sup>14</sup>.

continuación las condiciones se estabilizan, la presión decrece del punto *e'* al *d* y el metano saliendo del reactor es entonces registrado. Todo el proceso es isotérmico y provoca que el reactor sea usado para eliminar los efectos de difusión. Los resultados del estudio se muestran en la *Figura 7-4*<sup>38</sup>.

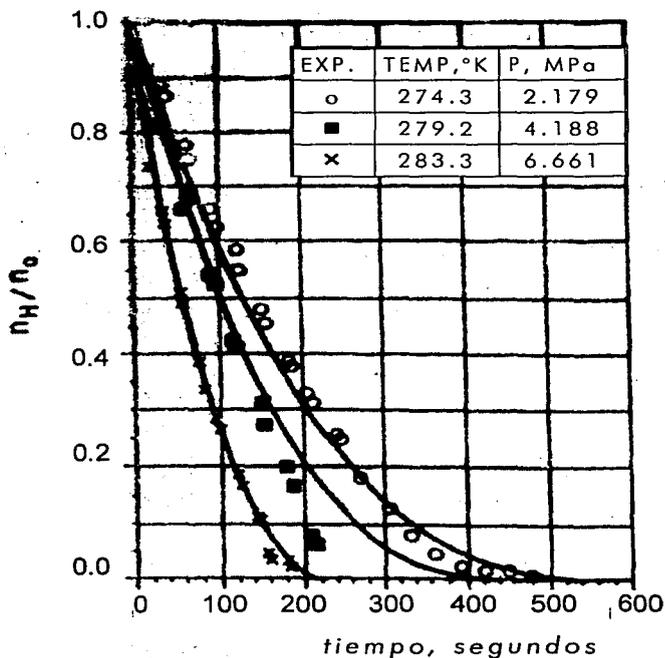


Figura 7-4 Moles de metano normalizadas en los hidratos durante la descomposición<sup>14</sup>.

La ecuación propuesta para la descomposición es la siguiente:

$$-\frac{dn_H}{dt} = kn_O^{1/3} n_H^{2/3} \dots\dots\dots 7.1$$

$$k = k'\Delta f \dots\dots\dots 7.2$$

en donde:

- k = coeficiente de reacción con dimensiones  $V/T$ ;
- $\Delta f$  = diferencia de fugacidad correspondiente a la diferencia de presión impuesta en los hidratos;
- $n_H$  = número de moles de hidratos de metano;
- $n_0$  = número de moles iniciales de metano.

\* Hidrófobas: Cuando la afinidad por la fase dispersante (en este caso, agua) es baja o nula.

La siguiente discusión se basa en investigaciones llevadas a cabo por Makogon y el Instituto de Gas, en Moscú.

La energía entre las superficies de agua y gas durante su interfase (tensión superficial), depende básicamente de *la composición de las soluciones y de las condiciones estructurales del agua*. Cuando la energía de interacción molecular entre el gas y el agua provoca cambios estructurales, la presión de vapor del agua también cambia. La presión de vapor puede determinarse fácilmente ya sea en forma experimental o por modelos matemáticos basados en funciones termodinámicas<sup>81</sup>.

La relación lineal entre la descomposición y la  $\Delta f$  se muestra en la *Figura 7-5*<sup>14</sup>.

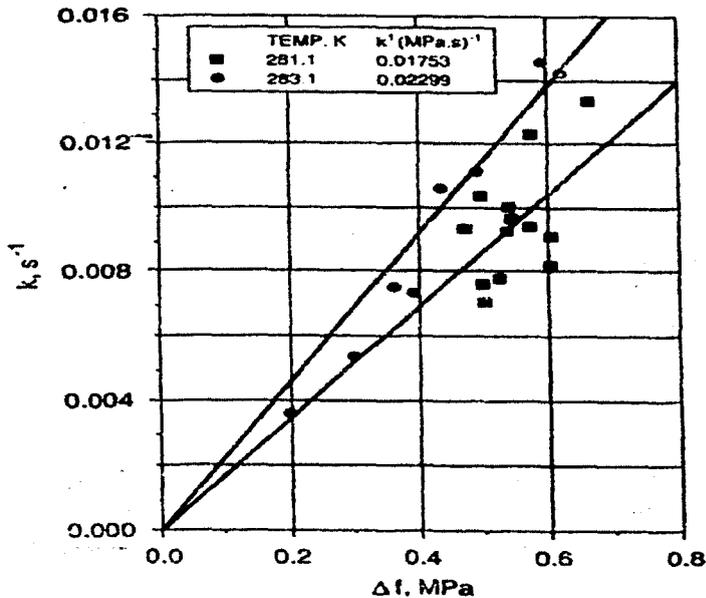


Figura 7-5 Efecto de la fugacidad sobre la constante K [Kim y colaboradores]<sup>32</sup>.

De acuerdo con las investigaciones anteriores, la formación de hidratos es un proceso de contacto entre superficies que puede iniciarse solo bajo condiciones (sólo si es local) de saturación completa del medio, con vapor de agua.

Una vez determinada la presión de vapor del agua (habiendo formado hidratos), y separada de los hidrocarburos formadores de hidratos (con sustancias inhibidoras como: solución salina, alcohólica, tratamiento magnético, material activador de superficies, etc.), se puede obtener por este medio la temperatura a la cual comenzará el proceso de formación de hidratos. Ésta será *la temperatura a la cual la presión de vapor del agua condensada coincide con la presión de vapor encontrada para el agua que ha sido activada químicamente* (se han roto los enlaces entre sus moléculas).

La presión de vapor del agua condensada depende de la temperatura, y puede encontrarse por la siguiente expresión:

## PREVENCIÓN-INHIBICIÓN

$$\log S_w = 0.0141966 - \left(\frac{10}{T}\right) - \frac{10^3}{373.16} + 8.2 \log \frac{373.16}{T} - 0.00248(373.16 - T) \dots\dots\dots 7.3$$

en donde:

$S_w$  = presión de vapor del agua al formar hidratos, Mpa;

$T$  = temperatura a la cual la presión de vapor del agua coincide con la presión de vapor del agua activada químicamente, °C.

Esta misma ecuación expresada en milímetros de mercurio:

$$S_w = 6.1 \times 10 \frac{7.63}{T} \dots\dots\dots 7.4$$

Para la superficie requerida se tiene (cuando tenemos una superficie en zonas de clima frío), mm Hg<sup>81</sup>:

$$\rho = 6.1 \times 10 \frac{9.632T' - 0.0033718T'}{T} \dots\dots\dots 7.5$$

en donde:

$T'$  = temperatura de evaporación de superficie requerida, °C. ( $T = 273.16^\circ K$ ).

### 7.3 INHIBICIÓN DE HIDRATOS POR INYECCIÓN DE ADITIVOS.

Para la introducción de aditivos se requiere, para yacimientos productores de gas desde su explotación, líneas de inyección; para prevenir la corrosión y formación de hidratos en los sistemas de recolección y transmisión de gas<sup>65</sup>.

La transmisión de gas por los ductos requiere deshidratar el gas dentro de un rango de 4 a 6 lb/MMpc, para prevenir los problemas de formación de hidratos de gas durante operaciones de producción.

El procedimiento y equipo necesarios para prevenir la formación de hidratos, deben contar con el siguiente perfil:

- 1) Utilizar pruebas de punto de rocío del gas para obtener el contenido de agua en el gas natural.
- 2) Producción de agua con gas natural, condensados ó entrada de agua.
- 3) Uso de mini bombas, puntos de entrada en sistemas de flujo para inyección del metanol.
- 4) Diseño de calentadores antes de la expansión de gases que se encuentran a elevadas presiones <sup>14</sup>.

#### 7.3.1 TÉCNICAS DE INYECCIÓN.

En años recientes, se comenzaron a utilizar sistemas de inyección por gravedad. Un sistema de inyección por gravedad depende de la capacidad del tanque y juego de válvulas para mantener una presión en equilibrio y regular la corriente de flujo de gas. Los resultados son esporádicos; una inyección solo puede ocasionar una pobre dispersión e inhibición de hidratos, llevando solo a detener la formación de éstos durante la operación del pozo<sup>65</sup>.

Para controlar estos problemas se han diseñado nuevos sistemas de inyección de aditivos a la corriente de gas, pudiendo ser en forma continua utilizando el bombeo neumático, mediante la inyección de aditivos químicos que afectan el potencial químico por medio de un sistema de bombas previamente diseñado. La

inyección continua es un método apropiado desde el punto de vista técnico (en el campo), pues es en donde se puede manipular el sistema.

La inyección continua es un método apropiado desde el punto de vista técnico (en el campo), ya que es en donde se puede manipular el sistema. De esta forma, se pueden predecir los requerimientos químicos adecuados, en gran cantidad y posiblemente a bajos costos<sup>1</sup>.

La inyección por bombeo se realiza, por lo regular, con la bomba tipo "desplazamiento positivo"; ya que por medio de ésta se bombea una cantidad constante de químicos en contra corriente al gas. Las bombas de desplazamiento positivo no sienten cualquier presión de descarga; se coloca un disco de descarga al final de la bomba. Los materiales de cobre o latón en la bomba se deben evitar, pues son componentes fáciles de corroer en presencia de gases amargos<sup>1</sup>.

### 7.3.2 EL METANOL COMO INHIBIDOR DE HIDRATOS DE GAS NATURAL.

Las condiciones de formación de hidratos pueden modificarse por medio de inhibidores (alcohol o salmuera diluida en agua). Básicamente, los inhibidores tienen el mismo efecto durante la formación de hidratos como lo tienen en la formación del hielo; ellos provocan que se dificulte su formación. Por otro lado, en la fase gaseosa, la presencia de moléculas no formadoras de hidratos ( $C_{5+}$ ) diluyen la concentración de las moléculas formadoras de hidratos; esto provoca mayor dificultad para formar hidratos de gas. La *Figura 7-6* muestra los efectos del metanol en la formación de hidratos para el gas natural, proporciona la relación entre el metanol y la composición del gas a diferentes condiciones de presión y temperatura<sup>14</sup>.

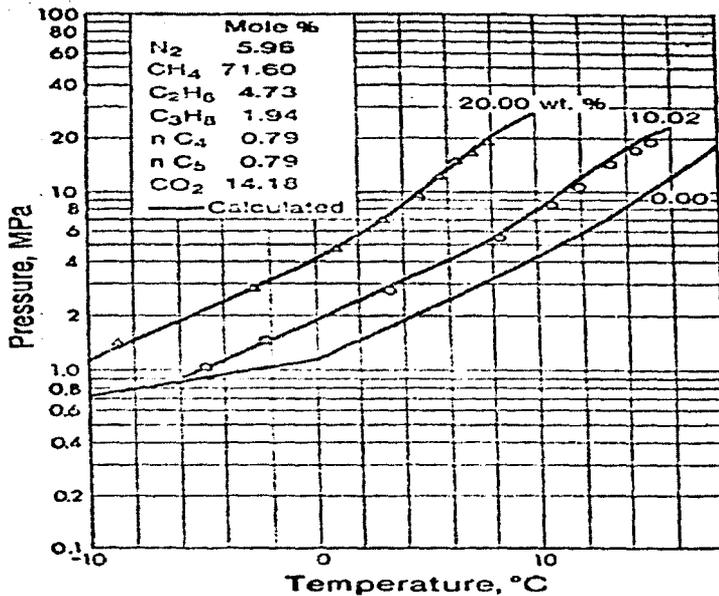


Figura 7-6 Cálculo de las condiciones experimentales de formación de hidratos con solución de metanol [Ng and Robinson, courtesy Ind. Eng. Chem. Fundam.]<sup>53</sup>.

El metanol puede ser utilizado efectivamente a cualquier temperatura. Técnicamente no se recomienda el DEG cuando hablamos de temperaturas por debajo de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por su viscosidad y la dificultad de separación si el aceite esta presente. Por encima de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  podría preferirse éste porque hay menores pérdidas por vaporización.

Muchos operadores utilizan el metanol en la cabeza del pozo o en las líneas del campo para prevenir la formación de hidratos. Jacoby<sup>28</sup>, utilizando los datos de Hammerschmidt<sup>25</sup> y los suyos, desarrollo un procedimiento para el cálculo de la cantidad de metanol necesaria para prevenir la formación de hidratos. La Figura 7-7 muestra el efecto del metanol en la temperatura al formarse hidratos.

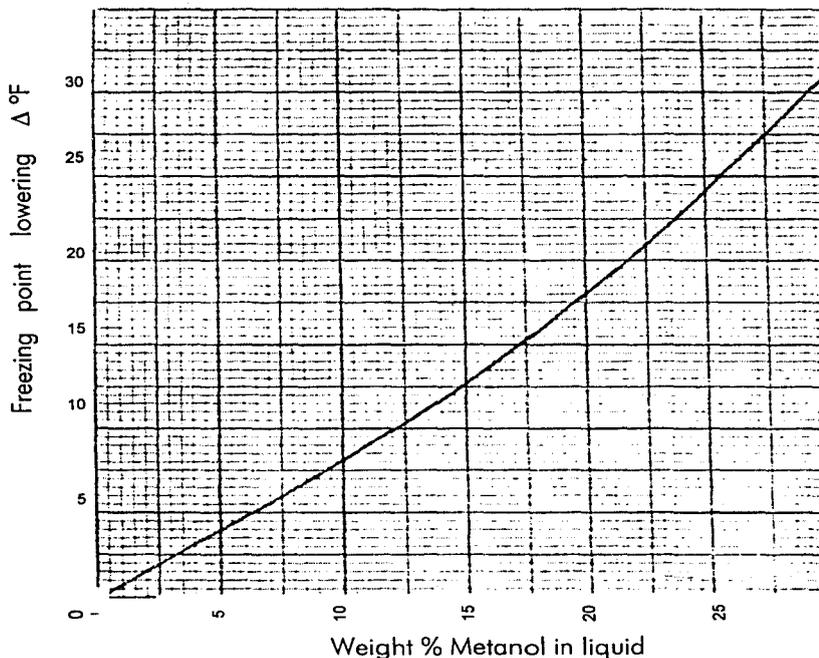


Figura 7-7 Comportamiento del metanol con el incremento de temperatura debida a la formación de hidratos [información proporcionada por Hammerschidt.]<sup>25</sup>.

La Tabla 7-1 proporciona un ejemplo en donde se determina la cantidad de metanol requerido para prevenir la formación de hidratos cuando un gas natural, con una densidad relativa de 0.67, el cual llega de la cabeza del pozo a  $70\text{ }^{\circ}\text{F}$  ( $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y  $700\text{ lb/pg}^2\text{ abs.}$  ( $4.83\text{ Mpa}$ ), y se enfría a  $40\text{ }^{\circ}\text{F}$  ( $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

El ejemplo muestra como se obtienen los puntos de congelación mas bajos (antes de que formen hidratos) y el metanol requerido cuando el agua está presente en estado líquido; entonces la cantidad de metanol en forma de vapor, proporciona el metanol requerido para la fase gaseosa. La respuesta es de 4 galones de metanol por millón de pies cúbicos<sup>14</sup>.

	Descripción	Unidades	Aplicación	Valores obtenidos
1	Línea de presión.	$lb/pg^2$	Datos del campo	700
2	Temperatura del gas saturado*.	$^{\circ}F$	Datos del campo	60
3	Temperatura mínima del gas.	$^{\circ}F$	Datos del campo	40
4	Contenido de agua en gas saturado.	$lb/MMpies^3$	Figura 6-14	23.
5	Contenido de agua en gas a la temperatura mínima.	$lb/MMpies^3$	Figura 6-14	11
6	Variación del contenido de agua.	$lb/MMpies^3$	(4) - (5)	12
7	Temperatura de formación de hidratos.	$^{\circ}F$	Figura 6-2	58
8	Reducción del punto de congelación requerido.	$^{\circ}F$	(7) - (3)	18
9	Porcentaje en peso del metano en líquido	%	Figura 7-7	20
10	Proporción del vapor en líquido.	$\frac{lb/MMpies^3}{wt. \%}$	(1) y (3) figura 7-9	1.17
11	Concentración de metanol en gas.	$lb/MMpies^3$	(9) * (10)	23.4
12	Metanol a saturar en líquido.	$lb/MMpies^3$	$\frac{(6)*(9)}{100-(9)}$	3.0
13	Proporción de metanol inyectado.	$lb/MMpies^3$	(11) + (12)	26.4
14	Proporción de metanol inyectado (metanol puro a 68 $^{\circ}F$ ).	$gal/MMpies^3$	(13)/6.56 lb/gal	<u>4.0</u>

Tabla 7-1 Hoja de trabajo que determina los parámetros requeridos para el cálculo de metanol necesario para prevenir la formación de hidratos para un gas con densidad relativa de 0.67; Katz<sup>14</sup> (procedimiento llevado a cabo en gasoductos de gas natural).

### 7.3.3 REQUISITOS PARA LA PREDICCIÓN DE INHIBIDOR.

La cantidad de inhibidor requerida puede clasificarse en dos:

- la necesaria para formar soluciones acuosas inhibitoras con una concentración adecuada y temperatura mas baja que la temperatura para formar hidratos
- la necesaria para la saturación del gas<sup>24</sup>.

El porcentaje de inyección total para proveer de la concentración de inhibidor necesaria en el agua es mas importante que el inhibidor que entra a la fase de vapor. Cualquier inhibidor en la fase de vapor tiene efecto mínimo en las condiciones de formación de hidratos.

\* Si el gas es insaturado, usar la temperatura del punto de rocío a la presión del inciso 1.

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

Una ecuación, propuesta por Jacoby R.H.<sup>28</sup>, para la predicción de la concentración del inhibidor necesario en la fase líquida, para disminuir el punto formación de hidratos, de forma empírica y ya propuesta por Hammerschmidt (ecuación original) es:

$$W = \frac{(d)(M)}{K_i + (d)(M)} (100) \dots\dots\dots 7.6$$

en donde:

- d = depresión en el punto de hidratos, °C;
- W = porcentaje del inhibidor contenida en gas que contiene agua en estado líquido;
- M = peso molecular del inhibidor, mol-gramo;
- K<sub>i</sub> = constante que depende del tipo de inhibidor.

Los valores de K se han determinado experimentalmente. Para el metanol, etanol, alcohol isopropílico y amoniaco se toman como 1,228; para el cloruro de sodio (NaCl) es de 1,220; para el etilenglicol y propilenglicol de 2,195 y para el di-etilenglicol de 2,425<sup>29</sup>. Si d está en °F, K = 2,335 para el metanol y 4,000 para los glicoles.

Algunos autores proponen el valor de 1,297 tanto para glicoles como para metanol. Por datos obtenidos en pruebas de pozos el valor de 2,220 es el mas representativo para el comportamiento actual de nuestros pozos.

La ecuación se considera confiable para predecir la concentración. El valor d se encuentra por medio de la primera predicción de la temperatura de formación de hidratos a la máxima presión en la línea (corresponde al punto C en la *Figura 3-1*, que es la temperatura máxima de formación de hidratos). A continuación se estima la temperatura mínima de flujo; el valor de d corresponde a la diferencia entre esos dos números. En ausencia de esta temperatura mínima, puede utilizarse 4 °C como una temperatura de flujo mínima razonable para ductos que van enterrados y para líneas que se encuentran por debajo de las empleadas para instalaciones de agua a unos 30 o 40 m de profundidad<sup>29</sup>.

La inyección del inhibidor total necesario para satisfacer la concentración del agua se encuentra a partir de la siguiente ecuación en función de la unidad de tiempo:

$$W(\text{wt}\%) = \frac{Wt}{Wt + wt} \dots\dots\dots 7.7$$

en donde:

- Wt peso del inhibidor;
- wt peso del agua en estado líquido;
- W inyección del inhibidor total necesaria para satisfacer la concentración de agua.

La acumulación total de agua por unidad de tiempo es tal que se llega a condensar en la tubería cualquier cantidad de agua libre que tenga entrada.

La relación del inhibidor inyectado deberá estar en m<sup>3</sup> o en litros por unidad de tiempo.

La *ecuación 7.6* debería predecir las condiciones de inyección para un rango de 2 a 3 galones de metanol por Mmpies<sup>3</sup> de gas. En la práctica, sólo se requiere un rango de 1 a 1.25 galones por Mmpies<sup>3</sup> para la mayoría de los casos. De esta forma, la *ecuación 7.7* se designa para predecir los

requisitos de cantidades de sustancias químicas que proporcionan seguridad en el yacimiento. Los procesos de inhibición son lo suficientemente económicos si los aditivos químicos requeridos son mínimos. Esto se determina en operaciones del yacimiento al reducir la cantidad de aditivos químicos cuando las condiciones de formación de hidratos ocurren, realizando la inyección de aditivos químicos poco a poco en la zona de formación de hidratos. Las demás técnicas predictivas no son tan buenas; pero es conveniente hacer una evaluación correcta de los requisitos químicos necesarios mediante las pruebas de pozo<sup>81</sup>.

En la práctica se hace uso de los siguientes factores de cálculo:

Compuesto	MeOH	EG	DEG
Peso molecular	32	62	106
Densidad: $\frac{g}{cm^3}$	0.80	1.11	1.12
$\frac{Kg}{m^3}$	800	1110	1120
$\frac{lb}{ft^3}$	49.7	69.4	69.6

Tabla 7-2 Factores de conversión para determinar el peso del inhibidor<sup>1</sup>.

#### 7.3.4 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR.

El procedimiento de cálculo para la inhibición, puede resumirse como sigue:

1. Determinar la temperatura de formación de hidratos de gas.
2. Establecer la temperatura mas baja esperada en el sistema.
3. Calcular la acumulación de agua en estado líquido presente a la temperatura del paso anterior, utilizando la temperatura del punto de rocío del agua obtenida con la correlación de contenido de agua conveniente.
4. Utilizar la ecuación 7.6 para determinar "W". En la ecuación, "d" corresponde a la temperatura del paso 1 menos la encontrada en el paso 2. Obtener la relación por unidad de tiempo por medio de la ecuación 7.7.

Calcular el peso del inhibidor para la ecuación 7.7, utilizando el valor W obtenido de la ecuación 7.6.

Nota: El porcentaje de volumen de solución inyectado deberá ser el peso del inhibidor por unidad de tiempo dividido por su densidad, después de corregir para la concentración.

5. Si se utiliza metanol, se debe corregir para las pérdidas durante la fase de vapor. Las Figuras 7-8 y 7-9 se utilizan para este propósito. Manejar la presión ordinaria a la cual la temperatura en el paso 2 ocurre. Leer horizontalmente a la temperatura mas baja y entonces verticalmente la abscisa correspondiente. El valor del denominador de la abscisa es el correspondiente para "w" previamente determinado en la ecuación 7.6 (paso 4).

