

01174



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“ANÁLISIS DE FORMACIÓN DE HIDRATOS EN POZOS DE
GAS OCASIONADO POR ESTRANGULAMIENTO, MODELADO
PARA LA OPTIMIZACIÓN DE FLUJO EN POZOS DE GAS
UTILIZANDO ESTRANGULADORES AJUSTABLES”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (PETROLERA)

P R E S E N T A :

ING. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ HUERTA

**DIRECTOR DE TESIS: M. EN I. NESTOR MARTÍNEZ ROMERO
CODIRECTOR DE TESIS: DR. YURI V. FAIRUZOV**

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F.

ABRIL 2005

m343842



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por permitirme estar en este mundo, dándome la oportunidad de cumplir uno de mis anhelos, llegar a este momento, permitirme ser mejor y valorar cada instante de mi vida, ya que de las ilusiones nacen los sueños, en los sueños se recrean y se dibujan las formas que en la vida se vuelven realidad.

A MIS PADRES: Maria de los Ángeles y Arturo

Por dame la vida, por haberme cuidado cuando era indefenso, y siempre estar conmigo, por confiar en mi y siempre estar conmigo. Siempre serán lo mejor de mi vida, mi reconocimiento y amor incondicional.

A MIS HERMANOS:

Mis grandes amigos, les agradezco el estar siempre conmigo, nuestras diferencias nos han hecho estar cada vez mas unidos, con ustedes aprendí el valor de la amistad, por su inmensa alegría que siempre ha contagiado mi vida, Adrián, Francisco, Arturo y Ángel mi amistad y cariño sinceros.

A MI AMADA ESPOSA LUPITA:

Por tu amor, apoyo incondicional, paciencia , consejos ,por estar conmigo, y por todos los instantes que hemos vivido juntos, estamos en una nueva etapa de nuestra vida gracias por todo tu cariño, sin ti éste logro no hubiese sido posible. TE AMO.

AGRADECIMIENTOS

A MIS PROFESORES :

Dr. Carlos Oropeza Vázquez, Dr. Fernando Samaniego V., Dr. Jesús Rivera R., M. en I. Francisco Sánchez Arredondo, M. en I. Luzbel Napoleón Solórzano, M. en I. Noel Santamaría Guevara, M. en C. Jaime Ortiz Ramírez, que participaron en mi educación, gracias por transmitirme sus conocimientos.

Dr. Jorge A. Arévalo Villagran, M. en I. José Ángel Gómez Cabrera por brindarme su amistad y apoyo incondicional.

A MIS DIRECTORES DE TESIS:

M. en I. Néstor Martínez Romero, Dr. Yuri Fairuzov V., por darme su apoyo incondicional, guiarme sabiamente en este trabajo, por su tiempo, pero sobre todo por su confianza y amistad sincera nunca tendré con que agradecerles todo lo que han hecho por mi.

A PEMEX EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN:

Por la oportunidad de superación que me brindó, por medio del apoyo incondicional del Ing. Jesús Vázquez Guevara ,Ing. Oscar G. Valdez López, el Coordinador de Operación de Pozos e Instalaciones:Ing. Agustín Armando Mejía Sánchez, el Gerente del activo Veracruz: Ing. Jorge A. Fernández Venegas, al subdirector de la R. N. Ing. Alfredo E. Guzmán Valdizán.

EN ESPECIAL A:

M. en I. Teódulo Gutiérrez Acosta, gracias por su apoyo, por haber confiado en mi, gracias por toda la ayuda que me brindó para la realización es este sueño, mi mas sincero reconocimiento por siempre.

	CONTENIDO	Página
	RESUMEN	01
	LISTA DE TABLAS	03
	LISTA DE FIGURAS	05
CAPITULO I	INTRODUCCIÓN	
	I.1 Generalidades.	07
	I.1.1 Solubilidad del gas en al agua.	12
	I.2 Revisión de literatura.	19
	I.2.1 Densidad de los hidratos de gas.	24
	I.2.2 Elasticidad de los hidratos.	29
	I.3 No hay trabajo que permita matemáticamente proponer el problema y dar solución.	32
	I.3.1 Mecanismos de formación y tipos de cristalización de los hidratos de gas.	34
	I.3.2 Métodos para determinar las propiedades de los hidratos.	39
	I.4 Objetivos.	41
	I.5 Descripción del trabajo.	43
CAPITULO II	II MODELO MATEMATICO DE FLUJO DE GAS ATRAVÉS DE ESTRANGULADORES	
	II.1 Ecuaciones básicas.	45
	II.2 Ecuaciones de estado.	55
	II.3 Cálculo de propiedades con ecuaciones de estado	62
CAPITULO III	III. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS.	76
	III.1 Ecuación fundamental de la termodinámica.	84
	III.2 Cálculo de propiedades termodinámicas.	87
CAPITULO IV	IV. VALIDACION DEL MODELO DESARROLLADO	
	IV.1 Descripción de datos de campo.	96
	IV.2 Comparación de resultados de la simulación con datos de campo.	99
CAPITULO V	V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
	V.1 Conclusiones	111
	V.2 Recomendaciones	113
	REFERENCIAS	114
	REFERENCIAS	121

RESUMEN

El presente trabajo sienta las bases para resolver la problemática actual referente al manejo de gas natural en pozos petroleros a altas presiones, que en determinadas circunstancias origina taponamiento en las líneas de descarga debido a cambios sustantivos de presión y temperatura, debido a la formación de hidratos.

La prevención de formación de hidratos de gas requiere inversiones substanciales (alrededor de un 10 a un 15% del costo de la producción). Remover los tapones continuos en pozos terrestres es muy costoso⁸².

Es muy importante dar respuestas a los problemas básicos que se presentan: como prevenir la formación de hidratos, remover los tapones de hidratos de los pozos y tuberías.

La inhibición, calentamiento, y diferentes métodos físicos semejantes 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 físicos⁸³.

Los hidratos son compuestos muy parecidos al hielo y se forman por la reacción entre el agua líquida y gases más ligeros que el n-butano. Los hidratos se conocen por sus estructuras las cuales se clasifican en tipo I, tipo II y tipo H.

Para evitar la formación de hidratos en la actualidad existen diferentes alternativas como son: deshidratación por absorción, calentamiento del gas, inyección de aditivos (metanol), etc. La aplicación de estas alternativas depende de las condiciones de operación y de los costos que representa.

Se realizó un modelo matemático, que nos lleva a la solución de este problema utilizando elementos mecánicos, como son estranguladores , para poder manejar la producción de pozos de alto potencial al inicio de su explotación, con lo que se abatirían costos ya que representa una manera más sencilla y económica de operación.

Por lo anterior el modelo nos permite conocer las características del gas como son la entalpía, presión y temperatura en el estrangulador y otros parámetros para definir las condiciones de formación de hidratos y prevenir su formación, así como controlar el fenómeno en el momento que se estén operando los pozos productores de gas mediante arreglos de estranguladores ajustables instalados en el pozos antes de entrar en operación con lo anterior se espera obtener los siguientes beneficios:

- Determinar de manera analítica la formación de hidratos mediante un modelo matemático.
- Evitar que se difiera la producción por taponamiento de líneas al generarse hidratos de gas.
- Abatir los costos materiales y humanos ya que el tipo de instalación que se propone es sencilla, para su control una vez que se conoce el fenómeno.
- Operar con mayor seguridad ya que al existir menos interconexiones existen menores riesgos en la operación.

Existen diversos métodos para determinar las condiciones de formación de hidratos: utilizando constantes de equilibrio, a partir de la densidad relativa del gas, entre otras. Por lo que cada método tiene su propia desviación respecto a datos reales. De los métodos que se describen en este trabajo el que se utilizó fue el método de la ecuación cúbica utilizando diferentes ecuaciones de estado, como son Peng-Robinson-Stryjek-Vera, Van der Walls y Platteuw.