6. La proporción total de inyección es igual al encontrado en el paso 5 mas el del paso 4.

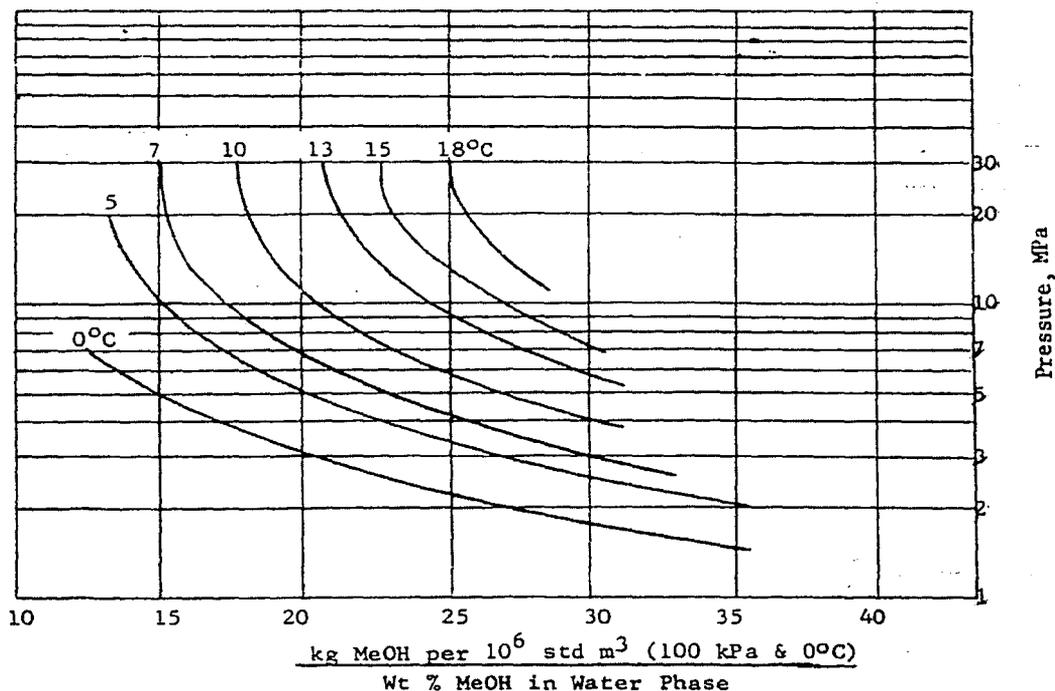


Figura 7-8 Equilibrio vapor-líquido del metanol sobre el agua.

El volumen de la solución inhibidora deberá ser el correcto para cualquier tipo de agua presente en la solución. Recuérdese que el valor  $W$  corresponde al inhibidor puro y no al inhibidor en solución. Cualquier tipo de agua presente en la solución inhibidora, es un componente adicional a la solución del sistema<sup>29</sup>. Las Figuras 7-8 y 7-9 proporcionan, para el metanol, estimaciones muy confiables para determinar pérdidas por vaporización.

### 7.3.5 PÉRDIDAS DE GLICOLES.

La mayor pérdida de glicol no ocurre por vaporización. Ésta se debe a:

- las pérdidas en el sistema de regeneración,
- solubilidad en el aceite,
- derramamiento y pérdidas durante la separación del hidrocarburo con glicol líquido.

Esta última corresponde a las pérdidas primarias. Por ello, raramente se recomiendan tres fases de separación, particularmente si existen compuestos sulfurosos presentes.

Las pérdidas del glicol por solubilidad, por lo regular se encuentran de 0.12 a 0.72 litros/m<sup>3</sup> de aceite; alrededor de 0.25 litros/m<sup>3</sup> de aceite es la más común. Con gases amargos, las pérdidas deben estar alrededor de tres veces mas que las pérdidas con gases dulces y condensados<sup>24</sup>.

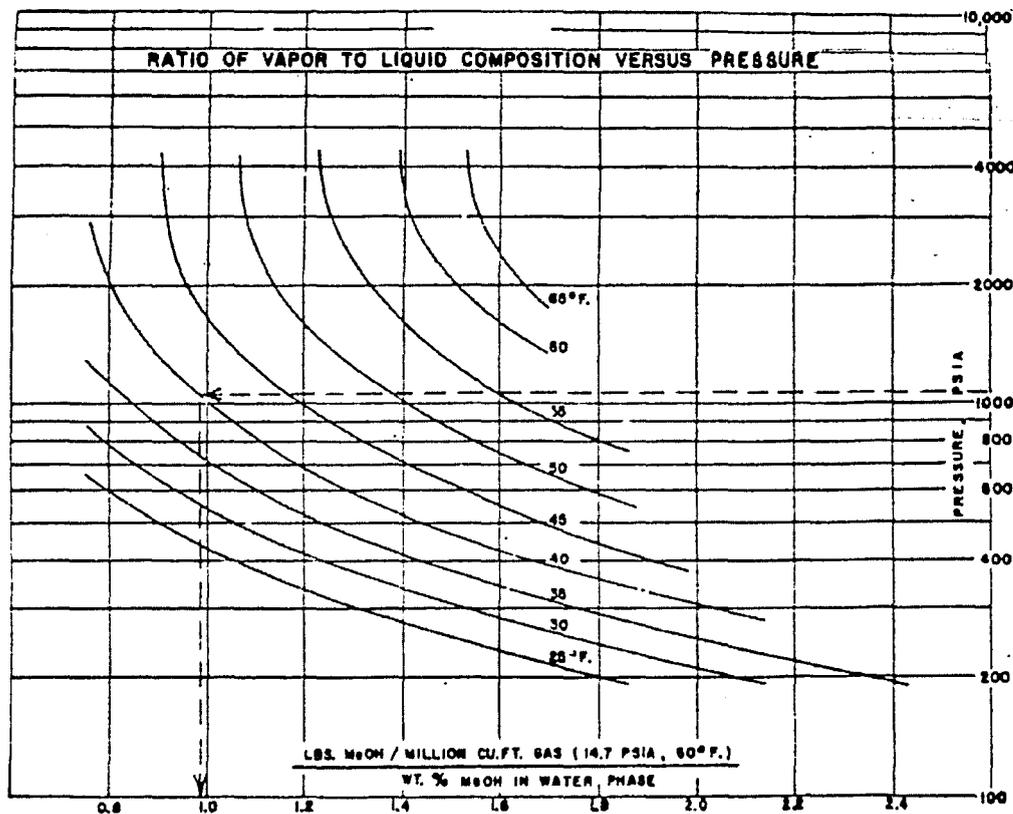


Figura 7-9 Equilibrio vapor-líquido del metanol sobre el agua.

Por lo general, ocurre muy poca pérdida por vaporización cuando se usan los glicoles bajo condiciones apropiadas. Ésta puede aproximarse al siguiente valor, dependiendo del sistema de unidades a utilizar:

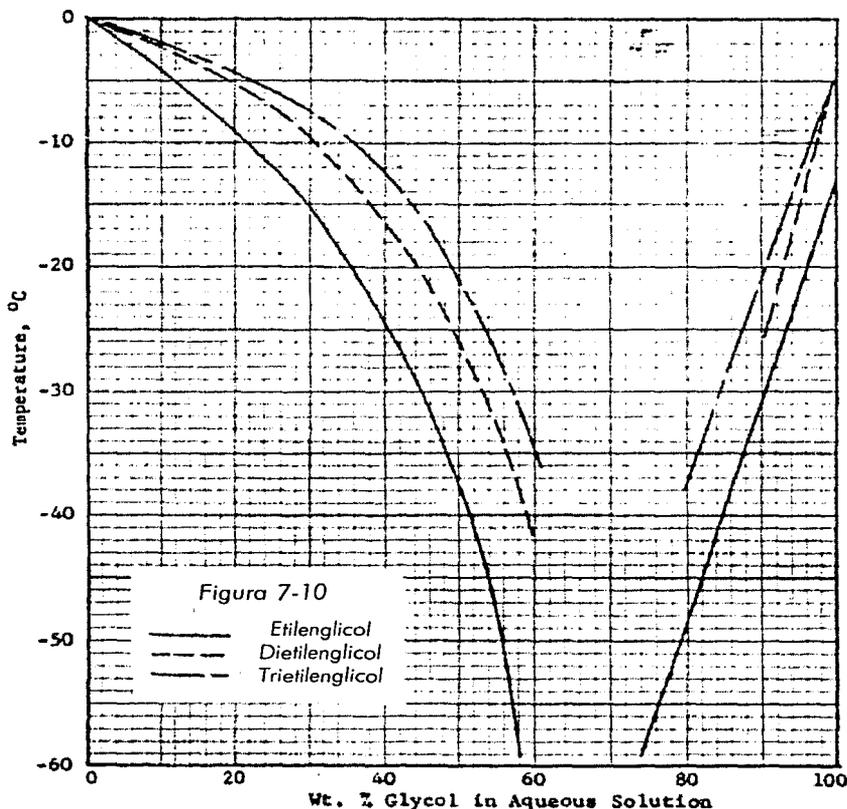
$$3.5 \text{ litros} / 10^6 \text{ .stdm}^3, \quad 0.0035 \text{ m}^3 / 10^6 \text{ .std.m}^3, \quad 0.23 \text{ lb} / \text{MMscf}$$

Para el metanol, las Figuras 7-8 y 7-9 proveen de estimaciones muy seguras para la pérdida por vaporización. Entre con la presión mínima ordinaria del segmento de tubería, procede horizontalmente a la temperatura mínima. Para este punto se lee verticalmente la abscisa, pérdidas por unidad de volumen del flujo de gas dividido entre W. Conociendo W de la ecuación 7.6, podemos resolver las pérdidas por vaporización del metanol por unidad de volumen de flujo de gas.

## 7.3.6 CRISTALIZACIÓN (CONGELAMIENTO) DE GLICOLES.

Los glicoles cuando se congelan, no forman soluciones sólidas, pero si forman una solución "pulposa" que provoca problemas durante el flujo y obstrucción. La concentración debe ser tal que ayude a que no se forme dicha apariencia.

La *Figura 7-10* muestra el "punto de congelación" para los tres glicoles más comunes. Las curvas van en decremento. A una temperatura dada la concentración debe conservarse para cualquier valor del porcentaje en peso entre las líneas. Un valor de glicol alrededor del 60 % en peso, es confiable a cualquier temperatura.



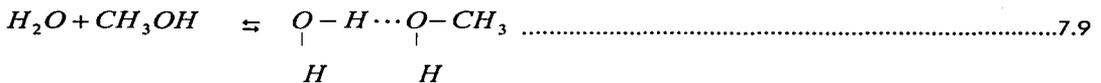
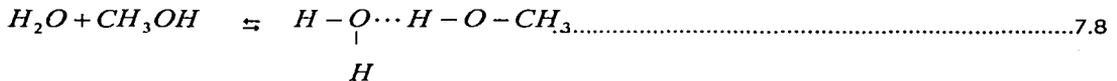
Si la temperatura mínima del sistema está por debajo de los  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el porcentaje de inyección debe de satisfacer los valores de la *Figura 7-10* y de las ecuaciones 7.6 y 7.7. La solución de glicol inyectada, debe inclinarse a contener del 5 al 10 % en peso de agua. De este modo, la cantidad de agua total debe favorecerse en la tubería aún mas con la inyección de glicol.

Con EG y DEG la caldera no debe operar por encima de  $150\text{ a }160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para no afectar la descomposición térmica (generación de vapor a partir de agua)<sup>24</sup>.

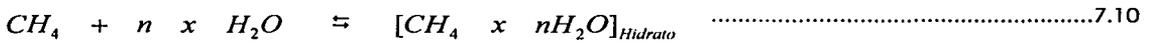
### 7.3.7 INHIBICIÓN TERMODINÁMICA Y CINÉTICA<sup>81,82,60</sup>.

La esencia de la inhibición termodinámica es que el tercer componente activo se agrega a los componentes del sistema (agua + gas), los cuales cambian la energía de interacción intermolecular modificando el equilibrio termodinámico entre las moléculas de agua y gas. Existe cierta dependencia entre la concentración de un inhibidor en agua y la temperatura de formación de hidratos.

El potencial químico de las moléculas de agua decrece porque los enlaces de hidrógeno reaccionan:



Y el equilibrio en la reacción de formación de hidratos se desplaza hacia la izquierda.



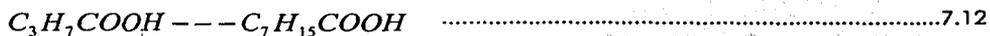
Para este desarrollo la presión debe incrementar o la temperatura disminuir. Las soluciones electrolíticas y los alcoholes se usan como inhibidores termodinámicos. El inhibidor mas efectivo reduce la actividad de moléculas de agua y el potencial químico del agua a lo largo de la interacción entre moléculas.

Los *inhibidores cinéticos* no disminuyen la temperatura de formación de hidratos instantáneamente, ellos se adsorben en la superficie de los microcristales de hidratos y gotas de agua micro dispersas en el flujo de fluidos. Bruscamente modifican el mecanismo difusión-adsorción; modificando a su vez el mecanismo de interfase gas-inhibidor-agua, disminuyendo el porcentaje de microcristales en crecimiento, su coagulación, sedimentación y parámetros de adhesión.

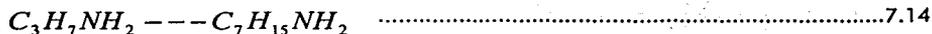
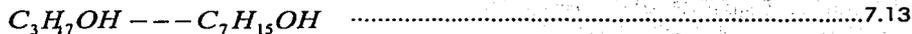
De esta forma, los inhibidores cinéticos no excluyen los procesos de formación de hidratos, solo cambian en tiempo y en espacio la formación de grandes tapones de hidratos. Los inhibidores cinéticos son un inhibidor temporal, este es efectivo durante la dinámica de formación de hidratos, cuando existe el riesgo de reacción de fuerzas estáticas al parar el sistema de producción y transporte de hidrocarburos. No obstante, la inhibición cinética es apropiada en condiciones cuando el agua condensada no puede ser removida del flujo desde antes de que se formen los hidratos. Los inhibidores cinéticos deben ser muy solubles en agua, no hidrolizar\* a compuestos insolubles y adsorberse en la superficie polar formadora de microcristales de hidratos, previniendo la asociación de cristales de hidratos en el pozo. Ellos deben ser de baja toxicidad, tener un costo moderado y estar disponibles; si es posible, no generar contaminación ambiental.

Los ácidos grasos pueden considerarse con acción semejante a los inhibidores cinéticos:

\* Hidrolizar: Efectuar la descomposición de un cuerpo por acción del agua.



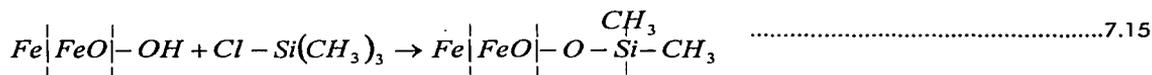
así como mezclas de alcoholes y aminas grasas:



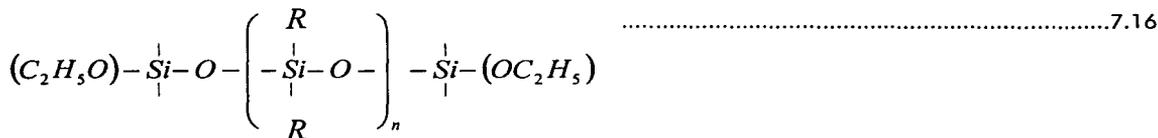
los poli-n-vinilamidas, poli-n-vinil-n-metilpentamidas, y otros.

Un inhibidor cinético poli-n-vinílico, PVP ( $-C_6H_9NO-$ ), ha recibido suficientes y satisfactorias pruebas industriales. La *Figura 7-11* muestra la comparación de curvas de efectividad relativa entre el tradicional inhibidor termodinámico y el PVP. El PVP es inyectado como alcohol o alcohol en solución base acuosa, ya sea en aceite o en gas hasta una concentración de 0.5%, en forma de arena o como líquido concentrado.

En algunos casos, el silicón base orgánica revestido, el cual disminuye severamente la adhesión de los hidratos al metal, es usado para que los hidratos se formen en algún lugar diferente al inicial. Los grupos antiadhesivos epoxi o clorina, los cuales reaccionan con el hidroxilo, forma una especie de recubrimiento utilizado para revestir tuberías. Una parte apolar de la molécula antiadhesiva es hidrófoba\*, previniendo la adhesión entre moléculas polares; se presenta como capa externa de la cubierta. Por ejemplo, hidrofobización por medio de un trimetilclorosilano:



o por oligomeros de siloxano, conteniendo Cl- o el grupo eoxilo, base fluorina; antiadhesivos y otros:



Las soluciones de hidrocarburos gaseosos en agua son un ejemplo típico de un soluto apolar en un solvente muy polar. La interacción entre las moléculas de gas y agua no es muy grande; ésta se basa en las fuerzas débiles de Van der Waals.

La inyección de un inhibidor en un gas saturado con agua, disminuye bruscamente la solubilidad del agua en el gas. Todos los inhibidores utilizados pueden separarse en dos grupos:

- ⇒ sales inorgánicas y
- ⇒ compuestos orgánicos.

\* Hidrófoba: Según la afinidad de los coloides por la fase dispersante, implica poca o ninguna afinidad por el agua (el agua es la fase dispersante en este caso).

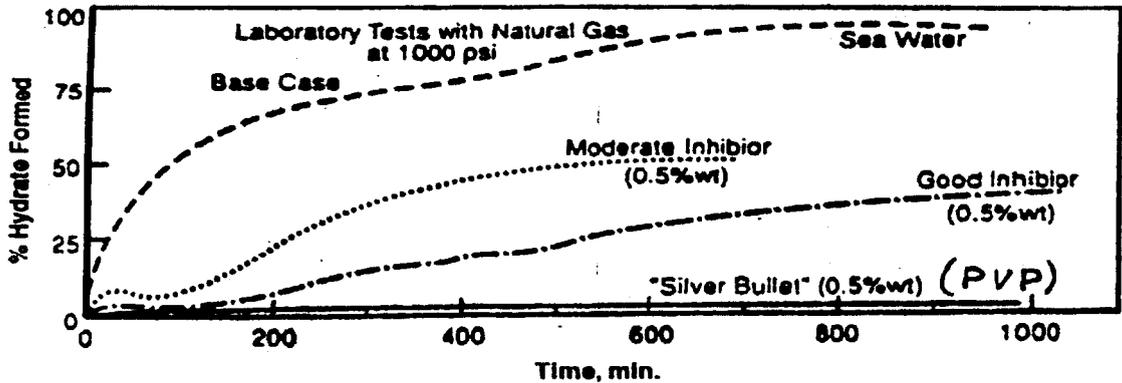


Figura 7-11 Pruebas en laboratorio de inhibidores cinéticos<sup>82</sup>.

Esto es muy importante, ya que todos los compuestos inorgánicos utilizados son electrolitos en solución acuosa sin moléculas simples, pero sí en forma de ión. El grado de ionización que determina la fuerza de un electrolito, es muy alto si se utilizan sales aproximadamente al 100%.

Cuando una sal en estado sólido, o en solución concentrada, entra en solución acuosa en un gas, se ioniza bajo el efecto de los dipolos del agua. Cuenta con cargas positivas y negativas, las cuales atraen al agua bipolar cubriendo los iones su alrededor. Como la concentración de iones incrementa en el agua, los parámetros estructurales del agua cambian. A altas concentraciones iónicas, la estructura molecular de una solución gradualmente va conformando su estructura de cristal de hidrato, a una forma estructural salina. La interacción entre el agua dipolar e iones, o inhibidores, es de naturaleza electrostática: esta es significativamente más fuerte que la interacción entre las moléculas de gas y agua, y en conjunto el proceso es energéticamente favorable.

Simultáneamente, la estructura cristalina del agua en fase líquida es destruida, y la solubilidad del gas disminuye. Se requeriría mayor cantidad de energía, o enfriamiento más prolongado entre las soluciones, para formar las cavidades estructurales de la molécula del agua y llegase a formar un hidrato. Este fenómeno se conoce en fisicoquímica como "salting out"; este se observa en un sistema cuando la polaridad de los compuestos dentro de la solución difieren. Las soluciones acuosas con metano, etano, propano, butano, clorina, gases nobles, nitrógeno, dióxido de carbono y otras moléculas apolares, son extremadamente sensibles a la adición de inhibidores.

La dependencia de la solubilidad del gas en soluciones acuosas, y dicha solución concentrada en sal, se expresa por la fórmula de Sechenov's<sup>82</sup>:

$$\ln(X/X_0) = -kC \dots\dots\dots 7.17$$

en donde:

$X, X_0$  = fracción molar del gas en solución salina con concentración de sal  $C$  y fracción molar de gas en solución de agua pura;

$k$  = constante del fenómeno "salting out" para la cantidad de sal dada.

El efecto "salting out", en donde se genera separación iónica, incrementa dependiendo de la carga y del radio iónico. El tamaño lo da el radio iónico, el espesor lo da el revestimiento de los dipolos cuando el agua se transforma químicamente. El efecto del radio iónico dentro del fenómeno "salting out" se explica, por un lado, mediante el factor que provoca reducción en la carga iónica, provocando un incremento en la interacción ión-dipolo entre las fuerzas de los enlaces de las moléculas de agua e iones; por otro lado, cuando el radio iónico reduce el tamaño de la molécula del agua convirtiéndola a estado ión. Sin embargo, la primera tendencia es mas fuerte; entonces durante el fenómeno "salting out" en un ión, de una u otra forma existe un incremento en el radio iónico.

Es necesario cambiar a inhibidores inorgánicos, los cuales son altamente solubles en agua, fuertes disociadores iónicos y, a su vez, tienen una carga máxima y un radio mínimo. Utilizando la ley de intercambio entre cargas y radios iónicos, basada en la *Tabla* periódica, es fácil determinar el intercambio de cationes; los cuales son los que presentan el máximo efecto "salting out". En la mayoría de los subgrupos que se encuentran dentro de los tres grupos principales de la *Tabla* periódica, el efecto iónico tiene que aumentar, como regla, de abajo hacia arriba y de izquierda a derecha.

Suponiendo que el efecto iónico "salting out" es linealmente dependiente de la carga y el radio, se puede evaluar el efecto utilizando la ecuación:

$$A_M = K \frac{q}{r} \dots\dots\dots 7.18$$

en donde

- $A_M$  = medida de actividad del efecto "salting out", 1 gramo-ion;
- $K$  = coeficiente de proporcionalidad, m/Coulombo;
- $q$  = carga iónica, Coulombo;
- $r$  = radio iónico, m.

En la primer aproximación se puede asumir que  $K$  es constante, de un ión a otro. Entonces la actividad del efecto iónico "salting out" puede evaluarse cuantitativamente (ver *Figura 7-12* y *Tabla 7-3*).

Puede observarse, por análisis de la *Tabla 7-3* y la *Figura 7-12*, que los compuestos de Litio, Berilio y Aluminio, son los mas activos. Sin embargo, por los altos costos de los compuestos de Berilio y la ausencia de sales que contienen el catión  $B^{+3}$ , en este trabajo solo se revisan los cationes de Na, Mg, Al, K, y Ca. Es muy claro que el ión de Aluminio tiene el mas alto efecto "salting out". La actividad del efecto "salting out" para otros iones (por 1 gramo ion) disminuye como sigue:  $Al > Mg > Ca > Na > K$ .

Elemento	Carga	Radio Iónico	$A_M$	Peso atómico	$A_p$	$A_{MCl_2}$
Li	+1	0.78	1.28	7	0.75	0.124
Be	+2	0.34	5.88	9	0.65	0.073
Na	+1	0.98	1.02	23	0.04	0.0157

Mg	+2	0.78	2.56	24	0.11	0.028
Al	+3	0.57	5.26	27	0.20	0.041
K	+1	1.33	0.75	39	0.02	0.010
Ca	+2	1.06	1.89	40	0.05	0.018

*Tabla 7-3 Actividad característica de los diferentes electrolitos<sup>82</sup>.*

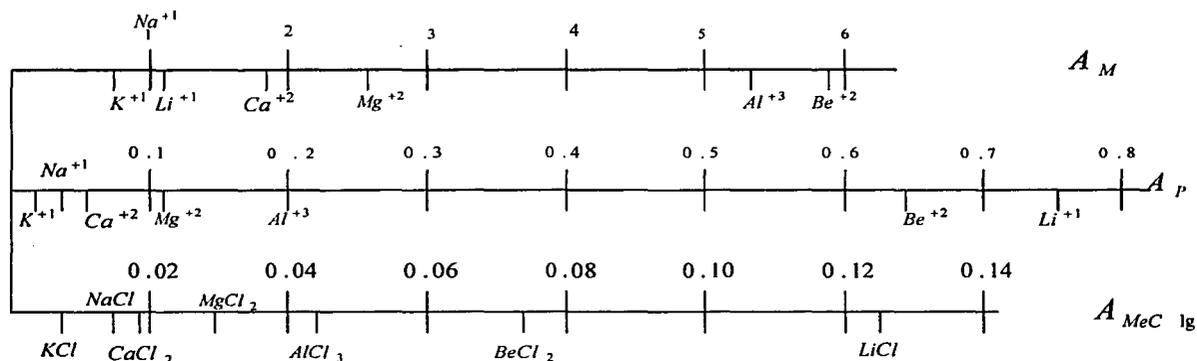


Figura 7-12 Efecto iónico de la carga en la muestra<sup>82</sup>.

A. Carbonatos:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Ninguna de las sales mencionadas anteriormente se recomiendan como inhibidores. Los carbonatos de sodio, potasio, y amonio, hidrolizan en solución produciendo un medio ácido, el cual puede provocar aumento en la actividad corrosiva; los carbonatos de magnesio y calcio son prácticamente insolubles en agua; el carbonato de aluminio no existe.

B. Nitratos:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Todas las sales mencionadas anteriormente son solubles en agua y fuertes disociadores. Ellas pueden recomendarse como inhibidores y su actividad inhibidora por un gramo mol de sal tiende a disminuir en el siguiente orden:

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3$ .

El inconveniente de los nitratos es su costo relativamente alto el cual es determinado, principalmente, por los costos del ácido nítrico y sus efectos acidificantes. El nitrato de sodio es, además, muy higroscópico.

C. Sulfatos:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ .

Todas esas sales, excepto el sulfato de calcio que tiene baja solubilidad y el sulfato de amonio que es corrosivo, pueden ser inhibidores activos. El sulfato de aluminio tiene la más alta actividad.

D. Cloruros: NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>.

Los cloruros de sodio, potasio, magnesio, calcio, y aluminio son conocidos como fuertes agentes del efecto "salting out". La limitante en los cloruros consiste en la hidrolización, además, la actividad corrosiva del cloruro de aluminio. El cloruro de potasio es mas caro que el cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de magnesio; de quienes su actividad "salting out" es mayor. La disponibilidad, bajo costo y alta actividad de soluciones concentradas de cloruro de calcio, permite implementarlas como fuertes inhibidores en los procesos de formación de hidratos de gas.

El agua es el mayor solvente ionizante debido a su gran constante dieléctrica. La sal sólida en su forma iónica se disocia en agua formando partículas con cargas opuestas, aniones y cationes. La tensión de los campos eléctricos de esas partículas alcanza 10<sup>6</sup> V/cm. La interacción de iones cargados opuestamente, con moléculas de agua y otros iones presentes, provocan cambios en las características estructurales del agua pura, las cuales manifiestan la mas alta concentración electrolítica.

### 7.3.8 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD NECESARIA DE INHIBIDOR NO VOLÁTIL PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS GAS<sup>14,81</sup>.

El metanol, cloruro de calcio, glicoles, mezcla de alcoholes, electrolitos y otros químicos, han encontrado una gran aplicación en la práctica combatiendo hidratos. El principal parámetro que caracteriza a los diferentes inhibidores, es el disminuir la temperatura de equilibrio de formación de hidratos y la temperatura de la solución inhibidora congelante (Figura 7-13).

La cantidad de inhibidor necesaria para prevenir la formación de hidratos, aplicada a los parámetros de flujo especificados, consiste de dos partes:

- ⇒ el crear una solución acuosa con la concentración requerida y
- ⇒ asumir la saturación del gas, o hidrocarburos ligeros, con inhibidor en forma de vapor.

La cantidad necesaria de un inhibidor no volátil (electrolitos) se determina a partir de la igualdad entre potenciales químicos de las fases de hidrato, gas y solución líquida inhibidora:

$$\mu_w^H = \mu_w^{sl} \dots\dots\dots 7.19$$

El potencial químico del agua en una solución es, por definición:

$$\mu_w^{sl} = \mu_w + RT \ln a_w \dots\dots\dots 7.20$$

en donde :

- a<sub>w</sub> = actividad química del agua;
- R = constante universal de los gases;
- T = temperatura de equilibrio.

despreciando la cantidad de sal disuelta en agua en los hidratos, y de acuerdo con la teoría de Van der Waals y Platteeuw (1959)<sup>76</sup>, el potencial químico del agua en un hidrato se expresa como (definido anteriormente):

$$\mu_w^H = \mu_w^{MT} - RT \sum_{i=1}^2 v_i LN \left( 1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right) \dots\dots\dots 7.21$$

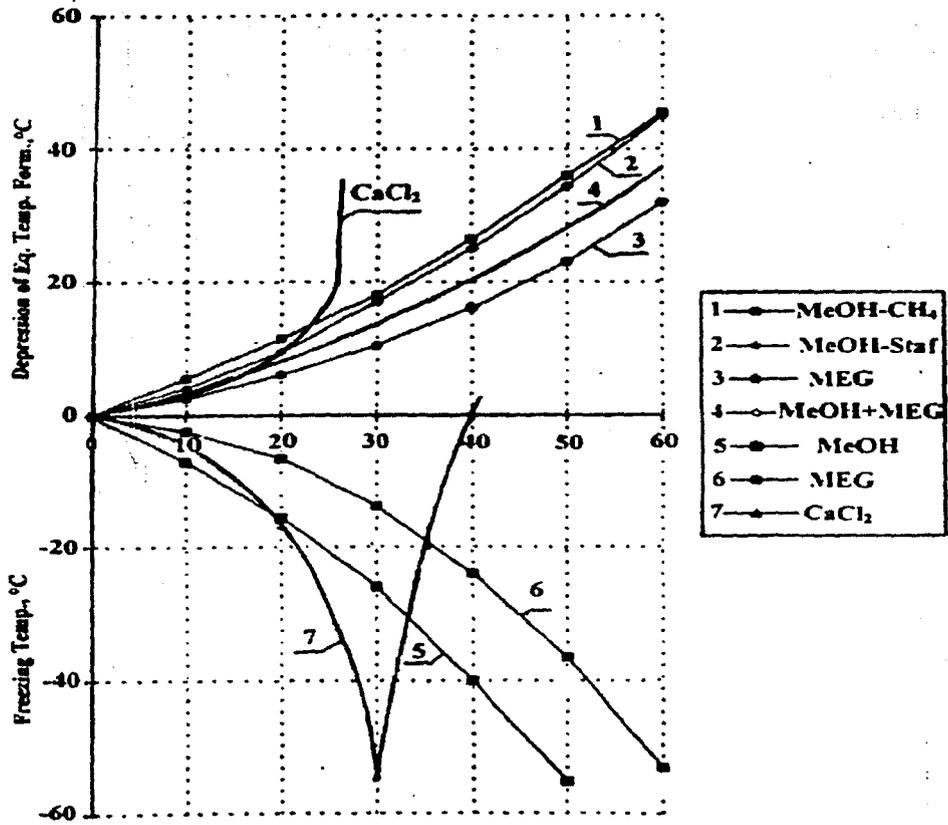


Figura 7-13 Efecto de la concentración del inhibidor con respecto a la temperatura de formación de hidratos<sup>82</sup>.

en donde:

$C_{ij}$  = constante de Langmiur (Ecuación 6-18);

$v_i$  = número de cavidades de tipo  $i$ , fracción;

$f_i$  = presión de vapor de los gases formadores de hidratos, Mpa;

$n$  = número de componentes presentes en el sistema;

$\mu_W^{MT}$  = potencial químico del agua en una estructura de hidrato insaturada,  $\frac{Kg}{cm-gmol}$ .

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

Se requiere de la siguiente información, para encontrar la cantidad necesaria de inhibidor "no volátil", para contrarrestar la formación de hidratos:

1. Cantidad de agua contenida en estado líquido y condensado, en un ducto, en la sección donde las condiciones de formación de hidratos pudieran presentarse o están presentes.
2. Temperatura de equilibrio de formación de hidratos ( $T_{EQ}$ ).
3. Temperatura actual del gas en una tubería ( $T_G$ ).

La formación de hidratos es posible cuando  $T_G \leq T_{EQ}$ . Es necesario determinar el decremento en la temperatura de formación de hidratos, mediante la condición:

$$\Delta T = T_{EQ} - T_G \dots\dots\dots 7.22$$

Las Figuras 7-14 y 7-15 muestran tal dependencia con una solución inhibidora de  $CaCl_2$  para el metano, y para un gas natural con densidad relativa de 0.6.

Habiendo determinado el número de concentración necesario de un inhibidor  $C_2$  y conociendo la concentración inicial de un inhibidor inyectado  $C_1$ , se encuentra el consumo específico de un inhibidor no volátil (etilenglicol, electrolitos, glicol):

$$q_H = \frac{(W_1 - W_2)C_2}{C_1 - C_2} + q_k \beta, (g/cm^3) \dots\dots\dots 7.23$$

en donde:

- $W_1$  = contenido de gas en la mezcla entrando a la tubería,  $g/m^3$ ;
- $W_2$  = contenido de gas en la mezcla dejando la tubería en un punto de formación de hidratos,  $g/m^3$ ;
- $q_k$  = contenido de hidrocarburos líquidos en el flujo,  $g/cm^3$ ;
- $\beta$  = solubilidad de los inhibidores en los hidrocarburos en su fase líquida,  $g/kg$ .
- $q_H$  = consumo específico de un inhibidor no volátil,  $g/cm^3$ .

La dependencia en la formación de hidratos con un decremento de temperatura  $\Delta T$ , para gases puros y naturales con solución inhibidora a diferentes concentraciones, fue estudiado e investigado por: Hammerschmidt (1939,1940)<sup>25</sup>, Katz (1959)<sup>30</sup>, Jakoby (1950,1955)<sup>28</sup>, Makogon (1960,1966)<sup>40</sup>, Bishoni (1980)<sup>4</sup>, Vasilchenko (1965), Kobayashi (1951,1987)<sup>33</sup>, y otros; sin embargo, los estudios mas acertados han sido los del grupo del profesor Robinson, (1965-1995)<sup>61</sup>.

Debe hacerse una corrección cuando se presenta agua en fase líquida en la tubería. A temperaturas de operación por debajo de los 0°C, es necesario verificar la posibilidad de congelación de la solución durante su contacto prolongado con gas. Este chequeo se hace utilizando el valor de  $C_2$  encontrado en la Figura 7-13. Si la temperatura de la solución inhibidora congelante es mas alta que la temperatura del gas, entonces la cantidad de inhibidor necesaria se determina por medio de la ecuación 7.23, evitando su congelamiento<sup>82</sup>.

Los valores  $W_1$  y  $W_2$  pueden determinarse a condiciones específicas de P-T, mediante las graficas mostradas en el Capítulo 6-3<sup>82</sup>.

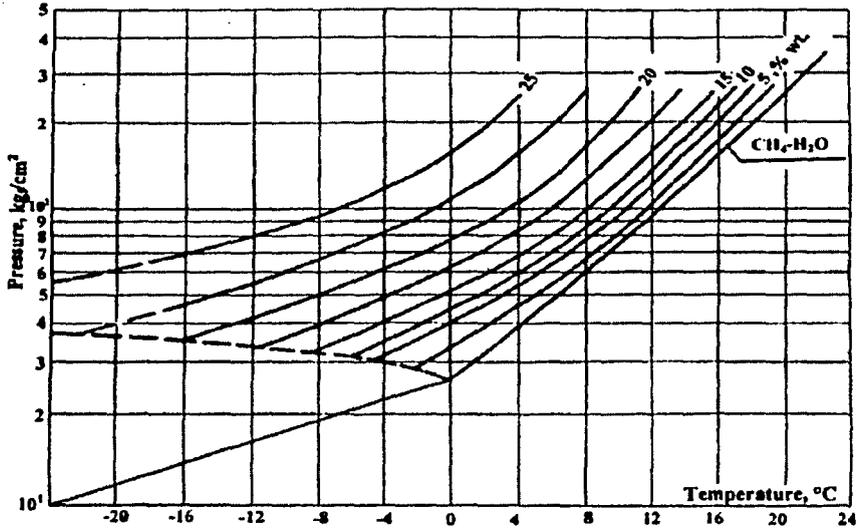


Figura 7-14 Condiciones de formación de hidratos de metano durante su inhibición con soluciones de cloruro de calcio<sup>82</sup>.

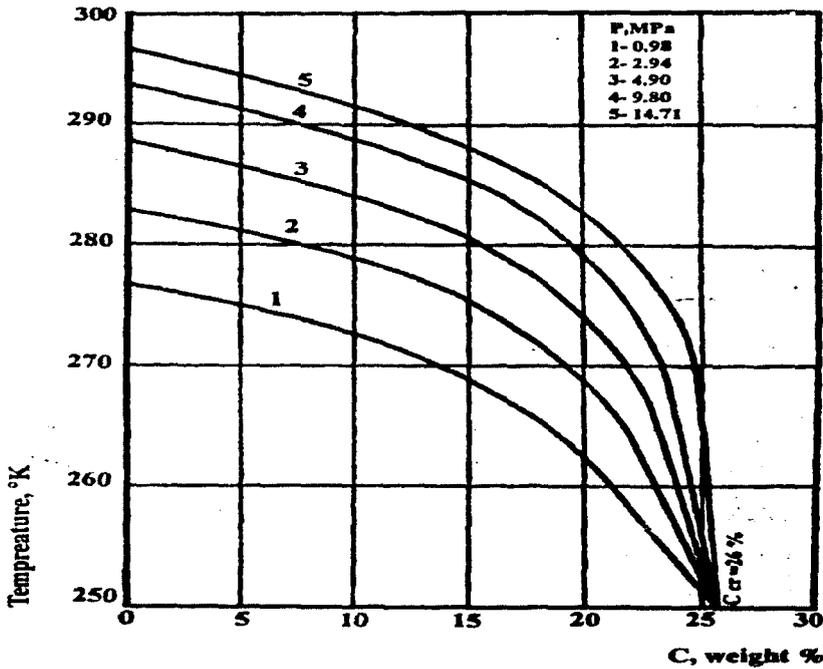


Figura 7-15 Dependencia de la temperatura de formación de hidratos en soluciones concentradas con  $\text{CaCl}_2$  bajo el efecto de diferentes presiones<sup>82</sup>.

### 7.3.9 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR VOLÁTIL REQUERIDA PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS<sup>82</sup>.

Los inhibidores volátiles son compuestos que disminuyen la temperatura de formación de hidratos y cuya presión de vapor es mas alta que la presión de vapor del agua a una temperatura específica (etilenglicol, metanol, etanol y otros alcoholes ligeros). Es necesario considerar la cantidad de un inhibidor disuelto en un gas comprimido, en contacto con una solución inhibidora acuosa y una concentración específica, cuando la cantidad de inhibidor volátil requerida para prevenir la formación de hidratos es determinada y al mismo tiempo encontrando la concentración mínima de solución inhibidora acuosa liberada.

La relación de las condiciones P-T en la formación de hidratos para diferentes gases durante la inhibición con metanol o glicoles, se presenta en las Figuras de 7-16 a 7-20. Para encontrar la cantidad de metanol saturando la fase vapor, es necesario conocer la solubilidad del gas de composición específica a las condiciones de presión y temperatura dadas.

Considérese un gas y metanol a las condiciones de presión P y temperatura T; este estado se caracteriza por una igualdad de potenciales químicos de metanol en la fase líquida  $\mu^L$  y en la fase gaseosa  $\mu^G$ :

$$\mu^L(P, T, X_i) = \mu^G(P, T, Y_i) = RT \ln f^G(P, T, X_i) + C(T) \dots\dots\dots 7.24$$

en donde:

- $X_i, Y_i$  = composición de las fases líquida y gaseosa para todos los componentes (i = 1, 2, ..., n), fracción;
- n = número de componentes en fase gaseosa, incluyendo el metanol;
- $f^G$  = volatilidad del metanol en fase de vapor, Mpa;
- C(T) = constante en función de la temperatura, °K;
- R = constante universal de los gases, unidades consistentes.

Considerando que el líquido debe ser incompresible, y no tomando en cuenta la solubilidad del gas en el líquido, se obtiene la expresión:

$$\mu^L(P, T, X_i) \approx \mu^L(P_0, T) + V[P - P_0(T)] \dots\dots\dots 7.25$$

en donde:

- V = volumen molar del metanol  $\frac{cm^3}{mol}$ ;
- $\mu_0^L$  = potencial químico del metanol puro,  $\frac{Kg}{cm-gmol}$ ;
- $P_0(T)$  = presión de vapor del metanol a la temperatura T, Mpa;
- P = presión del sistema; Mpa;
- $X_i$  = composición de la fase líquida, fracción.

La siguiente ecuación es válida cuando existe equilibrio entre un líquido puro y su vapor:

$$\mu^L(P, T) = \mu_0^G(P_0, T) = RT \ln [f^G(P_0, T)] + C(T) \dots\dots\dots 7.26$$

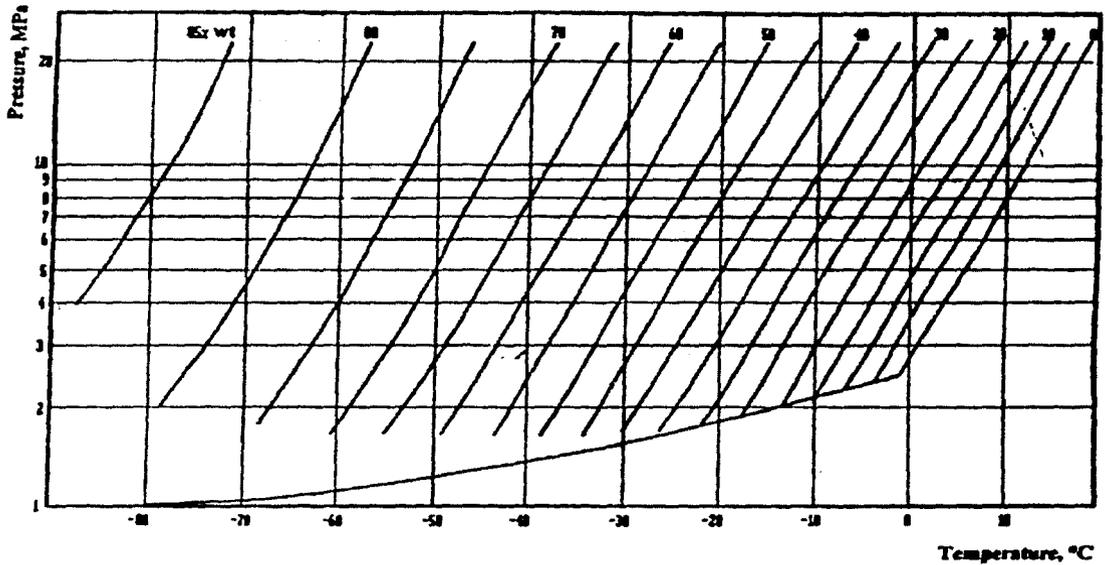


Figura 7-16 Disminución de la temperatura de formación de hidratos de metano y abatimiento de estos con metanol<sup>182</sup>.

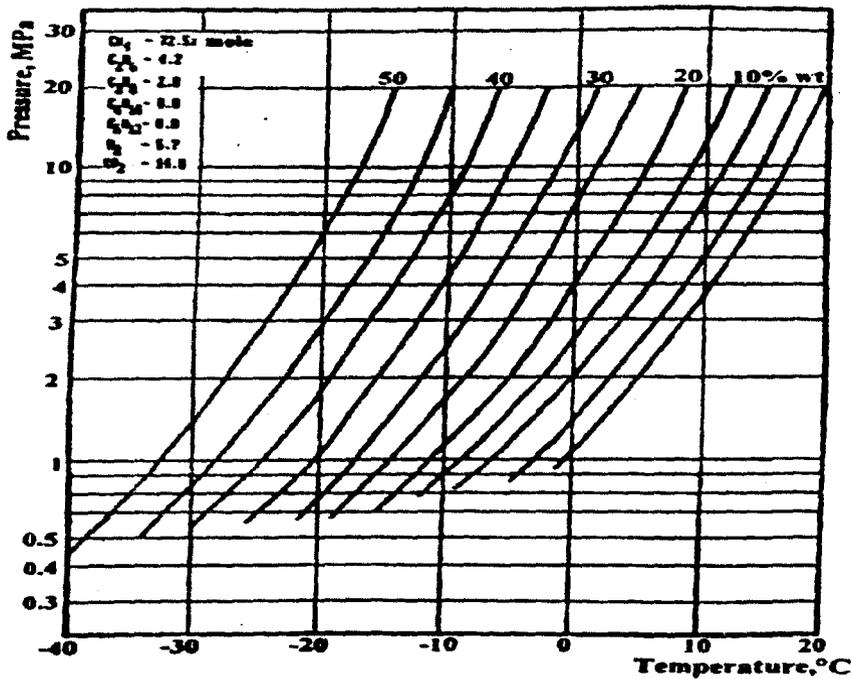


Figura 7-17 Efectos del metanol durante la formación de hidratos de gas natural<sup>182</sup>.

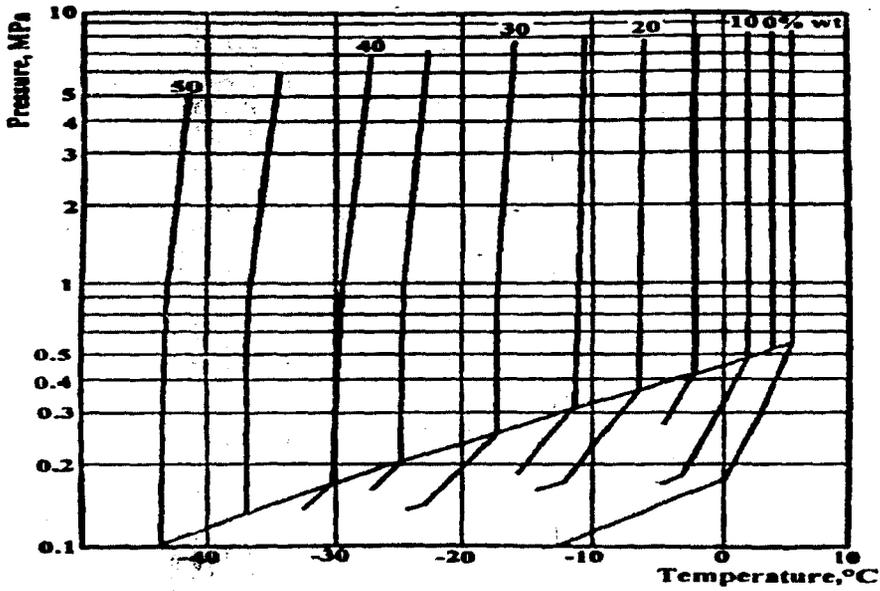


Figura 7-18 Inhibición de hidratos de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> con soluciones de metanol<sup>82</sup>.