Se utilizó la ecuación de Van der Walls para el cálculo de fugacidades, para el cálculo de propiedades de hidrocarburos así como el cálculo del gasto másico, etc. El modelo requiere como datos la presión, temperatura y composición del gas. Contiene una base de datos con las propiedades de cada componente requeridas para el cálculo de formación de hidratos.

Se utilizó el método de Newton-Rhapson, como herramienta numérica para encontrar la convergencia de las ecuaciones cúbicas que nos determinaron las condiciones del gas para cada variación de presión y temperatura en función de la composición del gas de cada pozo a analizar.

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1.1	Estructura y condiciones de formación de hidratos para varios gases.	26
1.2	Densidad de los hidratos CH ₄ y H ₂ S.	27
1.3	Dependencia de los coeficientes a y b con respecto a la presión.	36
2.1	Valores de los coeficientes A y B para determinar las constantes de Langmuir.	48
2.2	Valores de las constantes a, b y c, para determinar la presión de vapor del agua.	49
2.3	Valores de los coeficientes que intervienen en las ecuaciones, que describen las condiciones de formación de hidratos en diferentes sistemas.	52
2.4	Condiciones de estabilidad de los hidratos de algunos compuestos a la presión atmosférica y dentro del rango de temperaturas T > 1°K.	53
2.5	Resultados de condiciones de equilibrio para un sistema cerrado.	61
2.6	Muestra de parámetros u, w, Ω _a , Ω _b , r ₁ , r ₂ , r ₃ , y r ₄ .	64

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
2.7	Parámetros de Kihara para interacciones de gas-hidrato.	69
3.1	Tabla de derivadas de propiedades molares parciales.	85
3.2	Modelos que muestran la invariancia.	94
4.1	Condiciones de presión en la apertura de un pozo.	97
4.2	Condiciones de presión y temperatura para control de pozo Madera 1.	97
4.3	Condiciones de presión y temperatura realizando cambios de estrangulador.	98
4.4	Parámetros de presión, temperatura calculados para un pozo de gas seco utilizando el modelo propuesto.	100
4.5	Parámetros de presión y temperatura, así como la diferencia de temperaturas en el estrangulador y después del estrangulador.	102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1.1	Cavidades de agua enlazada por hidrógeno que forman clatratos de los hidratos	09
1.2	Variaciones en la disolución, condensación y vaporización del agua en el trayecto de fluidos.	10
1.3	Solubilidad del metano en agua.	12
1.4	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.	13
1.5	Solubilidad del metano en agua en función de presión y temperatura.	15
1.6	Proporción del gas en agua antes de formar y ya formados los hidratos bajo condiciones de presión y temperatura.	16
1.7	Muestra los tipos de estructuras de los hidratos I y II.	18
1.8	Variación en las condiciones de presión y temperatura del flujo de fluidos, en el complejo de producción.	20
1.9	Diferentes formas de los agregados de moléculas de agua.	34

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1.10	Arreglo de amarre de pozos utilizando estranguladores ajustables para pozos de gas seco dulce.	40
3.1	Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de n-butano.	80
3.2	Conductividad de calor en hidratos, agua y hielo.	82
3.3	Sistema modelo para reducir la ecuación fundamental de la termodinámica.	83
4.1	Arreglo de amarre de pozos utilizando estranguladores para pozos de gas dulce.	96
4.2	Flujo de gas a través de un estrangulador.	99
4.3	Arreglo de estranguladores del pozo Madera 1.	101
4.4	Condiciones medidas en el pozo Madera 1 a las cuáles existe formación de hidratos.	103
4.5	Resultados obtenidos con el modelo realizado, para el pozo Madera 1.	104
4.6	Comparación y validación de resultados obtenidos con el modelo.	
4.7	Condiciones de presión y temperatura en el sistema del pozo Madera 1.	105
4.8	Comportamiento de la velocidad de flujo en el sistema con respecto a la presión.	107
4.9	Comportamiento de la velocidad de flujo en el sistema con respecto a la temperatura.	108

I INTRODUCCIÓN

I.1 GENERALIDADES

La industria del petróleo se comenzó a interesar en la forma como se encontró que la formación de hidratos de gas, cuando se descubrieron en algunos ductos en la zona de Kazajstán¹. Desde entonces, la mayor parte de los esfuerzos de la industria relacionados con los hidratos estuvieron encaminados a evitarlos .

El reporte más comprensible de los hidratos de gas natural puede encontrarse en la monografía de Sloan (1990) y el artículo de Englezos (1993).

Hammerschmidt (1934) publicó el primer reporte de la transmisión de hidratos de gas natural por tuberías. Katz 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 se han hecho numerosas investigaciones, tanto teóricas como experimentales.

Los hidratos de gas son compuestos 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 esta 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 cuáles pueden levantar la temperatura de formación de hidratos a la temperatura a la cuál está operando.

Los factores secundarios que ayudan a acelerar el proceso de formación de hidratos son: velocidades de flujo altas, diferencia de presión, presencia de una pequeña "semilla" en forma de cristal de hidrato.

CAPITULO I INTRODUCCION

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.

El porcentaje para que la formación de la película de hidratos cubra completamente la interfase agua-gas depende de factores como son: la composición, estado de fase del gas, grado de subenfriamiento, estado estructural del agua, presión, y 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 disuelve 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.

Existen diferentes métodos para determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuáles se comienzan a formar los hidratos de gas tales como: Método grafico; El más común es el de Katz cuya limitante es el no ser aplicable a H_2S y otras soluciones ácidas.

Método analítico; Inicialmente se les consideraba que su comportamiento es lineal, actualmente su comportamiento se obtiene por métodos experimentales, para gases multicomponentes se aplica la propuesta básica de la "Teoría estadística de los Clathrates Nondtroichimetric".

Los hidratos obtenidos de una mezcla de gases se considera una solución sólida, y esto cumple la " Ley de Raoul's" . La incorporación de moléculas de gases dentro de las pequeñas y grandes cavidades en las estructuras de hidratos, se describe por el "Modelo tridimensional 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 usa " 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 y las condiciones de equilibrio se describen por medio de la " Teoría del potencial" , y publicada por Lennard-jones y sus modificaciones posteriores, cuyas bases se encuentran en el método de Van der Waals.

Método experimental; Consiste en la simulación de formación de hidratos de gas, emprendido por Deaton y Frost. A partir de la 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 cuál no se formarán 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.

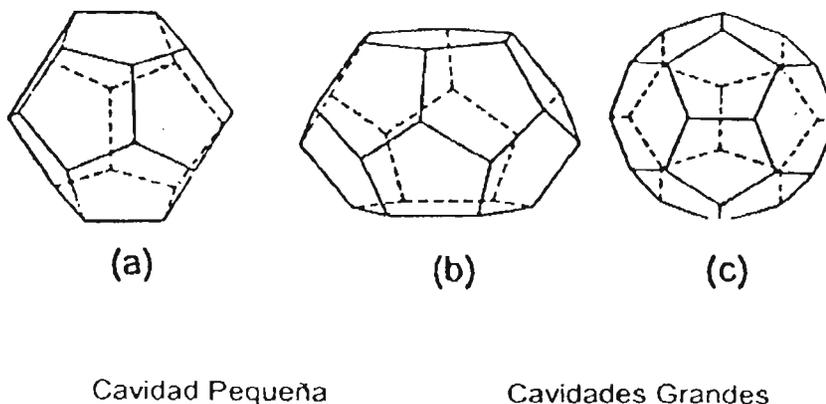


Fig. 1.1 Cavidades de agua enlazada por hidrógeno que forman clatratos de los hidratos²¹.

CAPITULO I INTRODUCCION

La figura 1.1 muestra los resultados experimentales obtenidos por Katz (1959)² a cerca 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.