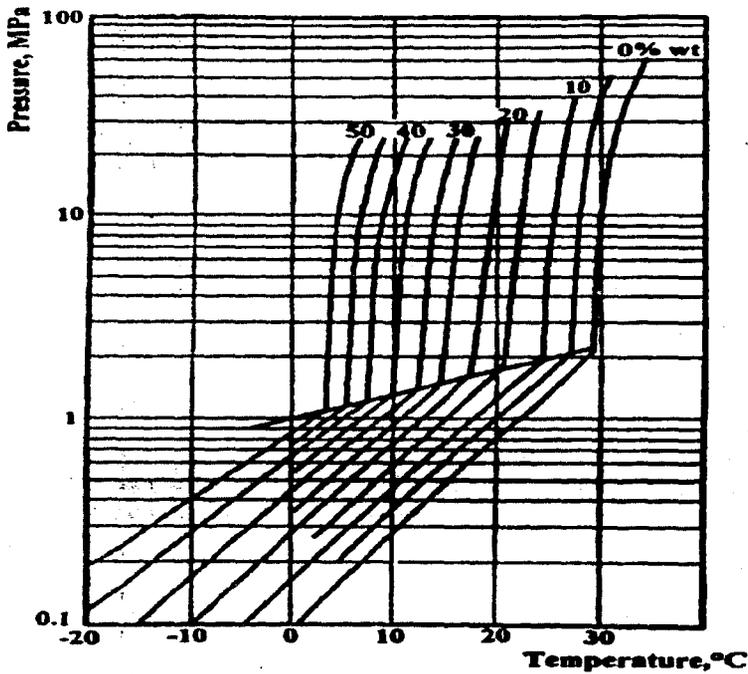


Figura 7-19 Inhibición de hidratos de H<sub>2</sub>S con soluciones de metanol.

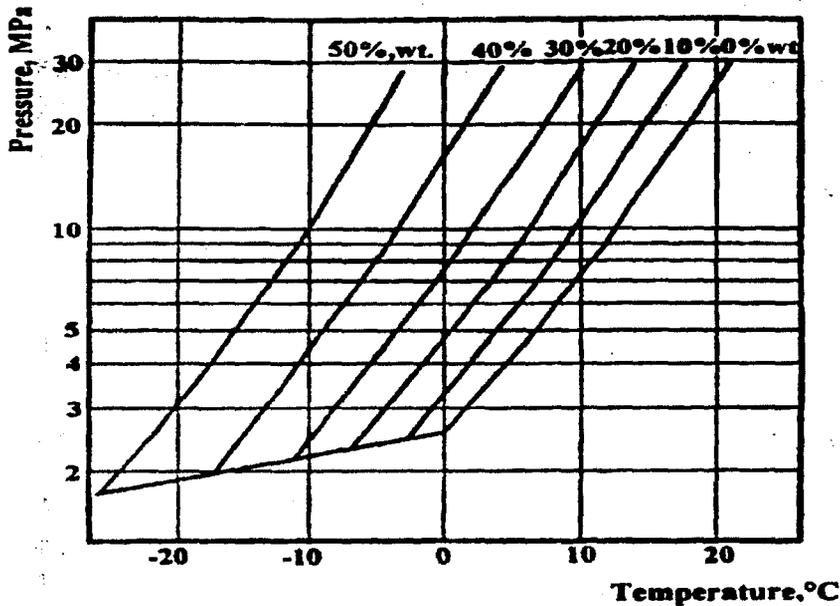


Figura 7-20 Abatimiento de la temperatura de formación de hidratos con solución de etilenglicol a diferentes concentraciones<sup>82</sup>.

Combinando las ecuaciones anteriores y expresando el potencial químico del metanol en fase gaseosa a partir de la volatilidad  $f^G$ , se obtiene:

$$f^G(P, T, Y) = f_0^G(P_0, T) \exp[V^L(P - P_0)/RT] \dots\dots\dots 7.27$$

en donde:

$f^G(P, T, Y)$  = volatilidad del vapor de metanol en fase gaseosa; es una función de las condiciones de presión, temperatura y composición del gas, Mpa.

La forma explícita de esta dependencia puede obtenerse mediante la ecuación de estado para gases reales. La ecuación de estado de Bitty-Bridgeman, para la cual todas las constantes requeridas para calcular el contenido de metanol, son conocidas; es la mas apropiada entre las ecuaciones de estado para gases reales:

$$PV^2 = RT[V + B_0(1 - b_V)] \left[ 1 - \frac{c_V}{VT^3} \right] - A_0(1 - a_V) \dots\dots\dots 7.28$$

en donde:

$B_0, b, c, A_0, a$  = constantes que dependen de la composición de la fase gaseosa  $Y_i$ , fracción;  
 $V$  = volumen del gas a determinadas condiciones de P y T,  $cm^3$ .

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

Para mezclas de gases multicomponentes, las constantes  $B_0, b, c, A_0, a$ , se determinan mediante las ecuaciones:

$$A_0 = \left( \sum_{i=1}^n Y_i \sqrt{A_{0i}} \right)^2 \quad B_0 = \sum_{i=1}^n Y_i B_{0i} \quad \dots\dots\dots 7.29$$

$$a = \sum_{i=1}^n Y_i a_i \quad b = \sum_{i=1}^n Y_i b_i \quad c = \sum_{i=1}^n Y_i c_i \quad \dots\dots\dots 7.30$$

en donde:

$B_0, b, c, A_0, a$  = valores de los coeficientes para los componentes puros.

$Y_i$  = fracción molar de el i-ésimo componente, incluyendo el vapor de metanol en fase gaseosa.

La volatilidad del metanol en fase gaseosa expresada a partir de la ecuación de estado de Bitty-Bridgeman, se describe por la expresión:

$$f^G = \frac{RTY_M}{V} \exp \left\{ \frac{1}{RTV} \left[ RT(B_0 + B_{OM}) - 2 \sqrt{A_{OM} - A_0} - \frac{R}{T^2} (c + c_M) - \frac{RT}{2V} (B_0 b_M + B_{OM} b + B_0 b) + Kte \right] \right.$$

$$Kte = \frac{2a}{2V} \frac{A_{OM} - A_0 + A_{OM} - A_0}{2V} + \frac{B_0 c_M + B_{OM} c + B_0 c}{2V} + \frac{R}{3V^2 T^2} (B_0 b c_M + b_M B_0 c + B c b + b c B_0) \quad \dots\dots\dots 7.31$$

en donde:

$B_{OM}, A_{OM}, a_M, b_M, c_M$  = constantes para la ecuación de Bitty-Bridgeman para el metanol.

La dependencia de la presión de vapor del metanol (Mpa) en la temperatura (K) dentro del intervalo 253 °K < T < 353 °K, se describe mediante la correlación:

$$P = 4.941 - 2006.04 T \quad \dots\dots\dots 7.32$$

El valor de la saturación del gas con metanol se obtiene resolviendo la ecuación 7.27 junto con 7.28 a 7.31 con respecto a  $Y_M$ . Es necesaria la variación composicional del gas  $Y_i$  durante la saturación con vapor de metanol:

$$Y'_i = (1 - Y_M) Y_i \quad \dots\dots\dots 7.33$$

en donde:

$Y_i$  = fracción mol del iésimo componente de la composición de gas especificada, aún sin vapor de metanol, fracción;

$Y'_M, Y'_i$  = contenido de vapor de metanol y del iésimo componente de vapor en equilibrio vapor-líquido, fracción.

La cantidad de inhibidor inyectada debe obtenerse para el total de masa del contenido de agua libre en el lodo de perforación. También es necesario considerar la solubilidad de un inhibidor inyectado junto con todos los componentes contenidos en el lodo de perforación<sup>21</sup>.

Los cambios estructurales en el agua provocados por la adición de inhibidores, alteran el equilibrio de la reacción Gas + agua = Hidrato, provocando un decremento de temperatura. Esos cambios pueden caracterizarse por la disminución en el valor del potencial químico en una solución comparado con el potencial del agua pura.

Prácticamente todas las sustancias que se comportan como inhibidores de hidratos de gas, no entran a las cavidades de los hidratos porque el diámetro molecular de las moléculas del inhibidor son mas grandes que los diámetros de las cavidades. La correlación que describe la condición de equilibrio de fase en un sistema gas-agua-inhibidor-hidrato, desarrollada en el Tema II.6, permite llevar a cabo el cálculo de las condiciones de formación de hidratos para soluciones con inhibidores.

La dependencia de la actividad del agua en una solución con cierta concentración de inhibidor, fue determinada mediante la variación en la presión de vapor del agua. La *Tabla 7-4* presenta los resultados del cálculo de los parámetros para cierto número de inhibidores.

*Tabla 7-4* Valores de los coeficientes de actividad para el agua en soluciones acuosas salinas (T = 25 ° C).

Electrolito	Concentración, peso %.					
	5	10	15	20	25	30
ZnCl	0.96	0.90	0.83	0.72	0.57	-
MgCl <sub>2</sub>	0.98	0.94	0.88	0.79	0.68	-
CaCl <sub>2</sub>	0.98	0.95	0.90	0.83	0.75	0.64
NaCl	0.97	0.94	0.90	0.84	0.78	-
NH <sub>4</sub> Cl	0.97	0.94	0.90	0.85	0.82	-
KCl	0.99	0.95	0.93	0.89	-	-

Para una solución conformada por "agentes inhibidores" en agua, tanto el potencial químico de las moléculas de agua como la temperatura de formación de hidratos, disminuyen proporcionalmente. El grado de variación en el potencial químico del agua en una solución, se expresa por el coeficiente de actividad *a*, el cual depende de la concentración C del agente soluble en agua. La ecuación que muestra la dependencia de actividad de solubilidad de la solución "agente inhibidora" en agua; en la cual un sistema hidrocarburos- hidratos-solución inhibidora existen en equilibrio a condiciones de presión P y temperatura T específicas, es:

$$a = \exp \left[ \frac{1}{RT} (AT \ln T + BT + C) - \sum_{i=1}^2 \nu_i \ln \left( 1 + \sum_{j=1}^r C_{ij} f_j A_{Oj} \right) \right] \dots\dots\dots 7.34$$

$$A_{Oj} = \exp \left[ - \frac{V_j}{RT} (P - P_H) \right] \dots\dots\dots 7.35$$

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

- R = constante universal de los gases;
- $v_i, a, A, B, C$  = constantes para un hidrato con una estructura específica, (ver *Tabla 7-5*);
- T = temperatura absoluta, K;
- $f_{ij}$  = volatilidad del j-ésimo componente en una mezcla de gas ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), Mpa;
- $C_{ij}$  = constante de Langmuir para el j-ésimo componente del gas formador de hidratos de la mezcla en las cavidades tipo i ( $i = 1, 2$ ), *Tabla 2-2*;
- a = coeficiente de actividad de la solución en agua.

*Tabla 7-5 Valores para los parámetros de la ecuación 7.34*

Tipo de Hidrato	Parámetros					
	A	B	C	a	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
I	3.807	22.254	445.055	0.0561	0.0435	0.1304
II	4.315	25.297	542.262	0.0683	0.1176	0.0588

Para determinar la concentración de un inhibidor, el cual conduce a la prevención de formación de hidratos en las líneas de producción, la *ecuación 2.14* debe resolverse con respecto a *a*; así como para determinar la concentración de un inhibidor dependiendo de la actividad del agua en una solución (*Tabla 7-4*). La dependencia de la actividad del agua *a* en la concentración electrolítica a *C > 30%* en peso, puede determinarse mediante los cálculos obtenidos con la correlación:

$$C = \frac{1 - a}{1 + A_a + Ba^2} \dots\dots\dots 7.36$$

Los valores de las constantes A y B, se muestran en la *Tabla 7-6*, para determinado número de inhibidores<sup>21</sup>.

*Tabla 7-6 Valores de las constantes A y B para la ecuación 7.36 para determinados inhibidores de hidratos.*

Coeficiente	Inhibidores					
	ZnCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	KCl
A	2.84	1.95	2.55	1.34	1.35	0.21
B	3.18	2.57	3.13	1.86	1.89	0.33

La actividad del agua *a*, en una solución inhibidora, se determina por la composición, presión y temperatura. Los estudios llevados a cabo por Bukhgalter (1987)<sup>82</sup>, para determinar el equilibrio de los hidrocarburos líquidos en una solución de metanol, indican que el contenido de metanol es menor al 70% en peso del agua; la solubilidad de los hidrocarburos puede obtenerse mediante la *ecuación 2.14*, y la actividad del agua *a* depende de la concentración de la solución "agente" C, como se muestra a continuación:

$$C = \frac{0.4762a^2 + 0.5238a}{0.208a^2 + 0.229a + 0.5625} \dots\dots\dots 7.37$$

## 7.4 DESHIDRATACIÓN<sup>1,65</sup>.

Una de las soluciones para prevenir la formación de hidratos es la deshidratación del gas hasta un punto de rocío lo suficientemente bajo. Por lo regular, los métodos de deshidratación incluyen:

- Absorción utilizando algún líquido desecante;
- Deshidratación por adsorción, utilizando sólidos desecantes;
- Simultáneamente a la deshidratación, provocar expansión gas-líquido.

En el área en donde se encuentra el pozo, se pueden aplicar dos técnicas:

- a) Calentamiento por corriente de gas para desbloquear, manteniendo las líneas de flujo y equipo a temperaturas por encima de la de formación de hidratos.
- b) En casos en donde el agua en su fase líquida se presente y las líneas de flujo y el equipo no puedan soportar o no se puedan mantener temperaturas por encima de la temperatura de formación de hidratos, se inyectan aditivos que abaten la formación de hidratos, disminuyendo la temperatura del sistema.

El proceso que demuestra verdadera eficiencia en la prevención de hidratos, consiste en deshidratar el gas, antes de transportarlo o procesarlo. Normalmente, la deshidratación no es total: basta aplicar la "teoría del contenido de agua en gas", disminuyendo la formación de hidratos de gas a un ritmo compatible con el de la operación. De esta manera se atacan las posibilidades de obstrucciones provenientes de los tapones de hidratos, así como sus consecuencias en la industria y procesamiento del gas natural.

La teoría del contenido de vapor de agua en gas natural puede reducirse por simples métodos de deshidratación, o por una combinación de métodos básicos, tales como:

1. compresión seguida de enfriamiento
2. enfriamiento
3. adsorción — con desecantes sólido
4. absorción — con deshidratantes líquidos

Los métodos de deshidratación son utilizados para disminuir la tendencia de vaporización del agua, o aumentar la fuerza causadora de la condensación del vapor de agua contenida en el gas. La deshidratación del gas natural con soluciones higroscópicas\*, como glicol-agua, utiliza una serie de procesos industriales; de estos los más frecuentes son el contacto glicol-gas en la columna vertical, o el contacto directo del glicol en el flujo de gas de entrada (inyección de glicol)<sup>1</sup>.

### 7.4.1 ABSORCIÓN<sup>1,82</sup>.

El mecanismo de deshidratación con líquidos absorbentes constituye una de las aplicaciones más simples del fenómeno de "absorción".

En el caso de deshidratación por absorción, es removido solo un componente, hecho que simplifica de sobremanera la teoría y el cálculo de absorción. Si se admite tanto a la fase gaseosa como al líquido en

---

\* Solución higroscópica: Sustancia ávida al agua y sobre la cual se condensa fácilmente el vapor de agua.

## PREVENCIÓN-INIBICIÓN

equilibrio, la fracción del agua en el gas estará en función de la fracción del agua en fase líquida; sin embargo, tal "equilibrio" jamás es alcanzado. Se recomienda utilizar medios y datos experimentales para revisar la cantidad de "agua libre" al ser absorbida, llevadas en constantes especificaciones establecidas para el gas deshidratado.

Tanto la proporción de absorción como la de adsorción, dependen, entre otros factores, de la superficie en contacto presente entre el gas y el absorbente.

La mas fuerte resistencia de absorción se localiza en la "interfase" y "superficie de contacto" gas-líquido. Existe ahí la llamada "doble película", la cual ocurre en esa interfase a mayor concentración de agua.

Durante la deshidratación, la película de líquido ofrece menor resistencia que la película del gas, por ser el agua mas soluble en líquido deshidratante y por no aumentar la concentración de agua en esa superficie. La película de gas es, por lo tanto, el principal responsable para la eficiencia del fenómeno de absorción.

La presión de vapor del agua en soluciones higroscópicas, varia con la concentración y temperatura de las soluciones, y varia también con la presión total del sistema durante las condiciones de contacto\*. La presión de vapor del agua en las soluciones decrece con el abatimiento de la temperatura y con el aumento de la concentración del deshidratante. Es mas recomendable aprovechar el equilibrio de la presión de vapor de una solución higroscópica en términos de "equilibrio del punto de hidrato", que en términos de la "presión parcial del vapor de agua presente en el gas". De la misma forma es preferible usar, en la mayoría de las ocasiones, el "punto de hidrato" en vez de la "teoría de vapor de agua contenida en el gas".

Así mismo, el grado de deshidratación de un sistema se puede expresar en términos del "punto de hidrato final del gas deshidratado", o también por la "depresión en el punto de hidrato"; definida como: *"diferencia entre la temperatura inicial del gas formador de hidratos, al formar estos, y la temperatura del gas deshidratado."*

La cantidad de agua a ser removida del gas estará en función de las condiciones de operación, transporte, procesamiento o especificaciones de gas exigidas por el mercado. La primera condición será la "teoría de agua contenida en gas" en las condiciones iniciales. En seguida, será este relacionado con las condiciones finales exigidas. Normalmente, el mercado recibe el gas industrial con especificaciones generales de agua que varían entre 5 y 7 lb/MMpies<sup>3</sup> estándar. A esa cantidad de agua corresponderá un "punto de hidrato" para las condiciones finales del gas deshidratado.

Desde el punto de vista del procesamiento, la eficiencia de remoción de agua en un gas, o "depresión de su punto de hidrato", por la acción de un líquido deshidratante, dependerá principalmente de los siguientes factores:

- temperatura,
- contacto agua-gas,
- concentración de la solución higroscópica,
- porcentaje de circulación de la solución,
- características del deshidratante.

---

\*La disminución de la presión de vapor, el descenso del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición de una disolución respecto al disolvente puro son proporcionales a la concentración del soluto; es decir, del componente que está en menor proporción. Estas variaciones dependen del número de partículas disueltas.

### 7.4.1.1 Líquidos absorbentes<sup>1</sup>.

La deshidratación por absorción involucra el uso de líquidos desecantes para remover el vapor de agua del gas. Muchos líquidos poseen la habilidad de absorber el agua del gas; los requisitos más importantes para un absorbente líquido son:

- a) alta afinidad por el agua,
- b) bajo costo,
- c) no corrosivos,
- d) estabilidad química,
- e) fácil regeneración,
- f) viscosidad moderada,
- g) baja presión de vapor,
- h) baja solubilidad con los hidrocarburos,
- i) baja tendencia a la formación de espuma,
- j) mantener en alta concentración su capacidad absorbente,
- k) no tóxico,
- l) no ocasionar problemas operacionales cuando se usen altas concentraciones,
- m) que no interactúe con los hidrocarburos de gas y no se contamine por gases ácidos.

El agua y el glicol presentan completa solubilidad mutua durante la fase líquida. La elevada afinidad de los glicoles por el agua puede ser atribuida a los enlaces hidrógeno-oxígeno que se realizan entre los radicales hidroxilo y el agua.

Los componentes orgánicos que mejor satisfacen las condiciones anteriormente enumeradas son los glicoles: etileno, di-etileno y trietilén-glicol. En la siguiente *tabla* se dan a conocer las principales propiedades físicas de los glicoles puros:

PROPIEDADES	UNIDADES	Etilén-glicol (EG)	Di-etilén-glicol (DEG)	Tri-etilén-glicol (TEG)
Peso molecular	Mol-g	62.7	106.12	150.18
Densidad	20°/20°C	1.1115	1.1184	1.1255
Punto de ebullición	°C/atm	197.5	245.5	288
Punto de ebullición	°F/atm	387	473	533
Presión de vapor a 20°C	Mm Hg	0.05	0.01	0.01
Punto de congelamiento	°C	-13	-7.8	-4.3
Punto de congelamiento	°F	8	17	19
Viscosidad a 20°C	Cps	20.9	32.4	49
Peso específico a 20°C	Lb/gal	9.28	9.31	9.36
Peso específico a 77°F	Lb/pie <sup>3</sup>	69.26	69.45	69.83

Tabla 7-7 Propiedades físicas y químicas de los glicoles, Sivalls, 1976<sup>68</sup>.

## PREVENCIÓN-INHIBICIÓN

Los glicoles, particularmente el etilen glicol (EG), dietilen glicol (DEG), trietilen glicol (TEG), y tetraetilén glicol (T<sub>4</sub>EG), satisfacen los criterios anteriores en diferente grado. Se prefieren los glicoles porque ofrecen un punto de rocío mayor al abatimiento de presión, los procesos con los que son manejados son seguros, se requiere un capital inicial bajo y los costos de operación son mínimos. Para una planta de 10 MMpies<sup>3</sup>/día, los sólidos desecantes tendrán un costo alrededor del 53% mayor que para una planta de TEG, y para una planta de 50 MMpies<sup>3</sup>/día, este tendrá un costo arriba del 33% en comparación con el TEG (Guenther, 1979)<sup>23</sup>. Es posible encontrar otro tipo de glicoles siempre y cuando cumplan con las especificaciones para ser aprobados en procesos de deshidratación (GPSA, 1981)<sup>22</sup>.

El equipo es automático, de simple operación y mantenimiento; además, la operación en las plantas es continua. Los glicoles pueden ser usados en presencia de materiales que pueden ensuciar a los sólidos desecantes, y se pueden reciclar. Los glicoles pueden ser usados para gases amargos, pero la absorción de gas ácido hace necesario tomar ciertas precauciones.

De todos los glicoles, el más usado en las plantas deshidratadoras es el TEG, por su baja variación en propiedades termodinámicas y un punto de rocío adecuado. El TEG se ha usado satisfactoriamente para la deshidratación del gas tanto dulce como amargo, manejando temperaturas de rocío en rangos de 277 a 333 °K, y para condiciones operativas en rangos de 3.6 a 362 Gpa y de 277 a 344 °K (Ikoku, 1984)<sup>27</sup>.

El límite superior de la temperatura de contacto en la columna absorbidora está indicado por la tolerancia en la pérdida por vaporización del líquido utilizado. Para fines prácticos, se puede admitir la inconveniencia de utilizar temperaturas por encima de 311 a 322 °K.

Varios factores contribuyen para una determinación más precisa de esta temperatura de contacto:

- temperatura de entrada del glicol;
- temperatura de entrada del flujo de gas;
- calor de absorción, etc.

El límite inferior sufre la influencia del efecto ejercido sobre la viscosidad de la solución proveniente del enfriamiento por contacto. La experiencia ha demostrado que la viscosidad del glicol aumenta el doble cuando se enfría de 316 a 300 °K, y se triplica a los 280 °K. El TEG puro tiene su punto de congelamiento a los 266 °K, mientras que una solución al 95% TEG-agua, se congela a los 258 °K.

Cualquier sistema de absorción del agua llevará en consideración, principalmente:

- ⇒ filtrado de gas a tratar y cantidad de solución a ser circulada,
- ⇒ en función del agua que deberá ser removida del gas; o bien
- ⇒ en función de la depresión deseada en el "punto de hidrato" del gas tratado.

Depresiones en el orden de 283 a 289 °K, en el punto de hidrato, se obtienen mediante soluciones de DEG en concentraciones del 90% en peso, con una temperatura de regeneración alrededor de 439 °K. El TEG presenta mayor poder de depresión en el punto de hidrato, alcanzando 294 °K a elevadas concentraciones (98% de glicol, por ejemplo).

La temperatura de regeneración del glicol, factor de importancia directa en la concentración del glicol regenerado, está muchas veces limitada por la temperatura de descomposición del glicol teórica. A temperaturas de regeneración se han alcanzado 450 °K.

La deshidratación del gas natural con glicol en sistemas de absorción depende, fundamentalmente de:

- ⇒ la capacidad del contacto,

- ⇒ capacidad de regeneración del glicol y,
- ⇒ concentración del glicol en proporción a la circulación del gas.

El uso de tri-etilenglicol en el sistema de deshidratación acarrea una serie de ventajas:

- a) Menos pérdidas de glicol durante la regeneración, gracias a su baja presión de vapor.
- b) En soluciones de glicol concentradas, el TEG presenta mejor capacidad higroscópica que el DEG.
- c) Menor pérdida al contacto con el gas, también a causa de su moderada presión de vapor.
- d) Ventajas en la regeneración a altas temperaturas, gracias a su elevada temperatura de descomposición.

Cuando se utilizan glicoles más leves, como el EG y el DEG, no se puede elevar la temperatura de contacto; siendo una limitante para su uso. El EG y el DEG proporcionan ventajas también en el costo, siendo éste inferior al del TEG alrededor de un 25%.

La viscosidad del DEG es mas baja en comparación con la del TEG, permite una mejor circulación, así como una mejor dispersión; favoreciendo el contacto y aumentando la eficiencia de absorción.

La principal desventaja de los glicoles leves es la alta presión de vapor, la cual provoca mayores pérdidas, no solo en el regenerador, también en el flujo de gas.

#### 7.4.1.2 Planta deshidratadora de Gas a base de glicol<sup>65</sup>.

La deshidratación del gas natural por medio de glicol, se realiza mediante el contacto del gas con glicol concentrado (normalmente tri-etilenglicol con menos del 1 % de agua). El vapor de agua contenido en el gas es absorbido por el glicol, diluyéndose este. El glicol diluido fluye a un "reboiler", en donde es regenerado a su concentración original.

La *Figura 7-21* muestra una unidad típica de deshidratación de gas a base de glicol, con cuatro charolas perforadas, un rectificador interior integral y bombas accionadas por el mismo glicol. El gas húmedo entra a la sección rectificadora a través de la boquilla de entrada de gas. En esta sección el líquido libre se separa del gas y se expulsa por medio de la válvula de control de nivel. El gas fluye hacia arriba a través del extractor de niebla, hacia la sección de contacto de la vasija. El flujo hacia arriba del gas en las charolas provoca un íntimo contacto con el glicol en cada charola. El glicol absorbe el vapor de agua contenido en el gas, y el gas así secado sigue hacia arriba pasando por el extractor de niebla en la parte superior, luego a través del cambiador de calor gas-glicol, para descargarse por la boquilla de salida del gas seco.

El glicol diluido fluye del absorbedor a los filtros de alta presión y al extremo de potencia de las bombas accionadas con glicol. La bomba utiliza la energía contenida por el glicol a alta presión, aumentada aproximadamente en 10% del volumen bombeado por el gas de alta presión. El glicol diluido, una vez reducida su presión en la bomba, pasa a precalentarse en el cambiador de calor (glicol diluido – glicol concentrado), y de ahí a la boquilla de entrada en la columna de destilación en el "reboiler". Conforme el glicol fluye a través del reboiler, el agua absorbida del gas se vaporiza, pasa a la columna de destilación y se ventea a la atmósfera.

El glicol regenerado fluye de la sección de calentamiento a la de almacenamiento. De la sección de almacenamiento pasa al cambiador de calor glicol diluido – glicol regenerado, en donde es enfriado por el glicol diluido.

## PREVENCIÓN-INIBICIÓN

Pasando por el filtro, sigue a la sección de la bomba de glicol; de ahí es bombeado al cambiador de calor gas-glicol, en donde recibe un enfriamiento adicional por el gas seco proveniente del absorbedor. El glicol reconcentrado y frío entra por la charola superior en la sección de contacto del absorbedor, completándose así el ciclo<sup>1</sup>.

En la actualidad, el deshidratador de glicol consiste de:

- ⇒ Un absorbedor (o contactor), sirve para contactar el gas con glicol trietilén-glicol de alta concentración.
- ⇒ Tanque flash o separador, en donde son separados el gas y líquidos con glicol.
- ⇒ El agotador es donde se extrae la humedad que el glicol absorbe del gas en el contactor.
- ⇒ Tanque atmosférico, el cual proporciona almacenamiento para el glicol, intercambiadores de glicol.
- ⇒ Filtros para mantener el glicol limpio y libre de hidrocarburos y sedimento.

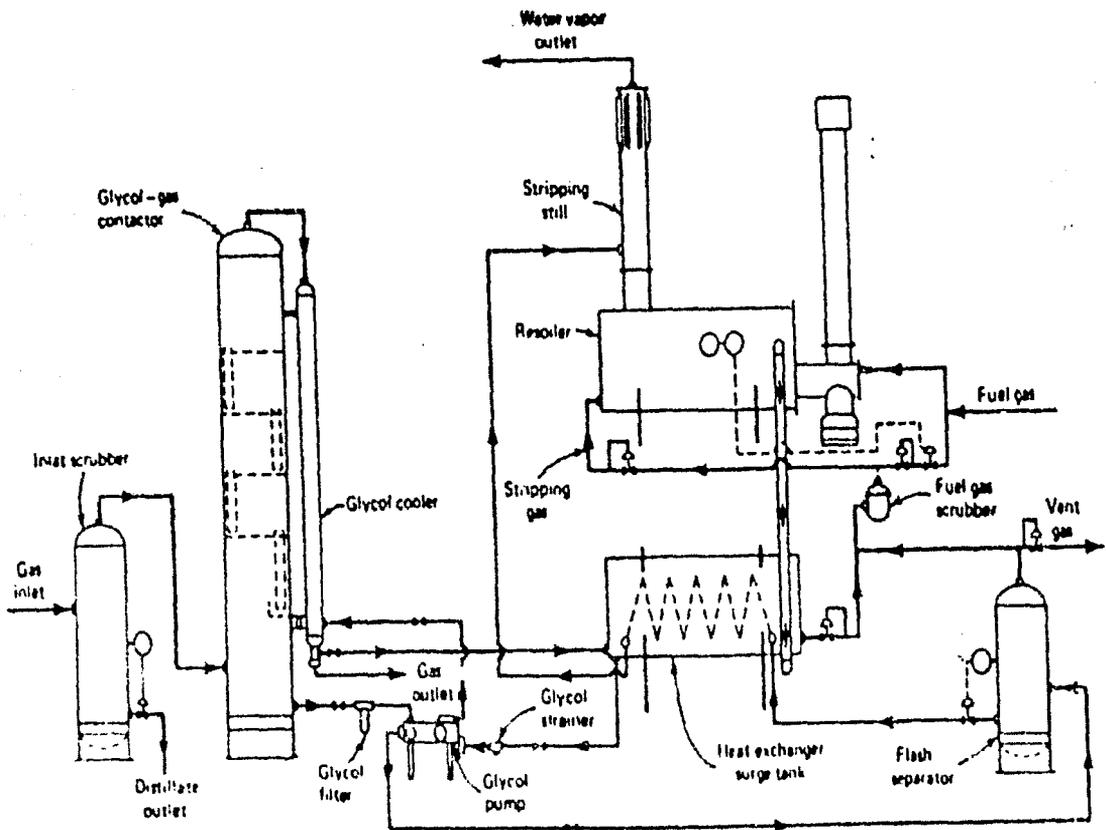


Figura 7-21 Diagrama típico de una planta deshidratadora a base de glicol (courtesy of C. R. Sivalls and the University of Oklahoma.)<sup>65</sup>

### Porcentaje de circulación<sup>1,29</sup>.

La circulación y la temperatura de regeneración del glicol son factores que influyen en la eficiencia de deshidratación y merecen ser considerados en cualquier caso.

Porcentajes excesivos de circulación de glicol implican mayor consumo de energía para las bombas, así como mayor consumo de deshidratante. Por otro lado, elevadas concentraciones de glicol con porcentajes menores de circulación, causan aumento en la pérdida de glicol; no sólo durante la regeneración, también en el flujo de gas, estimulando la más rápida descomposición de este líquido. El porcentaje de circulación y la concentración de glicol en la solución higroscópica deben determinarse racionalmente, a fin de atender las condiciones operacionales adecuadas. Son frecuentes en la industria concentraciones que varían entre un 60 y 90% en peso, con eficiente índice de absorción de agua. Concentraciones superiores al 90% de glicol en peso exigen para mejor regeneración, elevadas temperaturas, acompañadas de pérdidas excesivas de glicol.

Cuando se utiliza el EG, se verifican grandes pérdidas en la regeneración con 411 °K, por lo tanto, no se recomiendan índices superiores al 75% para ese glicol.

En la práctica se recomienda que los porcentajes de circulación de glicol, deban ser ajustados en función de los resultados obtenidos por los análisis del "punto de hidrato" del gas deshidratado. En caso de que esté por debajo de las especificaciones, el porcentaje de circulación deberá incrementarse poco a poco y ajustarse convenientemente, en base a los análisis del gas. Si ocurre lo inverso, se dice la necesidad de bajar más el "punto de hidrato" del gas, en tanto se debe primeramente intensificar la regeneración, además de elevar el porcentaje de circulación.

La media de 25 cm<sup>3</sup> de solución por gramo de agua ha mostrado una capacidad de depresión, en el "punto de hidrato", en un orden del 283 °K, que satisface al tratamiento del gas natural<sup>1</sup>.

### 7.4.2 ADSORCIÓN.

El mecanismo exacto de adsorción ofrece dificultades para una definición precisa. Al respecto del asunto existen numerosas teorías explicando la existencia de fuerzas en la superficie de los desecantes sólidos, que retienen al agua en estado líquido y reducen, por otro lado, su presión de vapor. Ese esfuerzo de retención no ocurre solamente en la superficie externa de los desecantes sólidos, también se manifiesta en los intersticios de los poros<sup>1</sup>.

#### Desecantes:

Los desecantes tipo gel presentan alta capacidad de adsorción al agua, pero con un elevado costo en relación a la bauxita. La capacidad de adsorción de los desecantes varía en las siguientes proporciones:

Desecantes	lb agua/100 lb desecante
Bauxita activada -	3 a 6
Alumina activada -	3 a 6
Tipo gel -	5 a 7

### 7.4.3 COMPRESIÓN.

Puede comprenderse fácilmente el efecto de "compresión" por medio de la "teoría del vapor de agua contenida en el gas", observando en las ecuaciones que definen a ésta que, cuando un gas se comprime (manteniendo su temperatura), una cierta cantidad de vapor de agua se condensa. Por ejemplo, un gas natural a 300 °K y 6.9 Mpa se comprime a 2.1 Mpa y es nuevamente enfriado a 300 °K; verificamos que cerca del 60% del vapor de agua original se condensa, transformándose en "agua libre".

Este mismo efecto es considerado por la ley de Raoult, de donde se obtiene la expresión:

$$P_y = p_x \dots\dots\dots 7.38$$

en donde:

- P = presión total del sistema;
- Y = fracción molar del vapor de agua contenida en el gas;
- X = fracción molar del agua en fase líquida;
- p = presión de vapor del agua a la temperatura del sistema.

La presión de vapor p del agua será constante a una temperatura T del sistema, en tanto x permanece igual a 1 como valor práctico (despreciando el condensado de gas). El segundo miembro de la ecuación,  $p_x$ , será por lo tanto constante. Consecuentemente, si p aumenta, y (la fracción molar del vapor de agua contenida en el gas) disminuye.

El uso limitado de la compresión en la deshidratación se debe al elevado costo de compresión necesario para una eficiente deshidratación, así como al elevado costo del enfriamiento impuesto por el calor latente, en proporción con la condensación del agua<sup>1</sup>.

#### 7.4.4 ENFRIAMIENTO.

La reducción del vapor de agua contenida en el gas, por el mismo principio ya demostrado para la presión, ocurre con la temperatura.

Existen varios métodos de enfriamientos empleados en la industria del gas:

- ⇒ Enfriamiento al aire por medio de serpentinas.
- ⇒ Enfriamiento al agua.
- ⇒ El método mas eficiente y de mas alto costo, la "refrigeración", en la cual se utilizan líquidos refrigerantes como propano, etc.

El proceso de deshidratación por enfriamiento es particularmente interesante cuando se asocia al tratamiento del gas con deshidratantes líquidos. Normalmente, el enfriamiento efectuado por intercambio de calor viene acompañado por una caída de presión en el flujo de gas. Este fenómeno permite que, tanto el vapor de agua contenido en el gas, como los hidrocarburos pesados condensados, se separen del flujo de gas. Es frecuente también el uso de inhibidores, que evitarán posibles obstrucciones al sistema<sup>1</sup>.

El esquema de la *Figura 7-22*, aunque simple, proporciona una idea de la "deshidratación por enfriamiento". La batería de separación permite la alternancia de "operación" y "regeneración" en cada separador. El separador en servicio se va obstruyendo poco a poco de hidratos, al mismo tiempo que el nivel de condensado va gradualmente aumentando. El otro separador, en ese momento, estará regenerando por calentamiento con el paso de vapor, que lo colocará nuevamente en condiciones de trabajo. El gas, saliendo del separador de baja temperatura, enfriará al gas de entrada y será enviado en seguida al sistema distribuidor (manifold) de gas seco<sup>14</sup>.

##### 7.4.4.1 DEPRESIÓN EN EL PUNTO DE HIDRATO<sup>29</sup>.

Como apoyo a una serie de determinaciones experimentales, Hammerschmidt<sup>25</sup> sugirió asignar un modelo matemático para el cálculo de "depresión en el punto de hidrato", fórmula basada en el fenómeno ocasionado al añadir un soluto por debajo del punto de congelamiento del solvente:

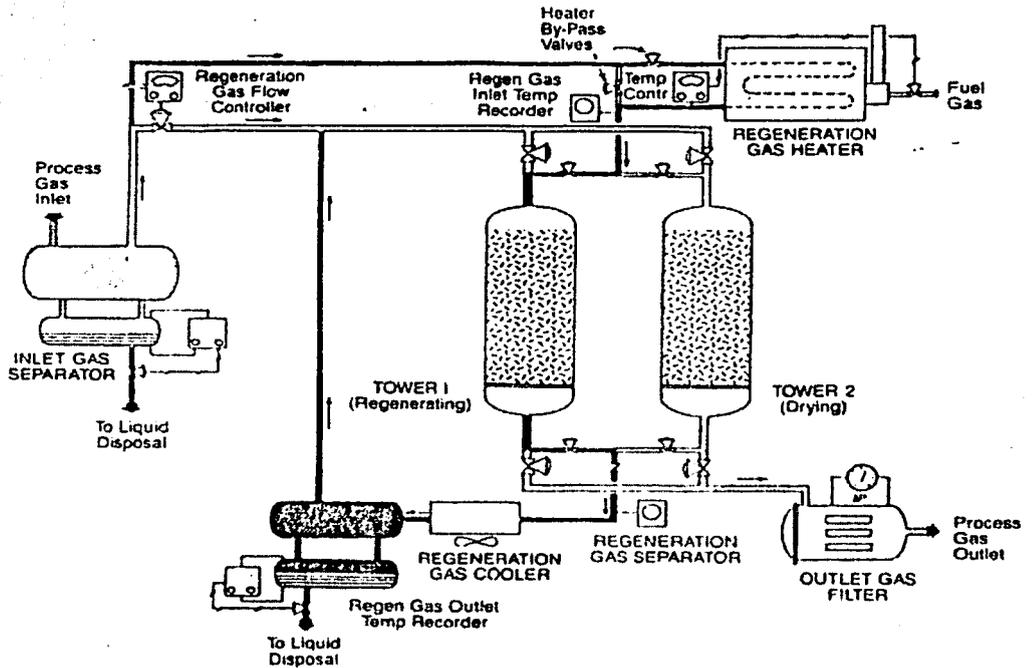


Figura 7.22 Diagrama de una planta de deshidratación de dos columnas [Cortesía de series Campbell]<sup>65</sup>.

$$d = \frac{2335c}{100M - Mc} \dots\dots\dots 7.39$$

en donde:

- d = depresión en el punto de hidrato de gas natural, °F;
- c = concentración del deshidratante en la solución final rica en agua, % peso;
- M = masa molecular del deshidratante, mole-gramo.

La constante 2335 es un factor experimental que ha sido utilizado indistintamente para la mayoría de los anticongelantes, como metanol, etanol, amoníaco y glicoles<sup>29</sup>.

Otros autores emplean factores diferentes para los diversos deshidratantes, determinados experimentalmente: Etilén glicol, 2200; Dietilén glicol, 4367.

Las Figuras 7-23 y 7-24, curvas desarrolladas por Hammerschmidt<sup>25</sup>, muestran las condiciones de depresión al formarse los hidratos, en función de la concentración de dietilenglicol y el trietilenglicol (peso) en solución acuosa<sup>1</sup>.

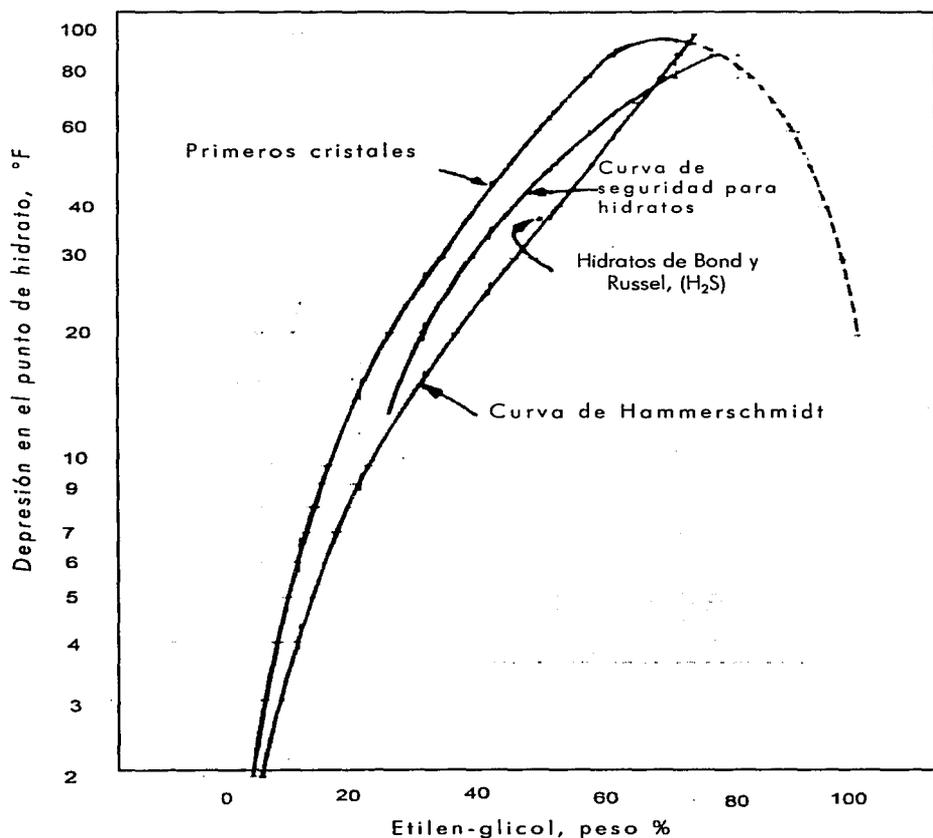


Figura 7-23 Comparación entre el punto de depresión de congelamiento del agua y el punto de depresión de los hidratos de gas con una mezcla de etilén-glicol-agua<sup>1</sup>.

## 7.5 INHIBICIÓN COMPLEJA DE HIDRATOS Y PROCESOS DE CORROSIÓN<sup>82,60</sup>.

Existen dos tipos de procesos de corrosión durante la operación del pozo: Corrosión de equipos metálicos y corrosión de cemento y rocas en la zona de estratos coadyuvantes al fondo del pozo.

La corrosión de metales se incrementa severamente con la presencia de gases ácidos y de gases oxigenados mineralizados.

Es de conocerse que en operaciones de yacimientos del norte, durante la inyección de metanol en la zona del estrato del fondo del pozo para prevenir la formación de hidratos, la roca cementante es destruida y el proceso de transporte de arena desde el fondo se intensifica. El cemento en base lutita en un estrato colector se deshidrata cuando es inyectado metanol cerca del fondo del pozo y, consecuentemente, el cemento se comprime, formando grietas entre los agregados de lutitas y espacios entre el cemento y granos de roca. Esas grietas y espacios entre el cemento y granos, se rellenan de películas de agua durante la afluencia de la mezcla hacia el estrato, el cual ejerce un efecto de acuñado (apriete).

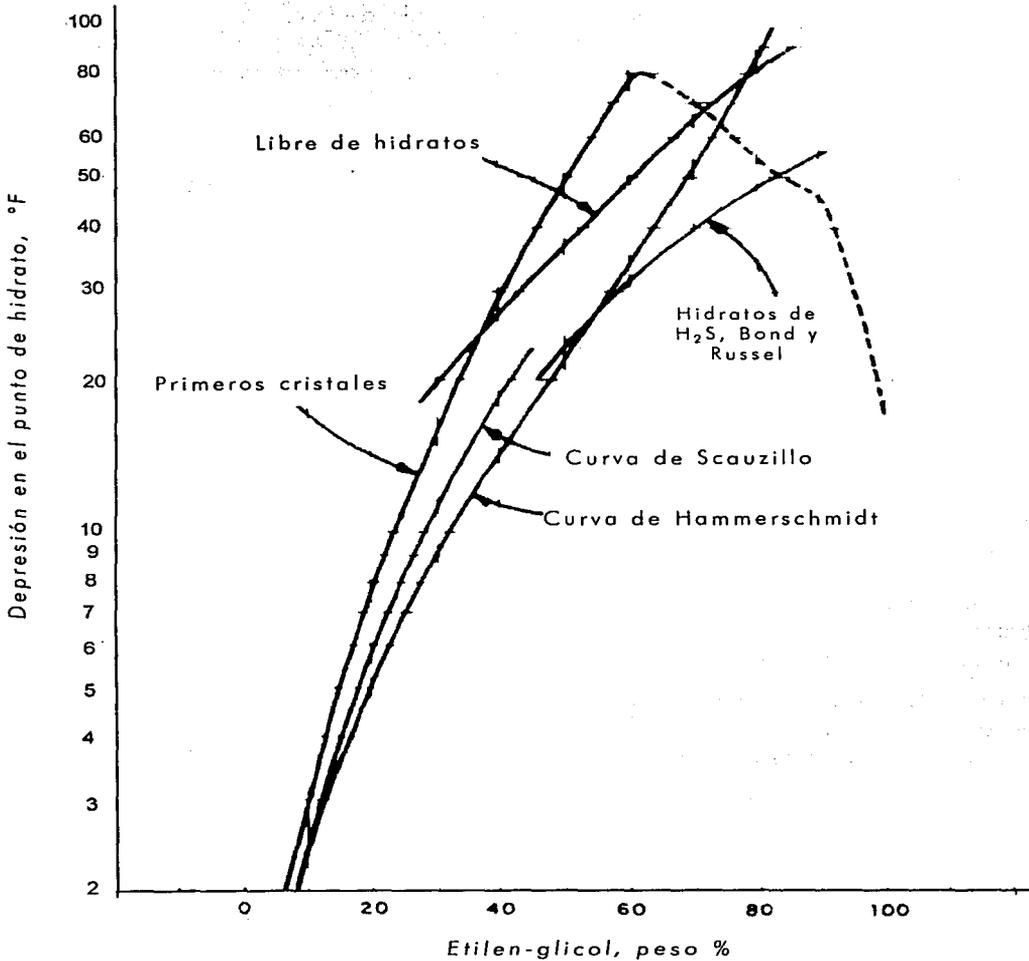


Figura 7-24 Comparación entre el punto de depresión de congelamiento del agua y el punto de depresión de hidratos de gas con una mezcla de dietilén-glicol-agua<sup>1</sup>

Como resultado, las fuerzas de agregación se debilitan y la superficie de la película de agua crece. Esto promueve una dislocación de agregados estructurales y una pérdida significativa de fuerzas mecánicas en un colector. La tensión (coherencia) de la roca puede disminuir durante cierto tiempo.