Una solución práctica en la formación de hidratos, puede determinarse analizando la redistribución de humedad entre los gases de vapor y líquido a las condiciones presentes.

Esas condiciones son: presión, temperatura, composición y porcentaje de concentración de gases, especialmente en presencia de distintas sustancias inyectadas al flujo; por ejemplo, un inhibidor de formación de hidratos.

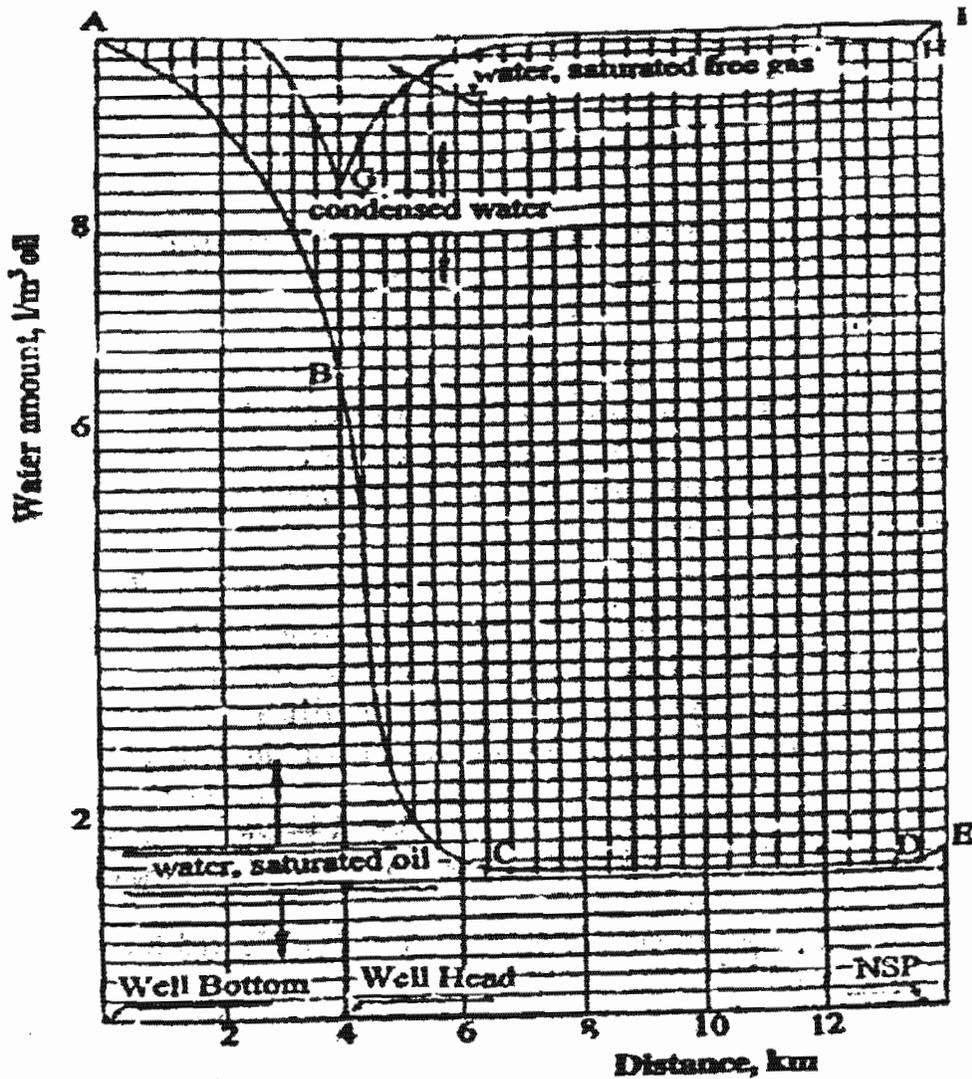


Figura 1-2 variaciones en la disolución, condensación y vaporización del agua en el trayecto de fluidos.

En la figura 1.2 muestra la redistribución de fases del agua dentro del sistema yacimiento-pozo-superficie; en éste se observa que todos los componentes fluidos se encuentran en la fase líquida.

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 se encuentra saturando al gas libre, también se condensan (línea G-H).

Como se muestra en la figura 1.2 cerca del 85% del agua disuelta en hidrocarburos y que tiene como destino el separador, se condensa dentro del pozo y tuberías.

I.1.1 SOLUBILIDAD DEL GAS EN EL 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 hidratos. Los gases ácidos CO_2 y H_2S 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:

$$RT \ln(f_i / N_i) = RT \ln K_i + V_i(P - P_0) \quad \text{I.1}$$

en donde:

f_i = volatilidad del gas en la fase gaseosa (MPa)

N_i = número de moles de gas disuelto en relación al número 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_1 = volumen molar parcial de los componentes gaseosos disueltos en agua
(cm^3/mol)

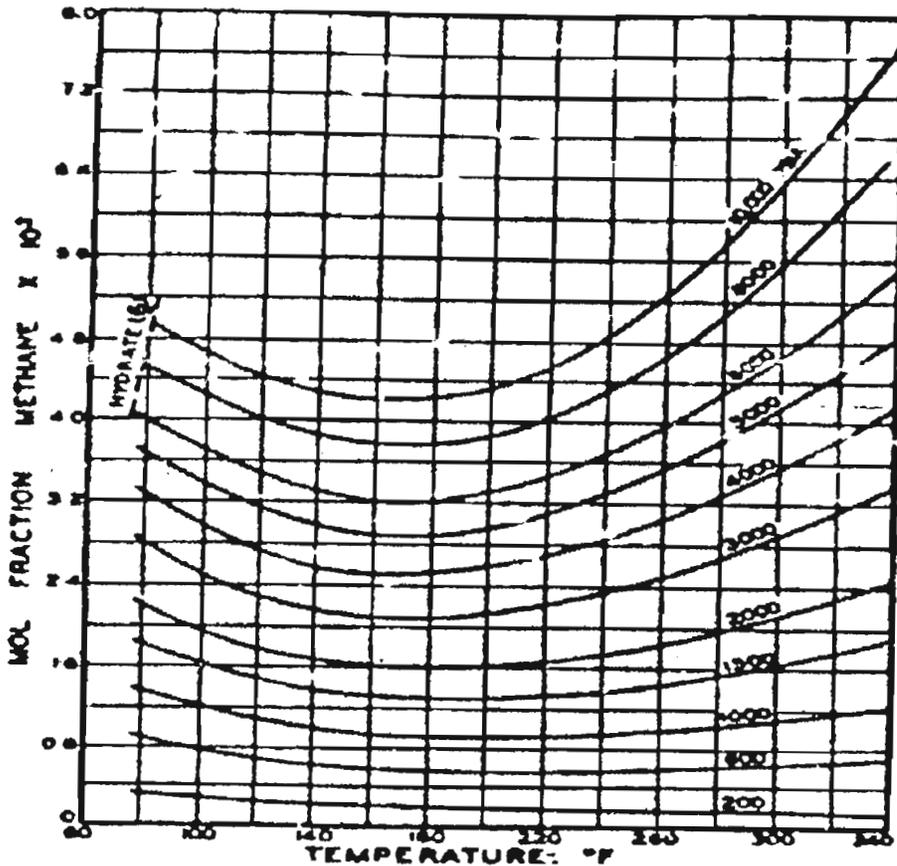


Figura 1-3 solubilidad del metano en agua⁸².

La Fig. 1.3 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 1959²).

CAPITULO I INTRODUCCION

En la universidad de Texas se estudió la solubilidad de los gases en agua bajo condiciones de Presión y Temperatura de formación de hidratos durante el estudio y utilizando 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 el resultado de un cambio muy marcado en las fuerzas de tensión superficial en la interfase 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 1.4).

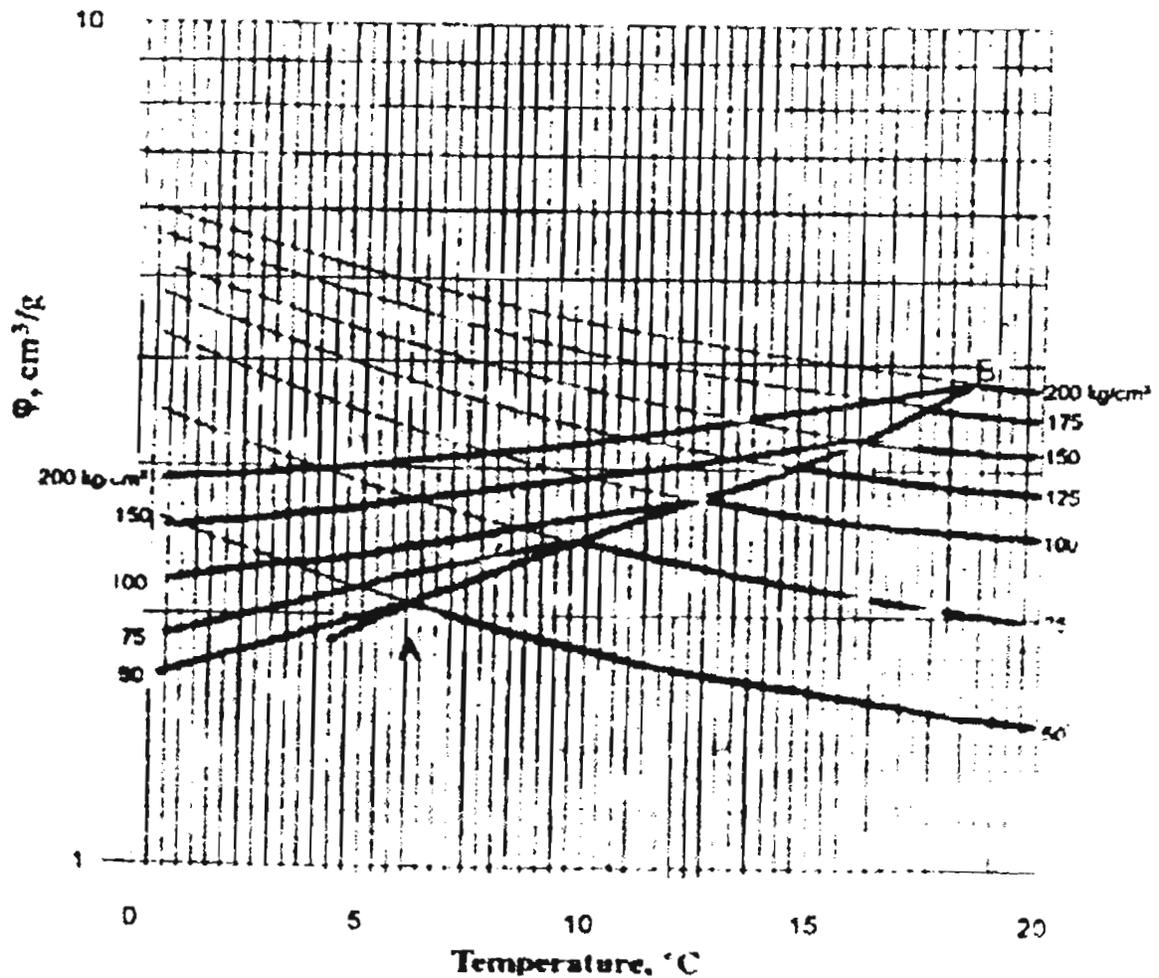


Figura 1-4 dependencia de la solubilidad del metano en agua bajo las condiciones de presión y temperatura en el contacto gas-agua en los límites de la película de hidratos⁸².

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 1.4).

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 comienza a formar los bloques de hidratos.

CAPITULO I INTRODUCCION

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.

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.

El diagrama para la solubilidad del gas en agua (figura 1.6) muestra 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 1.6).

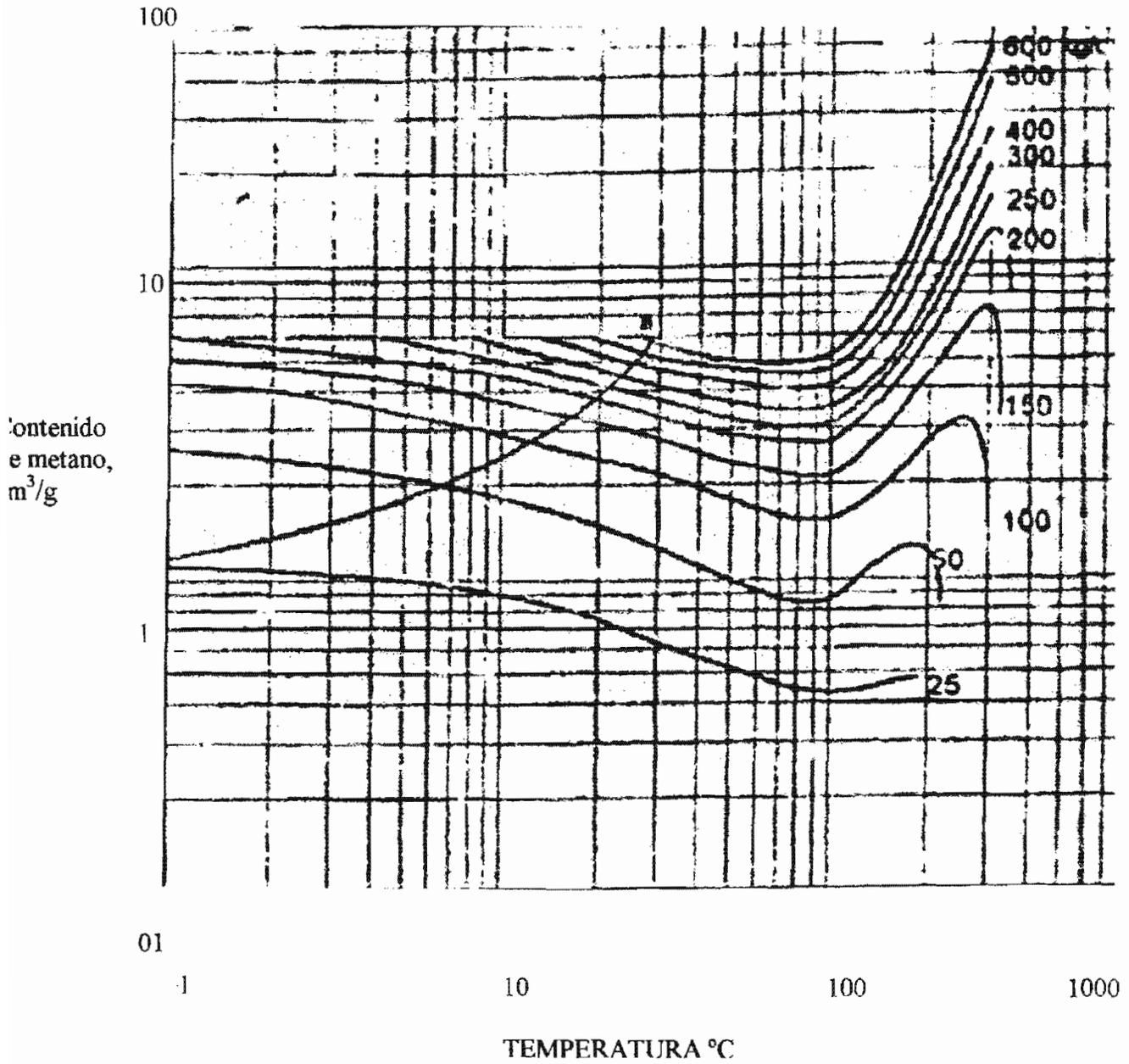


Figura 1-5 Solubilidad del metano en agua en función de presión y temperatura⁶².