La mezcla de gas que se infiltra en forma de vapor, es transformada en líquido en la zona del fondo del pozo en presencia de metanol durante su operación; ya que el alcohol metílico disminuye las condiciones de temperatura y presión de vaporización del agua. El contenido de sal de una mezcla condensada es mucho más bajo que la mineralización del agua en la roca. El contacto con esta agua pura provoca disminución en el número de cationes consumidos por el cementante en base lutita; éste, a su vez, disminuye la tensión de un colector.

## PREVENCIÓN-INIBICIÓN

Los procesos de solidificación del cementante son afines al regado de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.; así como a la formación de óxidos de hidratos:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , etc. Se destacan tres periodos en el proceso de solidificación del cementante:

- a) solución,
- b) coloidización y dispersión,
- c) cristalización y solidificación.

El contacto del cementante con metanol concentrado provoca una deshidratación en la roca, con procesos de cristalización lentos. El mayor efecto de las acciones destructivas hechas hacia el cemento de la roca es el provocado por el alcohol metílico concentrado. Una muestra contenida en éste durante un mes a la presión de 0.1 Mpa, llega a ablandarse, perdiendo su fuerza, observando señales no destructivas externas. A presiones de 5.0 Mpa una muestra que contiene metanol pierde su fuerza completamente y se licua. Una mezcla de alcohol metílico, cloruro de calcio y agua, no ejerce acción destructiva en el cemento de la roca; al contrario, la tensión del cementante de la muestra que contiene la mezcla llega a ser mas alta que con el tratamiento de la otra solución inhibidora de hidratos.

La pérdida de fuerza mecánica del cementante de la roca, es posiblemente provocada al final del proceso de corrosión por ácidos; debido a que el metanol concentrado es ácido ( $\text{pH} \approx 5$ ). La destrucción del concreto o cemento de las rocas llega a ser evidente con un  $\text{pH} \leq 6.5$ . La acción destructiva del metanol incrementa bajo condiciones, desde la intensa disolución molecular del metanol en los depósitos de agua en forma de películas, con espesores de varias moléculas en la superficie de las partículas, en forma de gel. Entonces, una diseminación mecánica de las partículas microscópicas ocurre como resultado de una completa pérdida de fuerza mecánica de una roca saturada con metanol.

La destrucción de la roca y de su cementante, afectan también las propiedades aislantes del cementante circundante; el cual en ocasiones provoca la afluencia del agua. La filtración del agua al estrato retarda los procesos de cementación y destrucción de la roca.

La experiencia durante la operación en algunos campos indica que durante el desarrollo de la estación, la cantidad de lutita y agua sedimentadas incrementan progresivamente la cantidad de metanol suministrado en el fondo del pozo durante la operación. El transporte de lutita ha parado después de aparecer agua en los pozos productores (algunos metros cúbicos por día).

Una solución acuosa que contiene 10% de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y 20% de  $\text{CaCl}_2$ , puede recomendarse como un efectivo inhibidor de hidratos; ya que provoca disminución en la temperatura de formación de hidratos por debajo de los  $35^\circ\text{C}$ , comparado con una solución de metanol concentrada. La volatilidad del metanol en esta solución es aproximadamente 15 veces menor que en una solución de metanol concentrada. De esta forma, esta mezcla de electrolitos y no electrolitos no tiene un efecto de enfriamiento en la zona del fondo del pozo. Por otro lado, otro efecto de esta solución, es un insignificante decremento en la fuerza mecánica de la roca colectora y fortalecimiento del cemento de la roca.

El uso de metanol o de soluciones derivadas de éste, como inhibidores de hidratos durante la toma de pruebas y operación de los pozos a bajas temperaturas; por cada pequeña mineralización del agua (arriba de  $0.1 \text{ g/cm}^3$ ), puede promover la precipitación de carbonatos y sulfatos, debido al cambio en el pH. La concentración de iones de hidrógeno en una solución se determina por medio de la presencia del  $\text{CO}_2$  disuelto; las solubilidades del  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$  dependen del pH de la solución.

La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en metanol concentrado es aproximadamente de 11 a 12 veces mas alta que en agua. El contenido de  $\text{CO}_2$  en soluciones acuosas de metanol puede ser calculado utilizando la relación:

$$\log \frac{X_{CO_2}^0}{X_{CO_2}} = 1.07 X_w \dots\dots\dots 7.40$$

en donde:

- $X_{CO_2}$  fracción mol del  $CO_2$  en una solución acuosa de metanol;
- $X_{CO_2}^0$  fracción mol del  $CO_2$  en metanol puro a las mismas condiciones;
- $X_w$  fracción mol del agua en la solución.

Como resultado de la adición del metanol al agua, se origina un decremento en la presión del  $CO_2$  debido a su alta solubilidad en presencia de metanol y, consecuentemente, genera precipitaciones de  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$ . Para la prevenir la precipitación de sales es necesario añadir pequeñas cantidades HCl al metanol. Si el  $CaCl_2$  es componente de algún inhibidor de hidratos, entonces esta mezcla no puede ser inyectada al pozo sin la adición de un ácido; ya que con el incremento de pH del agua, la cantidad de  $CaCO_3$  precipitado, puede alcanzar varios gramos por litro debido al flujo adicional de iones de  $Ca^{++}$  (como  $CaCl_2$ ) y también al alto contenido de  $CO_2$  (arriba de  $3 \text{ mg/cm}^3$ ).

La precipitación de sales de metanol durante la inyección de éste al pozo, es el resultado de una reacción con el agua. Este proceso incrementa su intensidad cuando existe un alto porcentaje de agua salina. Esto puede prevenirse con la adición de un ácido al metanol. Es necesario considerar la presencia de grandes cantidades de agua salina durante la selección de algún método para la inhibición de hidratos durante el desarrollo del campo, cuando la recuperación del gas se acompaña por la presencia de un casquete de agua activo. La presencia de algún casquete de agua salina debe ser considerada, no solo por su acción inhibidora durante la inyección de metanol en el flujo de gas, sino también por la posible precipitación salina en un pozo.

La *Figura 7-25* presenta las curvas que indican la cantidad de sal precipitada a partir de una solución de metanol en el casquete de agua (g/kg de solución). La *Figura 7-26* muestra un tapón de sal sólida en el pozo después de la inyección de metanol.

## 7.6 CONDICIONES DE PRESIÓN-TEMPERATURA DURANTE LAS OPERACIONES DEL POZO.

Para la prevención de formación de hidratos y el mantenimiento de las condiciones de operación diseñadas, es necesario conocer las condiciones de equilibrio de formación de hidratos a partir de un gas de composición conocida; así como los cambios en los parámetros del flujo de gas en el pozo, en los sistemas de recolección del campo y pre-tratamiento en tuberías.

La dependencia de temperatura y presión en equilibrio se determina por uno de los métodos previamente descritos. Las condiciones de formación y acumulación de los hidratos en lo correspondiente a sistemas diseñados en la industria petrolera, existe a  $P_s > P_E$  o  $T_s < T_E$ , donde  $P_s$  y  $T_s$  corresponden a la presión de operación y a la temperatura del sistema;  $P_E$ ,  $T_E$  corresponden a la presión de equilibrio y temperatura de formación de hidratos para una composición específica.

Desde que ocurre la formación de hidratos en el pozo, durante un periodo crítico de paro de actividades y durante su operación, se permite considerar la definición de parámetros para ambos casos fácilmente declarados.

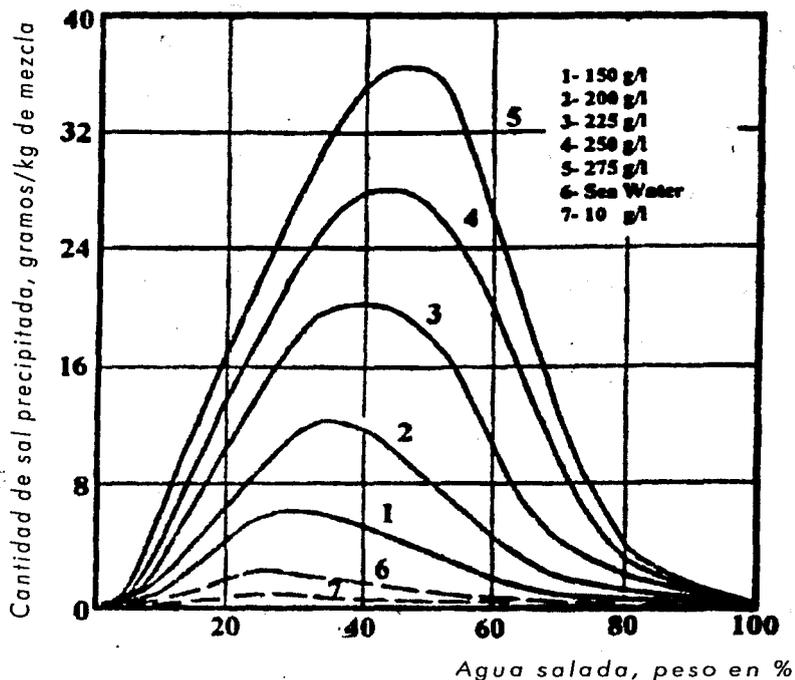


Figura 7-25 Dependencia de la cantidad de sal precipitada a partir de solución de agua salada en metanol<sup>82</sup>.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 7-26 Tapón sólido de sal en un pozo de gas y condensado, 4" de diámetro [campo Orenburg]<sup>82</sup>.

La presión de fondo, cuando se detienen actividades en el pozo productor de gas, se determina mediante la fórmula:

$$P_B = P_H \exp\left(\frac{0.03415 \rho L}{Z_C T_{Ave}}\right) \dots\dots\dots 7.41$$

O bien

$$P_B = P_H e^S \dots\dots\dots 7.42$$

en donde:

$$S = \frac{0.03415 \rho L}{Z_C T_{Ave}} \dots\dots\dots 7.43$$

Aquí:

- $P_H, P_B$  = presión en la cabeza del pozo y a la profundidad especificada, Mpa;
- $L$  = profundidad del pozo a la cual la presión se estima, m;
- $\rho$  = densidad relativa del gas;
- $Z_C$  = compresibilidad del gas a las condiciones de presión y temperatura promedio.

La temperatura promedio en el pozo equivale a:

$$T_{Ave} = (T_B - T_H) \ln(T_B / T_H) \dots\dots\dots 7.44$$

en donde:

$T_H, T_B$  = temperaturas en la cabeza y el fondo del pozo, °K.

La presión en el fondo del pozo se determina para cada medida realizada directamente con la presión del pozo, o calculada a partir de la presión medida en la cabeza del pozo:

$$P_B = \sqrt{P_H^2 e^{2S} + 1.377 \lambda \frac{Z_C^2 T_{Ave}^2}{d_{int}^2} (e^{2S} - 1) Q^2} \dots\dots\dots 7.45$$

en donde:

- $\lambda$  = coeficiente de resistencia hidráulica;
- $d_{int}$  = diámetro interno de la tubería fuente,  $10^{-2}$  m;
- $Q$  = gasto de gas a las condiciones estándar,  $1.157 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s.

$P_H, P_B$  = presión en la cabeza del pozo y a la profundidad especificada, Mpa;

El coeficiente de resistencia hidráulica  $\lambda$ , depende del régimen de flujo del gas y de la estructura de la superficie de las tuberías de los pozos, parámetros que se relacionan mediante la expresión:

$$\lambda = \frac{(P_B^2 - P_H^2 e^{2S}) d_{int}^2}{1.377 Q^2 Z_C^2 T_{Ave}^2 (e^{2S} - 1)} \dots\dots\dots 7.46$$

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

Aquí:

- $P_H, P_B$  = presión en la cabeza del pozo y a la profundidad especificada, Mpa;
- $T_{AVE}$  = temperatura promedio en el pozo, °K;
- $Z_C$  = compresibilidad del gas a las condiciones de presión y temperatura promedio;
- $\lambda$  = coeficiente de resistencia hidráulica;
- $d_{int}$  = diámetro interno de la tubería fuente,  $10^{-2}$  m;
- $Q$  = gasto de gas a las condiciones estándar,  $1.157 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s.

Para un cálculo preciso, el coeficiente real se determina en la práctica por las mediciones realizadas durante la operación del pozo; y para un dato práctico, se utiliza el conocido "Diagrama de Moody".

A elevados gradientes de temperatura a lo largo del agujero del pozo y cuando se requiere gran exactitud en los cálculos, se recomienda la siguiente fórmula para determinar la presión en el fondo del pozo:

$$P_B = P_H \left( \frac{T_B}{T_H} \right)^{2.5} + 1.377 \lambda \frac{Z_C^2 T_H^2 Q^2}{d_{int}^2} \left[ \left( \frac{T_B}{T_H} \right)^2 - \left( \frac{T_B}{T_H} \right)^{2.5} \right] \dots\dots\dots 7.47$$

en donde:

- $P_H, P_B$  = presión en la cabeza del pozo y a la profundidad especificada, Mpa;
- $T_{AVE}$  = temperatura promedio en el pozo, °K;
- $Z_C$  = compresibilidad del gas a las condiciones de presión y temperatura promedio;
- $\lambda$  = coeficiente de resistencia hidráulica;
- $d_{int}$  = diámetro interno de la tubería fuente,  $10^{-2}$  m;
- $Q$  = gasto de gas a las condiciones estándar,  $1.157 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s.

Al determinar la presión, debe considerarse la presencia de líquido en el pozo.

Un cambio en la temperatura del gas a lo largo del agujero del pozo, se puede determinar por.

- ⇒ la temperatura del estrato inicial,  $T_{Li}$
- ⇒ las características de producción del estrato (gasto de flujo) y la magnitud del gasto en operación del pozo,  $Q$ , kg/s;
- ⇒ la estructura del pozo y la conductividad térmica de estos pozos;
- ⇒ gradiente geotérmico de la roca,  $\Gamma$ , K/m;
- ⇒ la capacidad calorífica del gas y el coeficiente de enfriamiento (caída de temperatura por unidad de presión) Joule-Thomson,  $D_i$ .

Para determinar la variación de temperatura del gas, a lo largo del agujero del pozo, se debe tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Transición de fases del agua y del gas en el pozo, y en la roca que se encuentra alrededor de éste;
- formación de hidratos en la corriente de gas;
- el hielo que se encuentra en zonas con climas extremadamente fríos;

- descomposición de hidratos de gas en estratos de hidratos saturados y;
- condensación o evaporación de los hidratos.

La temperatura en pozos cuya operación ha cesado, se cambia gradualmente; después de cierto tiempo, ésta se estabiliza aproximándola a la temperatura natural de la roca. Para cálculos prácticos, la variación de la temperatura con respecto a la profundidad del pozo, después de su estabilización, pueden determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$T_L = T_S - \Gamma(L - l) \dots\dots\dots 7.49$$

en donde:

- $T_L$  = temperatura a la profundidad  $L$ , °C;
- $T_S$  = temperatura del estrato (capa) en cuestión, °C;
- $\Gamma$  = gradiente geotérmico promedio, °C/m.

$$\Gamma = (T_S - T_0)/(L - l_0) \dots\dots\dots 7.50$$

en donde:

- $T_0$  = temperatura del estrato neutral a la profundidad  $l_0$ , °C.

En regiones de clima extremadamente frío, el gradiente geotérmico en la roca es calculado por otra relación; conveniente en zonas como en Rusia, Alaska, etc.

La temperatura del gas en un pozo cuya operación se detiene, a una profundidad  $l$  se determina con:

$$T_l = T_S - \Gamma l - \Delta T e^{-al} + \frac{1 - e^{-al}}{a} \left[ \Gamma - \frac{D_i(P_B - P_l)}{l} - \frac{A}{C_p} \right] \dots\dots\dots 7.51$$

en donde:

- $T_l$  = temperatura del gas a la profundidad en medición,  $l$ , a la mitad del intervalo de perforación, °C.
- $\Delta T$  = variación de temperatura en el estrato; puede ser calculado a partir de la ecuación 7.54, °C;
- $D_i$  = coeficiente diferencial Joule-Thompson en el pozo cuando la operación es detenida, °C/Mpa.
- $P_l$  = presión a la profundidad en medición,  $l$ , a la mitad del intervalo de perforación, Mpa;
- $A$  = trabajo térmico equivalente, 9.8 kJ/kg x m;
- $C_p$  = promedio de la capacidad calorífica del gas en el pozo, una vez detenida la operación, kJ/Kg x °C;
- $a$  = coeficiente determinado por la fórmula:

$$a = 2\pi\lambda_R / GC_p f(\tau) \dots\dots\dots 7.52$$

## PREVENCIÓN-INHIBICIÓN

en donde:

$\lambda_R$  = conductividad térmica de la roca,  $\text{kJ/m} \times \text{s} \times ^\circ\text{C}_i$ ;

$f(\tau)$  = dimensiones en función del tiempo.

$$f(\tau) = \ln\left(1 + \sqrt{\pi\lambda_R\tau / c_R R_C^2}\right) \dots\dots\dots 7.53$$

$$T_B = T_S - D_i \Delta P \frac{\log\left[1 + Gc_p\tau / \pi Hc_R R_w^2\right]}{\log\left[R_p / R_w\right]} \dots\dots\dots 7.54$$

en donde:

$T_S, T_B$  = temperaturas del estrato en cuestión, y del fondo del pozo,  $^\circ\text{C}_i$ ;

$D_i$  = coeficiente Joule-Thompson;

$\Delta P$  = diferencia de presión entre el estrato en cuestión y el fondo del pozo, Mpa;

$R_p, R_w$  = radios de la zona productora y del pozo respectivamente, m;

$H$  = espesor perforado del estrato productor (zona productora), m;

$c_p$  = capacidad calorífica del gas,  $\text{kJ/Kg} \times ^\circ\text{C}_i$ ;

$c_R$  = capacidad calorífica de la roca,  $\text{kJ/Kg} \times ^\circ\text{C}_i$ ;

$G$  = flujo másico del gas,  $\text{kg/s}_i$ ;

$G$ , debe determinarse conociendo:

$$G = \rho Q \dots\dots\dots 7.55$$

en donde:

$\rho$  = densidad del gas,  $\text{Kg/m}^3_i$ ;

$Q$  = gasto del pozo en el momento de cesar su operación, a condiciones normales,  $\text{m}^3/\text{s}_i$ .

## 7.7 FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL FONDO DEL POZO, CERCA DEL ESTRATO PRODUCTOR<sup>81</sup>.

Los hidratos pueden formarse en el fondo del pozo cerca del estrato productor:

1. al reducir la temperatura del gas en el fondo del pozo, por debajo de la temperatura de equilibrio de hidratos de gas, debido a una alta despresurización durante la producción de gas;
2. al inyectar agua fría al pozo, durante su perforación o reparación;
3. al inyectar gas frío al yacimiento;
4. por enfriamiento en la zona del fondo del pozo, debido a una intensa evaporación por la alta volatilidad de los inhibidores de hidratos o surfactantes.

Para determinar el radio de formación de los hidratos de gas en el fondo del pozo, son necesarias dos curvas de temperatura: una para la formación de hidratos, en equilibrio, y otra para la temperatura actual; dependiendo de la magnitud de la temperatura del estrato en cuestión ocasionada por la producción del

gas, y por la disminución de temperatura en el fondo del pozo. El punto de intersección de esas curvas definirá el radio de formación de hidratos. Se deben conocer las condiciones de presión y temperatura en el intervalo del fondo del pozo de interés a diferentes gastos de producción, hasta construir un diagrama.

La variación de presión en el intervalo del fondo del pozo de interés se obtiene utilizando la relación:

$$P = \sqrt{P_{\text{Layer}}^2 - A Q \frac{\ln(R_p/R)}{\ln(R_p/R_w)} - B Q^2 R_w/R} \dots\dots\dots 7.56$$

en donde:

- $Q$  = gasto de gas,  $m^3/s$ ;
- $A, B$  = coeficientes de resistencia a la filtración dependiendo de los parámetros de la zona del fondo del pozo y su diseño;
- $R_p, R_w$  = radios de la zona productora y del pozo, respectivamente;
- $P_i$  = presión a la profundidad en medición ( $l$ ) a la mitad del intervalo de perforación, Mpa.

La temperatura del gas en el fondo del pozo con filtración de gas a través del estrato, debida a la presión diferencial:

$$\Delta P = P_{\text{zonaprodutora}} - P_{\text{fondodelpozo}} \dots\dots\dots 7.57$$

se determina utilizando la ecuación 7.54.

Un cambio en la temperatura del gas y un cambio en la temperatura de equilibrio en la zona del fondo del pozo, de un depósito enfriado con una temperatura de  $10.5^\circ C$  y una presión de  $7.7$  Mpa, se muestra en la *Figura 7-27*.

Los coeficientes de resistencia a la infiltración  $A = 129.6 \text{ c/m}^3$  y  $B = 0.864 \text{ c/m}^3$  se determinan de los resultados de las pruebas del pozo.

El rango del gasto de producción del pozo va de  $1$  a  $7 \text{ m}^3/s$ . La curva de equilibrio de formación de hidratos corresponde a los depósitos de gas con composición del  $99\%$  en metano. Los hidratos se comienzan a formar por encima de  $2.14 \text{ m}^3/s$  en las paredes del pozo, y por arriba de  $7 \text{ m}^3/s$  en el radio de la zona de formación de hidratos, incrementando hasta  $1.25 \text{ m}$ .

## 7.8 PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DURANTE LA CONSTRUCCIÓN Y PRUEBAS DE POZOS<sup>24,82</sup>.

La formación de hidratos se observa durante la construcción y pruebas en la mayoría de los pozos de aceite y gas, en la zona norte del globo terrestre, o en aguas profundas, costa fuera. La causa de la formación de hidratos es un enfriamiento intenso en los productos del pozo. En dichas condiciones, debe darse especial importancia a una apropiada planeación para combatir la formación de hidratos.