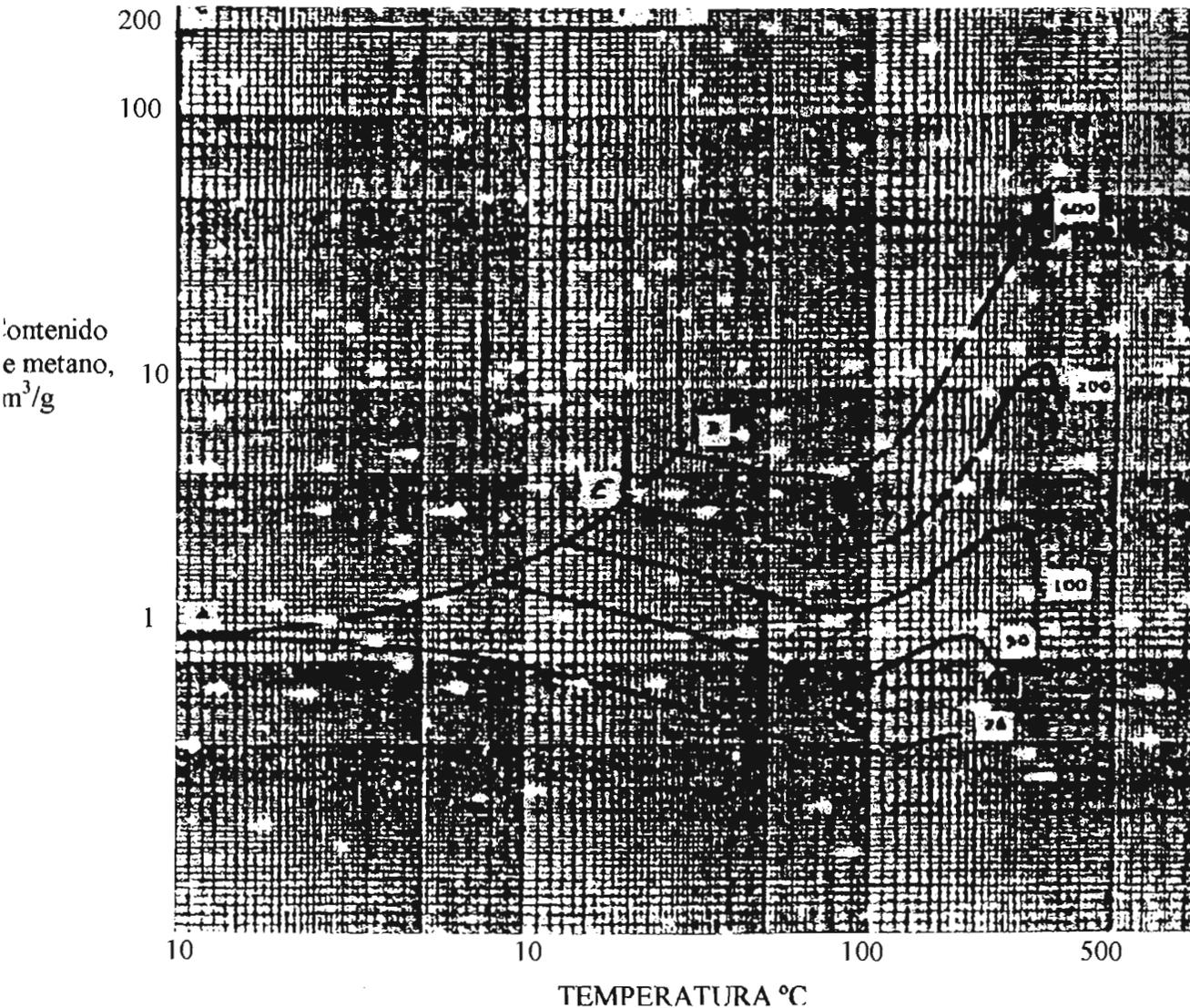


Figura 1-6 Proporción del gas (cc/g) en agua antes de formar, y ya formados los hidratos (C-D), bajo condiciones de presión y temperatura (A-B.- curva de equilibrio para la formación de hidratos)⁸².

Por ejemplo, a presiones de 2.6 Mpa y una temperatura de $0^{\circ}C$, 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 $20^{\circ}C$ un volumen de agua disuelve cuatro volúmenes de metano (punto E en figura 1.6); mientras que a las mismas condiciones en estado hidrato, un volumen de agua disuelve 208 volúmenes de gas (punto F en figura 1.6). Un volumen específico de agua incrementa en un rango del 26 al 32% durante su transición al estado hidrato, desarrollándose una alta presión de cristalización⁸².

I.2 REVISION DE LITERATURA

La estructura molecular de los hidratos se caracteriza por las moléculas huésped que se entrapan en una estructura molecular formando enlace químico; son estructuras en las cuáles las moléculas de agua encierran a las moléculas de gas. De hecho el nombre por el cuál se conoce a ésta clasificación de compuestos es "clathrates", que significa "To enclose with bars" (encerrar en una estructura o en un enrejado entrapar) proveniente del latin "ate" (estar asociado con).

Se acostumbra a definir a los hidratos como: cuerpos de solución sólidas, de composición mal definida, entre moléculas de hidrocarburos y moléculas de agua⁸⁴.

Se presentan cuando se tienen elevadas presiones y bajas temperaturas que favorecen la combinación de gases ligeros (oxígeno, metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, etc) 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 temperatura del punto de congelación del agua. 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.

Empíricamente, podemos representar 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.

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.

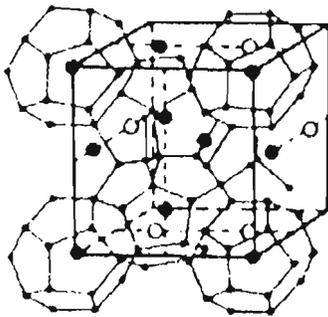
CAPITULO I INTRODUCCION

La solubilidad afecta la velocidad de formación, porque es la que gobierna la disposición estructural de la molécula huésped en el agua³.

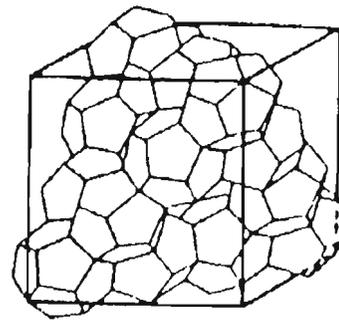
Katz⁴ y sus compañeros de trabajo admitieron que los diversos hidratos de hidrocarburos puros forman soluciones sólidas unos con otros. De acuerdo con este principio, los hidratos de gas natural son isomorfos y tienen una misma estructura interna. Carson y Katz⁴ no acreditan la formación de hidratos con moléculas a partir del pentano, con esto es razonable suponer que los hidrocarburos pesados ($C_5 +$) no forman hidratos.

Como se muestra la figura 1.7 los tipos de estructuras de los hidratos de acuerdo a la configuración de celdas.

Configuración de celda unitaria de estructura I



Configuración de celda unitaria de estructura II



Círculos negros indican cavidades pequeñas
Círculos blancos indican cavidades grandes

La figura 1.7 Muestra los tipos de estructuras de los hidratos I y II⁵.

CAPITULO I INTRODUCCION

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 gas³.

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 agua⁶.

De varios estudios se llegó a la conclusión de que esos compuestos 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 gas³.

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 vapor o líquida en forma individual, o a partir de las dos fases presentes⁷. Si existen condiciones favorables de temperatura y presión, puede ocurrir la formación de dichos compuestos.

Una reducción de temperatura entre el fondo del pozo y la superficie, llega a causar hidratos cuando el vapor de agua contenida en el gas, que aumentará a medida que la temperatura del gas disminuya, tendiendo a la temperatura ambiente.

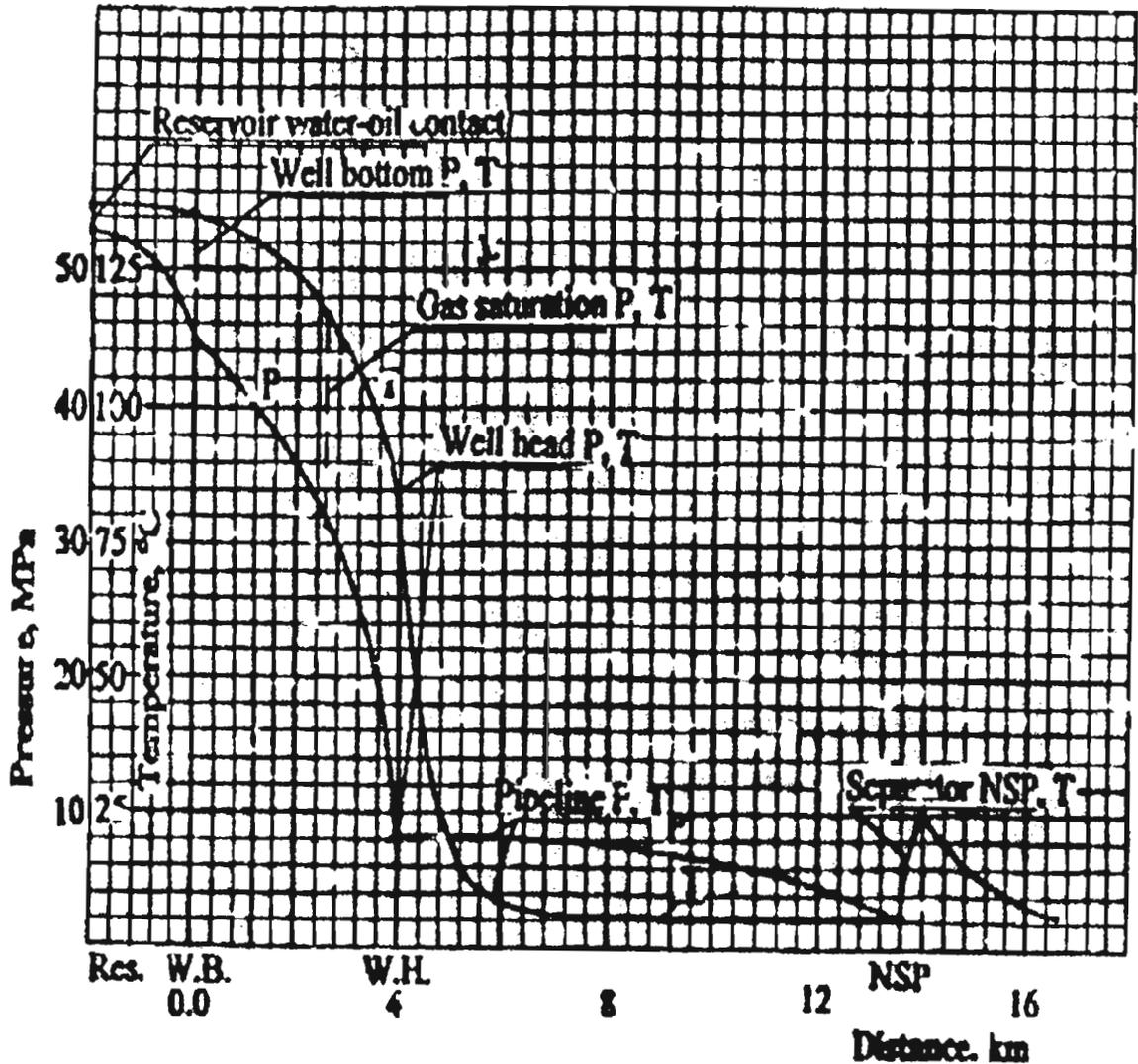


Figura 1-8 variación en las condiciones de presión y temperatura del flujo de fluidos, en el complejo de producción.

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 hidratos⁸.

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.

CAPITULO I INTRODUCCION

A esa profundidad se verifica que la temperatura no esté afectada por las variaciones ambientales durante el curso del día³.

Unos de los métodos de simulación más eficiente fue el emprendido por Deaton y Frost¹³, el cuál 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, por lo que tenemos que:

- a) Es posible trazar para cada celda 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 cuál no se formarán hidratos.
- 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 con 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 éste bajo la forma de masa porosa, similar en su aspecto a la nieve.

CAPITULO I INTRODUCCION

Villard¹⁰, Frost, Katz¹¹, estudiaron los hidrocarburos puros, consiguiendo aislar solamente los hidratos de metano, propano y n-butano. Muchos de éstos 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 ₄	99.7 %
CO ₂	0.3 %

Composición que muestra una influencia de ser impurezas capaces de formar hidratos. Katz¹¹ obtuvo el hidrato de metano a 77.8 Mpa y 28.8 °C. Una u otra experiencia indican, por ejemplo, que la máxima temperatura de formación de hidratos de metano es a 57 °C.

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.

Como resultado de los estudios experimentales se determinó (Makogon 1974, 1981)¹², que los proceso 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.

CAPITULO I INTRODUCCION

- 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 absorbadora, provoca el crecimiento del cristal.
- La generación de la superficie absorbadora 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 absorbadora 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 absorbadora en crecimiento, en forma esparcida, por medio de una difusión tipo túnel.

Los cristales masivos crecen con más 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 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, disolviéndose en un volumen de agua, o formar nuevos estereotipos de cristales.

La cinética de formación de hidratos se ve sólo desde el aspecto de acumulación de hidratos, dependiendo del grado de flujo subenfriado y turbulencia. Esos son sólo 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 las condiciones.

I.2.1 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 las siguientes ecuaciones :

Para la estructura I

$$\delta' = \frac{(46H_2O + 6M\alpha_1)(1/N)}{a^3} \quad 1.2$$

Para la estructura II

$$\delta' = \frac{(136H_2O + 8M\alpha_1)(1/N)}{a^3} \quad 1.3$$

En donde :

M = peso molecular del hidrato , g / mol .

N = numero de Avogadro (6.0248×10^{26} moléculas g / mol)

a = constantes de las 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 generalizada:

$$\delta = \frac{\sum M_{hi}}{\sum V_i 18 n_i} = \frac{\sum K_i (M_{gi} + 18 n_i)}{\sum K_i V_i 18} \quad 1.4$$

En donde :

δ = densidad de hidrato, g/cm³

M_{hi} = peso molecular del i-esimo componente del hidrato, g / mol.

V_1 = volumen especifico del agua en estado hidrato , cm³ /g

K_1 = fracción mol de i-esimo componentes de gas formador de hidrato , con peso molecular M_{gi} en el hidrato.

n = porcentaje del numero de moléculas de agua en el numero i-esimo componente de moléculas de gas formadoras de hidratos, obtenidos por la ecuación 1.5 y 1.6 . la magnitud depende de las condiciones de presión y temperatura.

Para los hidratos estructura I

$$n' = \left(\frac{23}{\sum_{A,B,C,K} \alpha_1 + 3 \sum_{A,B,C,K} \alpha_2} \right) \quad 1.5$$

Para los hidratos estructura II

$$n' = \left(\frac{17}{2 \sum_{A,B,C,K} \alpha_1 + \sum_{A,B,C,K} \alpha_2} \right) \quad 1.6$$

CAPITULO I INTRODUCCION

En donde :

a_1 =porcentaje de llenado de las cavidades pequeñas en las estructura del hidrato.

a_2 =porcentaje de llenado de las cavidades grandes en las estructuras del hidrato.