La verificación de la profundidad perforada al inyectar lodo de perforación, y como consecuencia, provocar variaciones en la temperatura de la roca del pozo y de la roca circundante del yacimiento influyendo en la intensidad y profundidad de formación de hidratos durante las subsecuentes pruebas del pozo. Durante la perforación del pozo, el lodo de perforación en contacto con las altas temperaturas de las rocas profundas, se calienta y, dependiendo de la pérdida de calor en los sistemas superficiales de preparación del lodo, la distribución de temperatura durante el ascenso y descenso del flujo puede variar

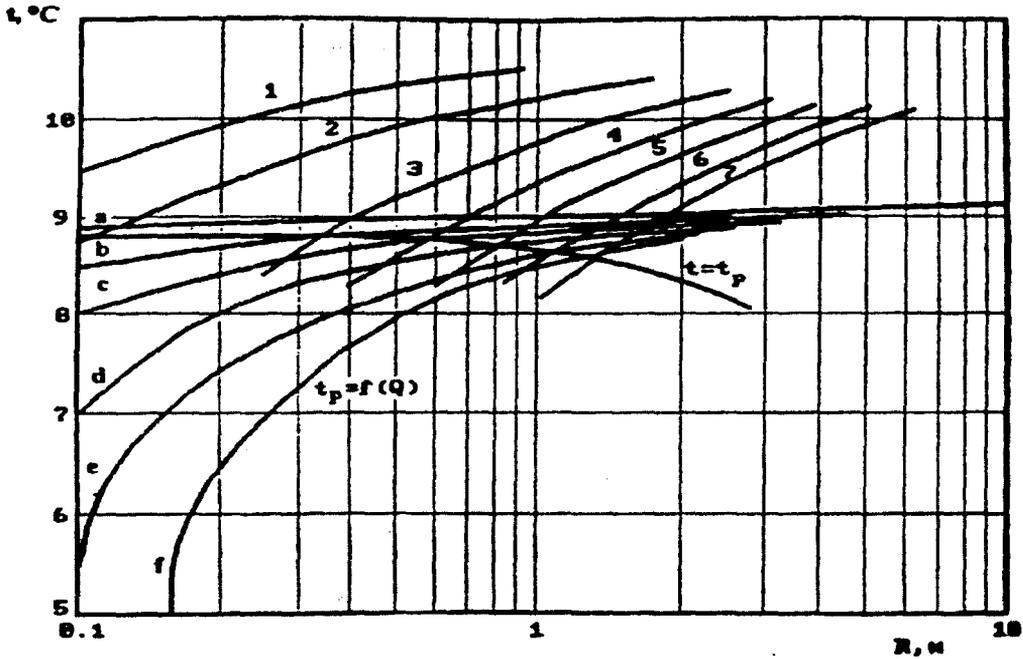


Figura 7-27 Variación de las condiciones de formación de hidratos en la parte del fondo del pozo de gas (1-7 son las temperaturas a diferentes gastos de producción; a-f corresponden a la temperatura de equilibrio de la formación de hidratos variando con respecto a los diferentes gastos de gas.)<sup>82</sup>

dentro de un gran rango. Sin embargo, en todos los casos la temperatura del fondo del pozo es mayor y la de la cabeza del pozo es menor que la temperatura geotérmica estática.

En un sistema térmicamente aislado, la temperatura del lodo de perforación ( $T_H$ ) medida en la cabeza del pozo, para un pozo de profundidad  $h$ , con un gradiente geotérmico constante ( $\Gamma$ ) y la temperatura del estrato de referencia comience en  $0^\circ\text{C}$ , puede estimarse usando la correlación:

$$T_H = 0.5\Gamma h \dots\dots\dots 7.58$$

- $T_H$  = temperatura en la cabeza del pozo,  $^\circ\text{C}$ ;
- $h$  = profundidad del pozo, m;
- $\Gamma$  = gradiente geotérmico,  $^\circ\text{C}/\text{m}$ .

Aparentemente la formación de hidratos es imposible cuando la temperatura  $T_H$  es mas alta que la temperatura de formación de hidratos a la presión del estrato  $T(P_L)$ , a profundidades mayores que:

$$T_H > 2T(P_L)/\Gamma \dots\dots\dots 7.59$$

- $T_H$  = temperatura en la cabeza del pozo,  $^\circ\text{C}$ ;
- $T$  = temperatura del estrato en cuestión,  $^\circ\text{C}$ ;

$P_L$  = presión del estrato en cuestión  $\text{Kg/m}^2$ ;

$\Gamma$  = gradiente geotérmico,  $^{\circ}\text{C/m}$ .

Dependiendo de la distribución geotérmica de temperatura y de la profundidad del pozo, de la temperatura de ascenso y descenso del lodo de perforación (Figura 7-28), la temperatura de ascenso y descenso de los fluidos durante la circulación del lodo de perforación puede ser menor (líneas 1 y 2) que, encerrar a (líneas 3, 4), y mas alta que (líneas 5 y 6) la temperatura de formación de hidratos a la presión del estrato productor. En el primer caso, cuando el gas entra al lodo de perforación, la probabilidad de formación de hidratos en el agujero del pozo durante la perforación es alta; en el segundo caso, la formación de hidratos es posible cerca de la cabeza del pozo, y en el tercer caso, es imposible.

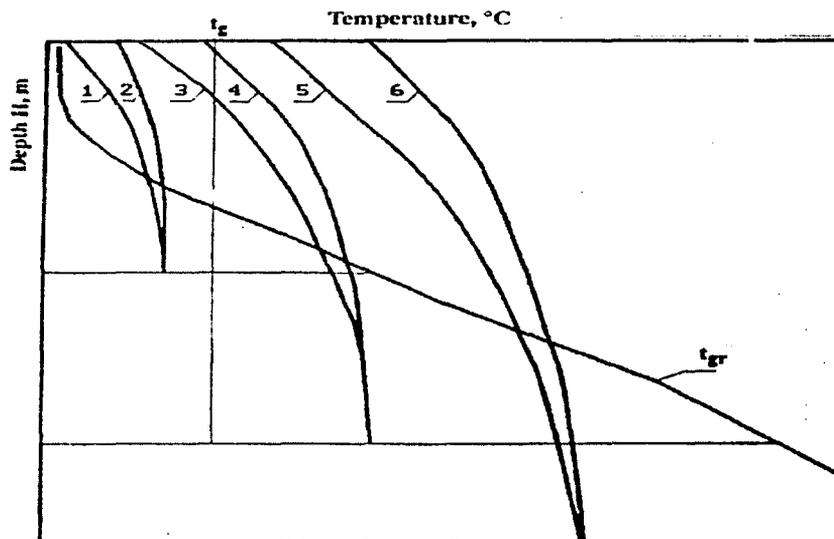


Figura 7-28 Temperatura de descenso (1,3,5) y ascenso (2,4,6) durante la circulación del lodo de perforación en los pozos a diferentes profundidades ( $t_g$  corresponde a la temperatura de formación de hidratos como una función de la profundidad;  $t_{gr}$  corresponde a la distribución del gradiente geotérmico<sup>82</sup>).

La distribución de temperatura en el agujero del pozo depende de la temperatura inicial de inyección del lodo. Si la temperatura en el agujero del pozo se tuviera que mantener por debajo de la temperatura de formación de hidratos debido a razones de diseño (por ejemplo, para prevenir la descomposición de hidratos en los intervalos de estratos tendientes a saturarse de estos), sería necesario enfriar el lodo de perforación inyectado al pozo.

Para prevenir la formación de hidratos de gas, durante su manipulación y pruebas del pozo, se recurre a los siguientes métodos:

- ⇒ Preparando el agujero del pozo para la circulación de lodo de perforación caliente inmediatamente antes de manipular el pozo.

**PREVENCIÓN-INHIBICIÓN**

- ⇒ Tratamiento en la zona del fondo del pozo mediante inhibidores de formación de hidratos.
- ⇒ Detener temporalmente la circulación del lodo, usar inhibidores y calentar el pozo por medio de cables, bajando éstos a una profundidad tal que cubra el intervalo de potencial capaz de formar hidratos.

La aplicación de cada uno de los métodos listados depende del régimen de operación esperado y de la composición del gas. El método mas versátil y fácil de aplicar es el calentamiento eléctrico, por medio de cables que se van deslizando por la tubería de producción.

La distribución de temperatura en un pozo en donde se localiza una fuente de calor, a una profundidad  $L$  con una potencia específica  $w$ , se determina utilizando la correlación<sup>82</sup>:

$$Qc_p \frac{dT}{dx} = k(T - T_0 - \Gamma x) + w \dots\dots\dots 7.60$$

en donde:

- $k$  = coeficiente de transferencia de calor entre la producción y la roca circundante,  $W/m \text{ } ^\circ C$ ;
- $w$  = potencia específica de calentamiento,  $W/m$ ;
- $Q$  = gasto de producción del pozo,  $Kg/s$ ;
- $c_p$  = capacidad calorífica del hidrocarburo,  $J/Kg \text{ } ^\circ C$ ;
- $T_0$  = temperatura del estrato de referencia,  $^\circ C$ ;
- $\Gamma$  = gradiente geotérmico,  $^\circ C/m$ .

La solución de la ecuación para el intervalo con potencial de formación de hidratos es:

$$T(x) = T_0 + \Gamma x + \frac{Qc_p}{k} \left[ 1 - e^{k(x-L)Qc_p} \right] + \frac{w}{k} \left[ 1 - e^{k(x-L)Qc_p} \right] \dots\dots\dots 7.61$$

en donde

- $L$  = Profundidad media del intervalo de perforación,  $m$ .

La máxima diferencia entre la temperatura de flujo y la de formación de hidratos se encuentra cerca de la cabeza del pozo. La magnitud del mínimo requerimiento de potencia para un calentamiento que asegura la prevención de formación de hidratos para pozos de profundidades muy grandes se expresa por la fórmula:

$$w_o = \frac{k(T_\Gamma - T_0 - \Gamma \frac{Qc_p}{k})}{1 - \exp(-k \frac{Qc_p}{k})} = k(T_\Gamma - T_0) - \Gamma Qc_p \dots\dots\dots 7.62$$

Correlación que asegura la longitud del cable para que la potencia requerida disminuya proporcionalmente el gasto de producción del pozo.

## 8. CONCLUSIONES

En la práctica los hidratos son un problema solo cuando se acumulan formando tapones que obstruyen el flujo en los gasoductos o en las instalaciones de producción.

Los hidratos de gas se convierten en un recurso potencial, únicamente cuando la energía recuperada es mucho mayor que la energía necesaria para liberar el gas metano.

El vapor de agua debe ser removido de la corriente de gas, para evitar que se condense al disminuir la temperatura durante su transporte, y favorezca la formación de hidratos.

Los métodos más utilizados para combatir la formación de hidratos son: reducción de la presión por debajo de la de formación de hidratos a una temperatura dada; mantenimiento de la temperatura del flujo de gas; reducción del punto de rocío del vapor de agua por debajo de la temperatura de operación del gas (secado del gas); inyección de inhibidores que bajen la temperatura del gas por debajo de la de formación de hidratos.

La inhibición, calentamiento, diferentes métodos físicos semejantes a altas frecuencias electromagnéticas y otros métodos pueden ser usados para prevenir la formación de hidratos en el flujo de fluidos. Para prevenir la coagulación y sedimentación de microcristales de hidratos en pozos y tuberías, se usan diferentes polímeros, antiadhesivos y campos físicos<sup>83</sup>.

La descomposición de hidratos de gas conduce a la destrucción de un estado sólido cristalino. Cuando ésta se lleva a cabo, las moléculas de gas emergen del arreglo de las cavidades (formadas por moléculas de agua).

### 8.1 PROBLEMAS DURANTE LA EXPLOTACIÓN DE HIDROCARBUROS

Los hidratos pueden formarse en cualquier lugar en donde el agua y el gas estén presentes a las condiciones apropiadas de presión y temperatura: en un estrato, en la zona del fondo del pozo; en la tubería de producción, en el espacio anular; en estranguladores, en líneas superficiales y equipos de prueba de presión, después de los orificios, y en los separadores.

Durante la inyección de metanol en la zona del estrato del fondo del pozo, para prevenir la formación de hidratos, la cementación de la roca es destruida y el proceso de depósito de arena en el estrato se intensifica; el cemento base lutita del estrato colector se deshidrata cuando el metanol es inyectado y consecuentemente, el cemento se comprime formando grietas entre los agregados de lutita. Además, los espacios entre el cementante y granos de roca se llenan con una película de agua durante la afluencia de la mezcla al estrato, el cual ejerce un efecto de cuña (apriete). Esto promueve la dislocación de agregados estructurales y una significativa pérdida en la fuerza mecánica del estrato colector.

### 8.2 PROBLEMAS EN LOS SISTEMAS MULTIFÁSICOS

Los problemas van desde los de corrosión hasta los obstáculos potencialmente peligrosos en tuberías. Los métodos para prevenir hidratos, pueden ser insuficientes o completamente inusuales por la magnitud de los sistemas multifásicos. El secar o remover el agua desde las plataformas satélites marinas, puede ser una de las opciones a la solución de problemas en sistemas multifásicos.

En aguas profundas en donde las cabezas de los pozos e instalaciones de producción están en el fondo marino, las líneas de flujo son altamente susceptibles a la formación de hidratos y con alta probabilidad de presentar problemas de tapones.

### 8.3 PROBLEMAS EN LOS POZOS

La formación de hidratos en los pozos es uno de los problemas más importantes a resolver durante la producción de aceite y gas. La prevención de los tapones de hidratos formados en los pozos se relaciona con las complicaciones del diseño del pozo y el gran consumo de energía e inhibidores; además de que el flujo que viene de los pozos no ha sufrido una separación preliminar en agua y gas. El problema se incrementa significativamente y varía conforme: la localización del pozo, por ejemplo, en la zona norte del globo terráqueo o a grandes profundidades (costafuera); con el desarrollo de depósitos de hidratos con presiones anormalmente altas; con la localización de pozos de aceite y gas teniendo presiones por debajo de la presión de saturación en operación.

Los hidratos pueden formarse una vez ya perforado el pozo o durante la perforación, durante el muestreo y pruebas del pozo, y durante los periodos de reparación del pozo: al inyectar agua fría al pozo durante su perforación o reparación, durante la perforación mientras se lleva a cabo la entrada a la zona productora (disparo), al disminuir la temperatura del gas en el fondo del pozo, por debajo de la temperatura de equilibrio de hidratos de gas, debido a una alta despresurización durante la producción de gas, al inyectar gas frío al yacimiento, por enfriamiento en la zona del fondo del pozo, debido a una intensa evaporación por la alta volatilidad de los inhibidores de hidratos o surfactantes.

Los gases ácidos, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, incrementan la solubilidad de gases naturales en agua, más que los hidrocarburos, favoreciendo la formación de hidratos<sup>82</sup>. El nitrógeno, hidrógeno y el helio disminuyen la solubilidad del gas en el agua.

Algunos análisis sobre la composición de hidratos, en un rango del 80 al 99% en volumen del metano como composición principal de la mezcla, conducen a las siguientes conclusiones:

1. Un peso molecular grande en la mezcla formadora de hidratos indica mayor cantidad de componentes pesados.
2. El contenido relativo de  $\text{CO}_2$  en las estructuras I y II de los hidratos, disminuye con el peso molecular del gas formador de hidratos.
3. La cantidad de componentes pesados en los hidratos disminuye y el contenido de metano incrementa con la temperatura y presión.
4. La presión de formación de los hidratos tiene efecto más significativo cuando están presentes el propano e iso-butano en los hidratos formados.
5. El contenido de  $\text{CO}_2$  y n-butano varía poco y por lo regular disminuye con las condiciones de temperatura y presión.
6. El contenido de metano incrementa en los hidratos con la presión y temperatura de formación de hidratos, independientemente de la composición del gas formador de hidratos. Es posible que exista un rango de presiones altas en donde el contenido de metano en el hidrato sea más alto que el del que lo formará.
7. Es conveniente mantener condiciones de temperatura y presiones bajas durante la separación de hidratos.

### 8.4 INHIBICIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

La prevención de formación de hidratos de gas requiere inversiones substanciales (alrededor de un 10 al 15 % del costo de la producción). Remover los tapones de hidratos en pozos e instalaciones marinas tiene un costo de 2 a 4 veces mayor que en pozos terrestres.

El calentamiento de las tuberías o el uso de equipos para el rociado del exterior de estos con agua caliente o vapor es, a menudo, utilizado para resolver los problemas de tapones de hidratos; pero por lo general, se aplica solo cuando los tapones de hidratos cierran la corriente de hidrocarburos y por tanto cesa la producción. El procedimiento trae consecuencias en la seguridad, provocando un incremento en la presión local ocasionando se desprendan los tapones de hidratos, actuando estos a su vez, como proyectiles a alta velocidad viajando dentro de la tubería.

El alcohol puede ser inyectado líquido o en estado de vapor. Durante la inyección en estado líquido, éste se evapora y se produce un enfriamiento local, por lo que es preferible inyectarlo en estado de vapor.

## 8.5 FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL FONDO DEL MAR

La disociación de los hidratos puede ocasionar inestabilidad en los sedimentos del fondo del mar depositados sobre las pendientes continentales. La presencia de hidratos puede inhibir la consolidación y compactación del sedimento normal, y el gas libre atrapado debajo de la zona de hidratos puede sobre-presionarse. Cualquier técnica propuesta para la explotación de hidratos debe tener éxito sin ocasionar inestabilidad adicional.

Las plataformas y los ductos marinos están sujetos a deslizamientos de tierra marinos relacionados con los hidratos. Las compañías de exploración y producción de petróleo y gas que operan en aguas profundas deben detectar las áreas del fondo del mar propensas a la inestabilidad, a fin de evitar la colocación de estructuras en suelo inestable<sup>19</sup>.

## 8.6 FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL MEDIO AMBIENTE

El metano incrementa el efecto invernadero aproximadamente 20 veces más drásticamente que un peso equivalente de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

La disociación de los hidratos puede desestabilizar los sedimentos en el fondo del mar, ocasionando hundimiento y liberación de metano a la atmósfera, ocasionando su calentamiento.

## 8.7 APLICACIONES DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

Las aplicaciones potenciales de los hidratos son muchas; entre ellas, se pueden mencionar:

- El gas producido en los campos petroleros podría convertirse en hidrato de gas y transportarse en tanques o mezclarse con petróleo crudo refrigerado y transportarse como pasta aguada en tanques o a través de tuberías.
- El hidrato congelado, así como el gas natural líquido (LNG), pueden transportarse a través de grandes distancias cuando no se dispone de ductos.
- El gas natural puede convertirse en hidratos y almacenarse refrigerado a presión atmosférica.
- El nitrógeno, el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico pueden separarse del metano; mientras que las sales y los materiales biológicos pueden separarse del agua, durante el proceso de formación de hidratos.



# NOMENCLATURA

- $a$  = Coeficiente de actividad del agua en sus fases líquida o sólida (hielo), conteniendo gas disuelto.
- $a$  = Constante de enlace, parámetro para la estructura del hidrato (ecuaciones 5.1 y 5.2), nm.
- $a_w$  = Actividad química del agua.
- $A$  = Trabajo térmico equivalente, 9.8 kJ/kg x m.
- $A_M$  = Medida de actividad del efecto "salting out", 1 gramo-ion.
- $A, B$  = Coeficientes para determinar las constantes de Langmuir (*Tabla 2-3*).
- $A, b$  = Coeficientes cuyos valores dependen de la presión (*Tabla 2-1*), Mpa.
- $A, B$  = Constantes para determinado tipo de estructura de hidrato, ( $\mu_K$ ).
- $A, B$  = Coeficientes de resistencia a la filtración dependiendo de los parámetros en la zona del fondo del pozo y su diseño.
- $a, A, B, C, v_i$  = Constantes para determinar la actividad química de soluciones inhibitoras de hidratos de gas dependiente del tipo de estructura, (*Tabla 7-5*).
- $A\theta_1, A\theta_2$  = Alcance de llenado de las pequeños y grandes cavidades por ocupar en la estructura de hidrato, por las moléculas A.
- $c$  = Concentración del deshidratante en la solución final rica en agua, % peso.
- $c_p$  = Capacidad calorífica del gas, J/Kg °C.
- $C_{ij}$  = Constante de Langmuir para el j-ésimo componente del gas formador de hidratos de la mezcla en las cavidades tipo i (i = 1, 2).
- $C_p$  = Promedio de la capacidad calorífica del gas en el pozo, una vez detenida la operación, kJ/Kg x °C.
- $C_{A2}$  y  $C_{B2}$  = Constantes para el llenado de cavidades grandes.
- $d_{int}$  = Diámetro interno de la tubería fuente, 10<sup>-2</sup> m.
- $D_i$  = Coeficiente diferencial Joule-Thompson en el pozo cuando la operación se ha detenido, °C/Mpa.
- $F$  = Energía molar liberada al romperse los enlaces de hidratos, J.
- $g$  = Constante de gravedad.
- $G$  = Flujo másico del gas, kg/s.
- $h$  = Profundidad del pozo, m.

**NOMENCLATURA**

- H = Espesor perforado del estrato productor (zona productora), m.
- $H_g$  = Entalpía molar de la fase gaseosa, ( $KJ/mol$ ).
- $H_j$  = Entalpía del componente j en la mezcla de gas bajo las condiciones de presión, ( $KJ/mol$ ).
- $\Delta H_B^0$  = Calor necesario para desocupar la estructura de hidrato, ( $KJ/mol$ ).
- $\Delta H_{KH}$  = Calor de disociación del sistema (ecuación 18),  $KJ/mol$ .
- J = Porcentaje cinético de formación de núcleos de cristales de hidratos.
- k = Coeficiente de transferencia de calor entre el producto y la roca circundante, W/m<sup>2</sup>°C.
- k = Coeficiente de reacción, dimensiones 1/T.
- k = Constante del fenómeno "salting out" para la cantidad de sal dada.
- K = Coeficiente de proporcionalidad, m/Coulombo.
- $k_i$  = Constante de equilibrio.
- $K_i$  = Fracción mol del i-ésimo componente del gas formador de hidratos, con peso molecular  $M_{g_i}$  en el hidrato.
- $K_i$  = Constante que depende del tipo de inhibidor.
- $K_i$  = Coeficiente de Henry.
- L = Longitud inicial de la muestra.
- $\Delta L$  = Variación de longitud de la muestra bajo el efecto de presión a través del tiempo.
- $M_0(\tau)$  = Masa aplicada a la muestra, kg.
- M = Proporción molar del gas en el hidrato, fracción.
- M = Masa molecular del deshidratante, mol-gramo.
- M = Peso molecular del inhibidor,  $g/mol$ .
- $M_{hi}$  = Peso molecular del i-ésimo componente en el hidrato,  $g/mol$ .
- n = Número de componentes presentes en el sistema.
- n = Número de moléculas de agua en la estructura formada, necesarias para cada molécula del gas que formará hidratos.
- n = Número de componentes en fase gaseosa, incluyendo el metanol.
- N = Número de moles de agua en estado hidrato, g-mol.
- N = Número de Avogadro ( $6.02486 \times 10^{26}$   $\frac{moleculas}{K.mol}$ ).
- no = Número de moles iniciales de metano, g-mol.

- $N_i$  = Fracción mol del gas disuelto en proporción al número de moles de agua en solución, con respecto al número de moles totales de agua, y todos los componentes disueltos.
- $p$  = Presión de vapor del agua a la temperatura del sistema, Mpa.
- $P$  = Presión de formación de hidratos, Mpa
- $P_0$  = Presión de vapor en el solvente a la temperatura  $T$ , Mpa.
- $P_O(T)$  = Presión de vapor del metanol a la temperatura  $T$ , Mpa.
- $P_H, P_B$  = Presión en la cabeza del pozo a la profundidad especificada, Mpa.
- $P_l$  = Presión a la profundidad en medición,  $l$ , a la mitad del intervalo de perforación, Mpa.
- $P_L$  = Presión del estrato en cuestión,  $Kg/m^2$ .
- $\Delta P$  = Diferencia de presión entre el estrato en cuestión y el fondo del pozo, Mpa;
- $q$  = Carga iónica, Coulombo.
- $q_H$  = Consumo específico de un inhibidor no volátil,  $g/cm^3$ .
- $q_k$  = Contenido de hidrocarburos líquidos en el flujo,  $g/cm^3$ .
- $Q_{ij}$  = Porcentaje del llenado de las cavidades de los hidratos de tipo  $i$  ( $i=1$ ) con moléculas de gas del tipo  $j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ), fracción.
- $r$  = Radio iónico,  $nm$ .
- $R$  = Constante universal de los gases,  $8.314 \frac{KJ}{Kmol.K}$ ,  $8.314 \frac{KPa.m^3}{Kmol.K}$ .
- $r_{cr}$  = Radio crítico,  $nm$ .
- $R_p, R_w$  = Radios de la zona productora y del pozo, m.
- $S$  = Número de moles de agua en su fase libre, ya sea líquida o sólida, g-mol.
- $S_w$  = Presión de vapor del agua al formar hidratos, Mpa.
- $T'$  = Temperatura de evaporación de la superficie en contacto,  $0^\circ C$ . ( $T=273.16 \pm 0^\circ K$ ).
- $\Delta T$  = Temperatura diferencial entre el equilibrio y  $T = 273.15^\circ K$ .
- $T$  = Temperatura del sistema en equilibrio,  $^\circ K$ .
- $T$  = Temperatura del estrato en cuestión,  $^\circ C$ .
- $T$  = Temperatura a la cual la presión de vapor del agua coincide con la presión de vapor del agua activada químicamente,  $^\circ C$ .
- $T_0$  = Temperatura del estrato neutral a la profundidad  $l_0$ ,  $^\circ C$ .
- $T_{AVE}$  = Temperatura promedio en el pozo,  $^\circ K$ .
- $T_H$  = Temperatura en la cabeza del pozo,  $^\circ C$ .