Se puede determinar "n" para todas las mezclas de gases utilizado las ecuaciones 1.5 y 1.6

La magnitud de V, a diferentes condición de presión y temperatura se encuentra mediante la ecuación:

$$V = V_0(1 + 1.125 * 10^4 * \Delta T) \quad 1.7$$

En donde :

V_0 = Volumen especifico del agua en estado hidrato para diferentes gases

$T = 273.15$ °K para la presión especifica cm^3 / g .

ΔT = temperatura diferencial entre el equipo y $T = 273.15$ °K

V = volumen especifico del gas en estado hidrato cm^3/g

Conociendo la composición de los hidratos y el volumen especifico del agua en estado hidrato para diferentes componentes (ver tabla 1-1) se puede encontrar la densidad del hidrato a condiciones especificas utilizando la ecuación .

Gas	Peso molecular (g/mol)	Presión de disociación a $T=273$ °k (mpa)	Constante de la estructura , a, (nm)	Volumen especifico del agua en estado hidrato a $T=273$ °k (cm^3/g)	Densidad de los hidratos a $T=273$ °k (cm^3/g)
CH_4	16.04	2.56	1.202	1.26	0.910
C_2H_6	30.07	0.53	1.203	1.285	0.959
C_3H_8	44.09	0.172	1.740	1.307	0.866
i- C_4H_{10}	58.12	0.113	1.744	1.314	0.901
CO_2	44.01	1.248	1.207	1.28	1.117
H_2S	34.08	0.096	1.202	1.26	1.044
N_2	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 1-1 Estructura y condiciones de formación de hidratos para varios gases

CAPITULO I INTRODUCCION

La densidad del hidrato incrementa con la presión . La densidad de los hidratos de CH₄ y H₂S se presenta en la tabla 1-2 , para diferentes presiones bajo condiciones de equilibrio.

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

Tabla 1.2 Densidad de los hidratos de CH₄ y H₂S.

I.2.2 ELASTICIDAD DE LOS HIDRATOS.

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

El conocimiento de las características de compresibilidad y fuerza en los hidratos se requiere durante el diseño de métodos para remover completamente los tapones de hidrato 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 de hidratos están limitados. Esos trabajos fueron realizados por Parameswaran y Paradis (1989)¹³ Calmeron, Baker y Handa (1990)¹⁴ ; y Jeanjean y Briaud (1990)¹⁵ . Numerosos trabajos relacionados al estudio de propiedades acústicas de los hidratos se determina 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 del laboratorio y por la extracción de muestras de núcleos deformes durante la perforación de pozos.

CAPITULO I INTRODUCCION

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 esta 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 de hielo, composición en volumen y peso de las fases. Las muestras se almacenan a condiciones seguras de Presión y Temperatura para previas pruebas que se llevaran acabo de 48-72 horas después de ser obtenida la muestra¹⁶.

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

$$e(t) = \frac{\Delta L(t)}{L_i} \quad 1.8$$

En donde (en unidades consistentes):

L = longitud inicial de la muestra

ΔL = cambio de longitud de la muestra bajo el efecto de presión a través del tiempo¹⁶

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

$$\sigma(\tau) = \frac{M_a(\tau)g}{A_i} [1 - \varepsilon(\tau)] = \sigma_i [1 - \varepsilon(\tau)] \quad 1.9$$

CAPITULO I INTRODUCCION

en donde:

$M_0(\tau)$ = masa aplicada a la muestra , Kg.

g = constante de gravedad

A_i = sección transversal de la muestra bajo presión , m.

$g(\tau)$ = variación en la longitud de la muestra bajo efecto de presión durante un intervalo de tiempo , m.

σ_i = tensión inicial en una muestra bajo presión , Mpa.

Se hicieron pruebas con muestras bajo compresión axial a proporciones de deformación de 10^{-6} a 10^{-3} .

A altos porcentajes de deformación, las fuerzas de deformación axial y compresión fueron prácticamente las mismas.

La inflexión de la curva tensión – tiempo corresponde a la magnitud de tensión a la cuál las fracturas microscópica comienzan a formarse en la muestra. Además , el incremento de tensión se transforma en la destrucción de una muestra. La máxima deformación elástica depende de la intensidad de la fuerza aplicada , de su magnitud y tiempo de aplicación .

$$\tau_1 = 221 * 10^{-3} (\varepsilon)^{-0.95} \quad (s) \quad 1.10$$

$$\tau_1 = 6.42 * 10^{-3} (\varepsilon)^{-1.11} \quad (s) \quad 1.11$$

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, esta dentro de los limites 0.12-0.34% de tensión, el segundo pico dentro de los limites 0.72-3.2% de tensión , los cuales corresponde a :

$$\varepsilon(\tau_1) = 7.11 * 10^{-2} (\varepsilon)^{0.0847} \quad 1.12$$

$$\varepsilon(\tau_1) = 8.49 * 10^{-2} (\varepsilon)^{0.151} \quad 1.13$$

CAPITULO I INTRODUCCION

En donde:

$\varepsilon(\tau_1)$ y $\varepsilon(\tau_2)$ = variación de la longitud, fracción.

ε = deformación bajo esfuerzos de tensión, σ^{-1}

La correlación que relaciona la tensión (σ) y la deformación (ε) para los casos de picos se define como:

$$\sigma_1 = 8.453(\varepsilon)^{0.151} \quad 1.14$$

$$\sigma_1 = 20.42(\varepsilon)^{0.00886} \quad 1.15$$

en donde

σ = tensión resultante de la fuerza aplicada mpa

ε = deformación bajo esfuerzos de tensión , σ^{-1}

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)⁸². Recientemente, no se han realizado experimentos ni se han encontrado datos teóricos acerca de los efectos de éstos campos durante la formación de hidratos. Makogon (1973)¹⁷ inicio 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 mas profundas con respecto al efecto de los campos electrostáticos en la formación de los 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 saturaciones en las estructuras de hidratos. La estimulación numérica de la magnitud del campo, la cual afecta substancialmente al sistema de equilibrio , produce un valor de tensión de $E \approx 10^5$ V / cm.

I.3 NO HAY TRABAJO QUE PERMITA MATEMÁTICAMENTE PROPONER EL PROBLEMA Y DAR SOLUCIÓN.

La problemática que se tiene en los pozos de gas de alta presión (mayor a 2500 psi), es que al instalar estranguladores fijos de 3/16", 1/8", 1/4", en algunos casos inclusive 5/16", se observa congelamiento en la línea de descarga antes de la válvula de seccionamiento, lo que genera una restricción de flujo por lo que se tiene un incremento de presión en el amarre del pozo (conexiones superficiales del pozo antes de la línea de descarga) y se tienen que operar los pozos de manera intermitente o inclusive cerrarlos, ya que se generan obstrucciones internas en la tubería que impiden el flujo (formación de hidratos). Este problema se tiene en los pozos fluyentes de alto potencial ya que en el inicio de su vida productiva, es necesario colocar estranguladores de diámetro pequeño para detener el movimiento del acuífero asociado al yacimiento, se ha intentado controlar este fenómeno de manera empírica con la instalación de estranguladores ajustables pero el comportamiento es diferente para cada pozo.

Hay otras alternativas que se utilizan en los activos donde se maneja gas seco como son: la inyección de glicol y la colocación de calentadores, que representa más riesgos en la operación, además de mayor inversión en recursos humanos y materiales.

En el Activo Integral Veracruz se han realizado trabajos prácticos para la solución de este problema pero han sido soluciones parciales porque no se tiene bien comprendido el fenómeno, ya que no se cuenta con un modelo matemático y por consecuencia no se cuenta con una solución analítica que permita tratar el problema de acuerdo a cada condición.

Con el incremento en la perforación de pozos para el desarrollo de campos nuevos como son: Vistoso, Madera, Apertura, Lizamba y seguir desarrollando los campos ya existentes como Cocuite, Playuela, etc.

Se tiene la perspectiva de incrementar la producción de gas seco por lo que el presente trabajo servirá como antecedente para entender el fenómeno y estandarizar la interconexión del pozo a la línea de descarga.