## NOMENCLATURA

- $T_B$  = Temperatura en el fondo del pozo, °C.  
 $T_l$  = Temperatura del gas a la profundidad en medición,  $l$ , a la mitad del intervalo de perforación, °C.  
 $T_s$  = Temperatura del estrato (capa) en cuestión, °C.  
 $T_B$  = Temperatura del fondo del pozo, °C.  
 $\Delta T$  = Variación de temperatura en el estrato; puede ser calculado a partir de la ecuación 7.54, °C.  
 $\Delta T$  = Depresión del punto de hidratos, C.  
 $V$  = Volumen molar del metanol,  $cm^3/mol$ .  
 $V$  = Volumen del gas a determinadas condiciones de P y T,  $cm^3$ .  
 $V_0$  = Volumen específico del agua en estado hidrato a  $T = 273.15$  °K para la presión especificada,  $cm^3/g$ .  
 $V_D$  = Volumen de los productos durante su descomposición,  $cm^3$ .  
 $V_H$  = Volumen molar del gas formador de hidratos, en su estado hidrato,  $cm^3/mol$ .  
 $V_H$  = Volumen de hidratos durante su descomposición,  $cm^3$ .  
 $V_w$  = Volumen molar del agua,  $cm^3/mol$ .  
 $V_H, V_L$  = Volúmenes molares del agua en estado hidrato y en estado puro,  $cm^3/mol$ .  
 $V_i$  = Volumen molar parcial de los componentes gaseosos disueltos en agua,  $cm^3/mol$ .  
 $V, Q_{ij}$  = Volumen para la composición del gas,  $cm^3$ .  
 $\Delta V$  = Variación del volumen molar durante la conversión del gas que formará hidratos al estado del hidrato,  $cm^3/mol$ .  
 $w$  = Potencia específica de calentamiento, W/m.  
 $W$  = Proporción en peso del inhibidor contenido en agua en estado líquido,  $\frac{Galones\ metanol}{MMpc\ gas}$ .  
 $W$  = Inyección del inhibidor total necesaria para satisfacer la concentración de agua.  
 $w_t$  = Peso del agua en estado líquido.  
 $W_1$  = Contenido de gas de la mezcla entrando a la tubería, g/m<sup>3</sup>.  
 $W_2$  = Contenido de gas de la mezcla dejando la tubería en un punto de formación de hidratos, g/m<sup>3</sup>.  
 $W_t$  = Peso del inhibidor.  
 $x_i$  = Fracción mol del agua en fase hidrato.  
 $X, X_0$  = Fracción mol del gas en solución salina con concentración de sal C y fracción molar de

- gas en solución de agua pura.
- $X_{CO_2}$  = Fracción mol del dióxido de carbono en una solución acuosa de metanol diluida en agua.
- $X_{CO_2}^0$  = Fracción mol del dióxido de carbono en metanol puro.
- $X_w$  = Fracción mol del agua en la solución.
- $y_i$  = Fracción molar del *i*-ésimo componente en fase gaseosa (vapor).
- $Y_M', Y_i'$  = Contenido de vapor de metanol y del *i*-ésimo componente de vapor en equilibrio vapor-líquido, fracción.
- $Z_c$  = Compresibilidad del gas a las condiciones de presión y temperatura promedio.
- $Z_{ij}$  = Suma estática de moléculas de las cavidades de moléculas tipo *i* atrapadas en cavidades tipo *j*.
- $\alpha_1, \alpha_2$  = Porcentaje de llenado de las cavidades en las estructuras I y II de los hidratos (ecuaciones 5.1 y 5.2), fracción.
- $\beta$  = Solubilidad de los inhibidores en los hidrocarburos en fase líquida, g/kg.
- $v_i$  = Proporción del tipo de cavidades *i* con respecto al número de moles de agua en estado hidrato, fracción.
- $\epsilon$  = Deformación bajo esfuerzos de tensión.
- $\epsilon(\tau)$  = Variación en la longitud de la muestra bajo efecto de presión durante un intervalo de tiempo, m.
- $f_i$  = Presión de vapor de los gases formadores de hidratos, Mpa.
- $f_{ij}$  = Volatilidad del *j*-ésimo componente en una mezcla de gas ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), Mpa.
- $f_i$  = Volatilidad del *j*-ésimo componente de gas, Mpa.
- $f_j, y, f_{\infty, j}$  = Componentes de volatilidad experimental y de equilibrio *j* a la temperatura *T* con exceso de presión  $(P - P_\infty)$ , Mpa.
- $\Delta f$  = Diferencia de fugacidad correspondiente a la diferencia de presión impuesta en los hidratos, Mpa.
- $f^G$  = Volatilidad del metanol en fase de vapor, Mpa.
- $f^G(P, T, Y)$  = Volatilidad del vapor de metanol en fase gaseosa como función de las condiciones de presión, temperatura y composición del gas; Mpa.
- $\phi_i$  = Función de estado del gas (potencial de Gibbs), con composición  $X_i$ , bajo la acción de bajas presiones.
- $\phi_B^0$  = Potencial de Gibbs para el agua.

## NOMENCLATURA

- $Q_g$  = Gasto de producción del gas a condiciones estándar,  $1.157 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .
- $Q_j$  = Fracción molar de las moléculas huésped (gas) en las celdas libres dentro de la estructura del hidrato; fracción.
- $\lambda_R$  = Conductividad térmica de la roca,  $\text{kJ}/\text{m} \times \text{s} \times ^\circ\text{C}$ .
- $\lambda$  = Coeficiente de resistencia hidráulica.
- $\lambda$  = Calor de formación de los hidratos a determinada temperatura,  $T_i$ , J.
- $\mu_H$  = Potencial químico del agua en la fase de hidrato,  $\frac{\text{kg}}{\text{cm-gmol}}$ .
- $\mu_W$  = Potencial químico del agua en su fase líquida o sólida (antes de formar hidratos),  $\frac{\text{kg}}{\text{cm-gmol}}$ .
- $\mu_W^{MH}$  = Potencial químico del agua en una estructura de hidrato insaturada,  $\frac{\text{kg}}{\text{cm-gmol}}$ .
- $\mu_0^i$  = Potencial químico del metanol puro,  $\frac{\text{kg}}{\text{cm-gmol}}$ .
- $\rho$  = Densidad del gas,  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .
- $\rho$  = Densidad relativa del gas.
- $\rho_{l,H_2O}$  = Presión de vapor del agua saturada requerida para pasar a su fase líquida, Mpa.
- $\rho_{hielo,H_2O}$  = Presión de vapor del agua saturada requerida para pasar a su fase sólida, Mpa.
- $\rho_o,H_2O$  = Presión de vapor de agua requerida, hipotéticamente, para vaciar la estructura de hidrato a generar<sub>i</sub> Mpa.
- $\sigma$  = Tensión superficial del agua en la interfase hidrato-agua,  $\frac{\text{ dinas}}{\text{cm}}$ .
- $\sigma_i$  = Esfuerzo aplicado a una muestra en función de la deformación  $\epsilon$  (ecuaciones 5.13 y 5.14), Mpa.
- $\Gamma$  = Gradiente geotérmico promedio,  $^\circ\text{C}/\text{m}$ .

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Alves Santos José B. "Os hidratos a industria o gas natural". PETROBRÁS, Rio de Janeiro. 10 (2): 213-265. abr/jun. 1967.
- 2.- Bagirov y Lerche I: "Hidrates Represent Gas Source, Drilling Hazard," Oil & Gas Journal 95, no. 48 (Diciembre 1, 1997): 99-101, 104.
- 3.- Barrer, R.M., and K.J. Ruzicka. 1962a. Trans. Faraday Soc. 58:22-53.
- 4.- Bishnoi, P. R., and A. Bysniauskas. 1980. "Kinetics of Gas Hdrate Formation"; Pt. N, Fnl Report to Gas Research Instiute. Chicao.
- 5.- Cameron, I., Y.P. Handa, and T. H. W. Baker. 1990. "Compressive strength and creep behavior of hydrate-consolidated sand", Can. Geotech. J. 27:255.
- 6.- Campbell, J. M., 1984a. Gas Conditioning and Processing, Vol. 1. Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma, 326pp.
- 7.- Carson, D. B., and D. L. Katz, "Natural Gas Hydrates", Trans. AIME, Vol. 146, 150 (1942).
- 8.- Castro, Guilherme Teixeira, SPE, Terry, Artur Pader y; idratos, Leonardo Vieira; RIBEIRO, Geraldo Spinelli/ PETROBAS S.A. Albacora Manifold Hydrate Plug Formation: Cause and Solution". Offshore Technology Conference, (1998).
- 9.- Collett TS y Kuuskraa VA: "Hydrates Contain Vas Stores of World Gas Resources," Oil & Gas journal 96, no.19 (Mayo 11, 1998): 90-95.
- 10.- Collett TS: "Natural Gas Hidratos of the Prudhoe Bay and Kuparuk River Area, North Slope, Alaska, "AAPG Bulletin 77, no. 5 (Mayo de 1993): 793-812.
- 11.- Chemical Engineers Handbook, 1984, R. H. Perry and D. W. Green (eds), Mc Graw-Hill Book Co., new York, 6<sup>th</sup> ed., 13-27 to 13-35.
- 12.- Davidson, D. W. 1973, Clathrate hydrates. In Water: A Comprehensive Treatise, 2d. ed. F. Franks. Chapter 3, p. 115.
- 13.- Deaton, W. M., and E. M. Frost, Jr. 1946. "Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines" U. S. Bureau of Mines Monograph 8, p.101.
- 14.- Donald L. Katz, Robert L. Lee. "Natural Gas Engineering, Production and Storage". McGraw-Hill, USA, (1990).
- 15.- Dyadin, Y. A., and E. Y. Aladko. 1996. Decomposition of the methane hydrate up to 10Kelar. NGHC. Toulousa.

## REFERENCIAS

- 16.- Elperin, T., and A. Forminykh. 1996. "Investigation of Gas Hydrates Formation" at the surface of rising bubbles and slugs of hydrate forming gas". 2<sup>nd</sup> intl. Conf. On Natural Gas Hydrates. Toulouse, France.
- 17.- Englezos, P. 1987b. Chem. Eng. Sci. 42, p. 2659.
- 18.- Englezos, P., and P.R. Bishnoi. 1988. AIChE J. 34, p. 1718
- 19.- Englezos, P., and S. G. Hatzikiriakos. 1993. "Environmental Aspects of Clathrate Hydrates". International Conference on Natural Gas Hydrates, p. 270. New York.
- 20.- Englezos, P., et al. 1987<sup>a</sup>. Chem. Eng. Sci. 42p. 2467.
- 21.- Galloway, T. J., et al. 1970. "Experimental Measurement of Hydrate Numbers for Methane and Ethane and Comparison with Theoretical Values". Ind. Eng. Chem. Fundam. 9:237-234.
- 22.- Gas Processors Suppliers Association, 1981. Engineering Data Book, 9<sup>th</sup> ed. (5<sup>th</sup> revision), GPSA, Tulsa Oklahoma.
- 23.- Guenther, J. D., 1979. "Natural Gas Dehydration", Paper presented at Seminar on Process Equipment and Systems on Treatments Platforms, Træstrup, Denmark, April 26.
- 24.- H. Dale Begg. "Gas Production Operations". OGCI Publications, Oil & Gas consultants International Inc., Tulsa (1985).
- 25.- Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission Lines", Ind. And Eng. Chem., Vol. 26, 851 (1934).
- 26.- Holder, G. D., et al. 1993. "Modeling Thermodynamics and Kinetics of Hydrate Formation". International Conference on Natural Gas Hydrates, p. 344. New York.
- 27.- Ikoku, C.U., 1984. Natural gas Production Engineering. John Wiley & Sons, Inc., New York, 517pp.
- 28.- Jacoby, R. H., "Vapor Liquid Equilibrium Data for Use of Methanol in Preventing Gas Hydrates", Gas Hydrate Control Conference, University of Oklahoma, Norman (1953). (Also Gas Magazine, Feb. 1955).
- 29.- John M. Campbell. "Gas Conditioning and Processing". Vol. 1, The Basic Principles; (Sept., 1984)
- 30.- Katz, D. L. 1959. Handbook of Natural Gas Engineering, p. 802. McGraw-Hill, New York.
- 31.- Katz, D.L., "Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gas", Trans. AIME, Vol. 160, 140 (1945)
- 32.- Kim H. C., P. R. Bishnoi, R. A. Heidemann, and S. S. H. Rizvi, "Kinetics of Methane Hydrate Decomposition", Chem. Eng. Sci., Vol. 42, No. 7, 1645-1653 (1987)

- 33.- Kobayashi, R. 1951. "Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Hydrocarbon-Water systems". Ph. D. Dissertation. University of Mich., Ann Arbor, MI.
- 34.- Krajick D. "the hydrate fuel," Natural History 106, no. 4 (Mayo de 1977).26-31.
- 35.- Kvenvolden K: "Gas Hydrates – Geological Perspective and Global Change," Reviews of Geophysics 31, no.2 (Mayo de 1993): 173-187.
- 36.- Lysne, D. 1993. "Hydrate Plug Dissociation by Pressure Reduction". International Conference on Natural Gas Hydrates, p. 514. New York.
- 37.- M.A. Kelland, T.M. Svartass and L. Dybvik, RF – Rogaland Research. "A NEW generation of Gas Hydrate Inhibitors". SPE, (1995).
- 38.- M.H. Yousif, SPE, and V.A. Dunayevsky, SPE, Westport Technology Center Intl. "Hydrate Plug Decomposition: Measurements and Modeling". Society Of Petroleum Engineers, Dallas, U.S.A., (Oct., 1995)
- 39.- MacDonald IR, Guinasso N, Seassen R, Brooks JM, Lee L y Scott KT: "Gas Hydrate That Breaches the Seafloor on the Continental Slope of the Gulf of Mexico," Geology 22, no. 8 (Agosto de 1994). 4539-4555.
- 40.- Makogon, Y.F. 1960. "Crystal Hydrates of Natural Gases and their Prevention". And "Specialties of Exploitation of the Natural Gas Fields in Permafrost conditions". N.T.S. po gazovoy tekhnike, GOSINTI (council on Gas Machinery GOSINTI), n. 3. Moscow.
- 41.- Makogon, T. Y., and E. D. Sloan. 1994. "Phase Equilibrium for Methane Hydrate from 190 a 262K". J. Chem. Eng. Data 39:351-353.
- 42.- Makogon, Y. 1996. "Formation of Hydrates in shut-Down Pipelines in Offshore Conditions". Offshore Technology Conference. OTC- 8235. Houston, TX.
- 43.- Makogon, Y. G., et al. 1973. "Possible Origin of Natural Gas Hydrates at Floors of Seas and Oceans". Akademiya Nauk, Sibirskoye Otdeleniye Geologiya i Geofizika. 4:3-6.
- 44.- Makogon, Y.F., et al. 1970d. "Natural gas hydrates – World energy resources". XI International Gas Congress.
- 45.- Marshall, D. R., S. Saito, and R. Kobayashi. 1964. AIChE J. 10:202, 723.
- 46.- Mathews, M. 1986. "Logging Characteristics of Methane Hydrate". Log Anal. 27(3):26-63.
- 47.- McKetta, J. J. and Wehe, A. H., 1958. "Use This Chart for Water Content of Natural Gases", Petr. Refiner, 37(8, Aug.), 153-154.
- 48.- McLeod, H. o., Jr. And Cambell, J. M., 1961. "Natural Gas Hydrates at Pressures to 10,000 Psia", J. Pet. Tech., 13(6 June), 590-594).

## REFERENCES

- 49.- Mori, Y., and T. Mochizuki. 1996. "Modeling of Mass Transfer across a Hydrate Layer Intervening Between Liquid Water". 2<sup>nd</sup> Intl. Conf. On Natural Gas Hydrates. Toulouse, France.
- 50.- Nagata, I. And Kobayashi, R., 1966. "Prediction of Dissociation Pressure of Mixed Gas Hydrates From Data for Hydrates of Pure Cases with Water", *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, 5 (4(Nov.)), 466-469.
- 51.- Narita, H., and T. Uchida. 1996. "Studies on Formation/Dissociation Rates of Methane Hydrates". 2<sup>nd</sup> Intl. Conf. On Natural Gas Hydrates. Toulouse, France.
- 52.- Nerheim, A. R., T. M. Svartaas, and E. J. Samuelson. 1992. "Investigation of Hydrate Kinetics in the Nucleation and Early Growth Stage by laser light Scattering". Second (1992) International Offshore and Polar Engineering Conference 1:620-627.
- 53.- Ng, H. J., and D. B. Robinson, "The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water System", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 4, 293-298, (1983).
- 54.- Nikitin, B. A. 1936. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 227:81.
- 55.- Parameswaran, V. R., M. Paradis, and T. P. Handa. 1988. "Strength of Frozen Sand Containing Tetrahydrofuran Hydrate". 3th Chemical Congress of North America. Toronto, Canada.
- 56.- Parrish, W. R., and J. M. Prausnitz, "Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. II, No. 1, 26-34 (1972).
- 57.- Ripmeester, J. A., and D. W. Davidson. 1977. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 43:189.
- 58.- Ripmeester, J. A., and D. W. Davidson. 1981. *J. Mol. Struct.* 75:647.
- 59.- Ripmeester, J. A., et al. 1993. "Molecular Perspectives on Structure and Dynamics in Clathrate Hydrates". International Conference on Natural Gas Hydrates, p. 161. New York.
- 60.- Roar Larsen, Norwegian University of Science and Technology, Norway; JP Long, Joseph P Lederhos, Amadeu KW Sum & E Dendy Sloan Jr, Center for Hydrate Research, Colorado School of Mines, USA. "Kinetic Inhibition of Natural Gas Hydrates in Multiphase Applications".
- 61.- Robinson, B. B., and H. J. Ng. *Can. Petrol. Tech.*, 26, July-August.. December 1976. Hydrocarbon 95.
- 62.- Robinson, D. B., D. Y. Peng, and H. J. Ng, "Some Applications of the Peng Robinson Equation of State to Fluid Property Calculations", *Proceeding of 56<sup>th</sup> Annual GPA Convention*, 11-17 (1977).
- 63.- Roozeboom, H. W. B. 1884. *Rec. Trav. Chem. Pays - Bas.* 3:26.

- 64.- Saito. S., D. R. Marshall, and R. Kobayashi, "Hydrates at High Pressures: Part II. Application of Statistical Mechanics to the Study of the Hydrates of Methane, Argon, and Nitrogen", *AIChE Journal*, Vol. 10, No. 5, 734-740 (1964).
- 65.- Sanjay Kumar.
- 66.- Selim, M. S., and E. D. Sloan, "Hydrates Dissociation in Sediment", *SPE preprint* 16859 (1987).
- 67.- Selim, M. S., and E. D. Sloan. 1989. *AIChE J.* 35:1049.
- 68.- Sivalls, C. R., 1976. "Glycol Dehydrator Design Manual", *Proc. Gas Conditioning Conf.*, Univ. of Oklahoma, 39pp.
- 69.- Sloan ED Jr: *Clathrate Hidrates of Natural Gas*, 2da ed. Nueva York, Nueva York, EUA: Marcel Kekker, Inc., 1998.
- 70.- Sloan, E. D. 1990. "Clathrate Hydrates of Natural Gas". Marcel Dekker Inc., New York.
- 71.- Suess E, Torres ME, Bohrmann G, Collier RW, Greinert J, Linke P, Rehder G Trehu A, Wallman K, Wincker G y Zuleger E. "Gas Hydrate Destabilization: Enhanced Dewatering, Benthic Material Turnover and Large Methane Plumes at the Cascadia Convergent Margin," *Earth and Planetary Science Letters* 170, no. 1-2 (Junio de 1999). 1-5.
- 72.- Svartas, T. M. 1996. "Kinetics of Formation of Natural gas Hydrates. 2<sup>nd</sup> Intl. Conf. On Natural Gas Hydrates. Toulouse, France.
- 73.- Timothy S. Collett, United States Geological Survey Denver, Colorado, EUA, Rick Lewis, Greenwood Village, Colorado; Takashi Uchida, Japan Petroleum Exploration Company, Ltd. Chiba, Japón. "El creciente idrate en los hidratos de gas". *Oilfield Review*, Schlumberger, Otoño del 2000.
- 74.- Trell, R. E. and Campbell, J. M., 1966. "prediction of the Behavior of Hydrocarbon Clathrate Solutions", *Proc. 151<sup>st</sup> Meet. Of Am. Chem. Soc., Petr. Chem. Div., Pittsburg, Penn., March 23-26, p. 61.*
- 75.- Tzirita, A. 1991. *A study of Electrical and Thermal Properties and their use to Detect Natural Gas Hydrates in Ocean Sediments*". Ph. D. Dissertation. Texas A&M University, College Station, T. X.
- 76.- Van der Waals, J. H. And Platteeuw, J. C., 1959. "Clathrate Solutions", *Advances in Chemical Physics*, Vol. 2. Edited by I, Prigogine, Interscience Publ., a division of John Wiley & Sons, New York, 1-57.
- 77.- Villard, P. 1888. *Compt. Rend.* 106:1602.
- 78.- Villard, P. 1890. *Compt. Rend.* 111:302.

## REFERENCIAS

- 79.- Vysniauskas, A., and P R. Bishnoi. 1983a. "in Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence and Recovery", ed. J. L. Cox. Butterworths. Chem. Eng. Sci. 38:1061.
- 80.- Vysniauskas, A., and P R. Bishnoi. 1985. Chem. Eng. Sci. 40:299.
- 81.- Yuri F. Makogon, W.J. Cieslewicz. "Hydrates of Natural Gas". PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, (1981).
- 82.- Yuri F. Makogon. "Hydrates of Hydrocarbons". PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, (1997).
- 83.- <http://marine.usgs.gov/fact-sheets/gas-hydrates/title.html>
- 84.- <http://sts.gsc.nrcan.gc.ca/page1/hydrat/hydrates.html>
- 85.- <http://walrus.wr.usgs.gov/resources/hydrate.html>
- 86.- <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/hydrate.htm>
- 87.- [http://www.fe.doe.gov/oil\\_gas/methanehydrates/98hydratestrategy.pdf](http://www.fe.doe.gov/oil_gas/methanehydrates/98hydratestrategy.pdf)
- 88.- <http://www.gri.org/cgi-bin/re?url=http%3A//www.gri.org/pub/oldcontent/tech/e+s/glydehy/refs.htm>