A continuación describiremos algunos métodos que permiten determinar la formación de hidratos, donde veremos que no hay un modelo que permita el control de formación de hidratos en la superficie (cabeza del pozo).

Debido a la compleja dinámica, que por sus características presentan los yacimientos petroleros y al cumplimiento de las demandas de producción; la asignación de recursos está condicionada a la justificación Técnico - Económica de cada uno de sus proyectos. Ante este reto, se presenta la oportunidad de desarrollar nuevos métodos y alternativas para abatir los costos de producción de hidrocarburos con lo que maximizaremos el valor económico del gas.

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 de 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 esta sólo previene la formación de cristales lo bastante grande como para restringir el flujo, excepto en lugares semejantes a válvulas u orificios pequeños.

I.3.1 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 dan 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 absorción superficial de moléculas de agua y gas.

CAPITULO I INTRODUCCION

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 bien en el volumen de agua (en forma volumétrica, procesos del crecimiento en forma de disfunción 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 disfunción 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 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 tipos de casos:

- El agua se encuentra en su estado de fase simple, vapor.
- El agua esta en dos fases, líquido- vapor o 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 1-9)

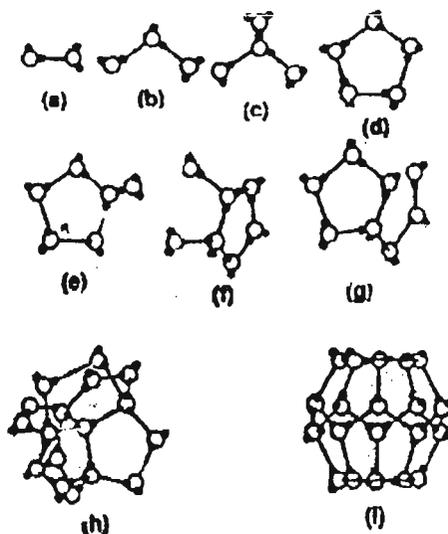


Figura 1-9 diferentes formas de los agregados de moléculas de agua¹⁶.

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 súper saturado. 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 satura al agua orientando 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 absorción 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.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO I INTRODUCCION

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

- Agua en estado líquido-gas.
- Agua en estado líquido-gas en estado líquido.
- Hielo-gas.
- 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.

Existen otras explicaciones sobre los mecanismos de formación de núcleos de hidratos durante el periodo inicial de congelación 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 hidratos se formó a partir del gas disuelto en agua. Sin embargo, durante este periodo, el proceso de formación de hidratos será limitado por la entrada difusiva del gas formador de hidratos al centro de cristalización. El porcentaje sinérgico, la transición de agua al 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 hidrato 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 ΔT pueden ser descritos por la ecuación:

$$J = ae^{-b\Delta T / 20\sqrt{P}} \sqrt{\Delta T} \quad \text{I.16}$$

CAPITULO I INTRODUCCION

en donde:

J = Porcentaje cinético de formación de núcleos de cristales de hidratos

P = Presión de formación de hidratos, Mpa.

ΔT = Depresión del punto de hidrato, °C.

a,b = Coeficientes cuyos valores dependen de la presión (ver tabla 1.3), 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 1.3 Dependencia de los coeficientes a y b con respecto a la presión.

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 cuáles 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 cuáles los cristales de hidratos se forman se determina (Sioan 1990⁷⁰) por:

$$r_{cr} = \frac{2\sigma V_H}{RT \left[\sum_{j=1}^2 Q_j \ln(f_j / f_{\infty,j}) + \frac{n_w V_w (P - P_{\infty})}{RT} \right]} \quad 1.17$$

σ = Tensión superficial del agua en la interfase hidrato-agua (dinas/cm).

V_H y V_w = Volúmenes moleculares de los hidratos y agua respectivamente (cm³/mol).

CAPITULO I INTRODUCCION

Q_j = Fracción molar de las moléculas huésped (gas) en las celdas libres dentro de la estructura del hidrato (fracción).

f_j y $f_{\infty,j}$ = Componente de volatilidad experimental y de equilibrio, a la temperatura T con exceso de presión $(P - P_{\infty})$, MPa.

n_w = 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 en láser para definir la formación de núcleos de hidratos (Nerheim, 1992¹³), los tamaños críticos de los núcleos están entre 5 y 30 nm. Los cristales de éste 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 disfunción de moléculas de gas y el crecimiento de cristales. Este fenómeno es muy importante para la formación de depósitos de hidratos de gases generadores de hidratos y difusión del agua en el poro.

1.3.2 MÉTODOS PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS.

Las propiedades de los hidratos de gas se determina por su composición y estructura cristalina. Actualmente se conoce mas 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.

En la actualidad los hidratos son estudiados a nivel molecular utilizando los mas avanzados instrumentos, tales como difracción de rayos x, espectroscopia infrarroja (IR), microcalorimetría cuántica, etc.

CAPITULO I INTRODUCCION

En los años 50^l s los análisis estructurales por medio de rayos x, Revelaron la estructura de los hidratos de gas (estructura I y II) . Mas 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.

La espectroscopia infrarroja (IR), permite determinar la interacción a nivel molecular (anfitrión- invitado, anfitrión-anfitrión, e invitado- invitado) en los hidrocarburo de gas . Esta interacción, relata que el movimiento de las moléculas en los hidratos de gas es vibratorio, rotacional de traslación 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 (NMP y FPR) juega un papel importante en el ciclo de investigaciones para propiedades del gas . Este método se basa en el estudio de propiedades de resonancia de las muestras de hidratos. Las transiciones del quantum ocurre 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 permite 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 permite juzgar varios defectos y 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 acabo en los hidratos de gas, reflejando las propiedades eléctricas (multipolaridad) del gas moléculas de agua; en particular, las constantes de relajación de moléculas de agua y gas. se mostró que estas constantes abarcan un amplio rango de valores los cuales dependen de la multipolaridad eléctrica, su polaridad, geométrica mutua entre cavidades y moléculas invitadas al campo (que conformaran la estructura).

CAPITULO I INTRODUCCION

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

El método de difracción neutrónica se usa muy poco, este permite estudiar la analítica de las moléculas participantes en la formación de hidratos; así como para obtener las características de movimiento de vibración, rotación, y translación en el hidrato de gas. numerosos trabajos muestran buenos resultados tanto con difracción neutrónica como con IR (espectroscópica infrarroja) .

El método por espectroscopia electrónica se basa en la difracción de electrones en las muestras de hidratos.

I.4 OBJETIVOS

El objetivo es analizar el fenómeno de la formación de hidratos en pozos de gas, por medio de un método analítico, para el cuál se utilizarán ecuaciones de estado, con lo que se determinarán las condiciones a las cuales se forman hidratos y así evitar el congelamiento de la línea de descarga sin afectar la productividad de los pozos mediante la utilización de elementos mecánicos (estranguladores ajustables), considerando su análisis de rentabilidad y tomando en cuenta los lineamientos en materia de seguridad internacionales aplicables en México. Así mismo los objetivos específicos que se cubrieron en el presente trabajo son:

1. Desarrollar un modelo Matemático utilizando ecuaciones de estado para determinar las condiciones de flujo conociendo las características del fluido para pozos de gas a diferentes presiones y temperaturas.
2. Validar el modelo desarrollado usando los datos de campo existentes.
3. Proponer el modelo desarrollado para su posible aplicación en los pozos de los campos de gas seco.
4. Plantear la posibilidad de desarrollar procedimientos para los movimientos operativos comunes en el manejo de pozos fluyentes de gas seco a altas presiones (cierre de pozos por libranzas, puesta en operación e incorporación de nuevos pozos, etc.)

ARREGLO DE ESTRANGULADORES EN POZOS DE GAS DE ALTA PRESION

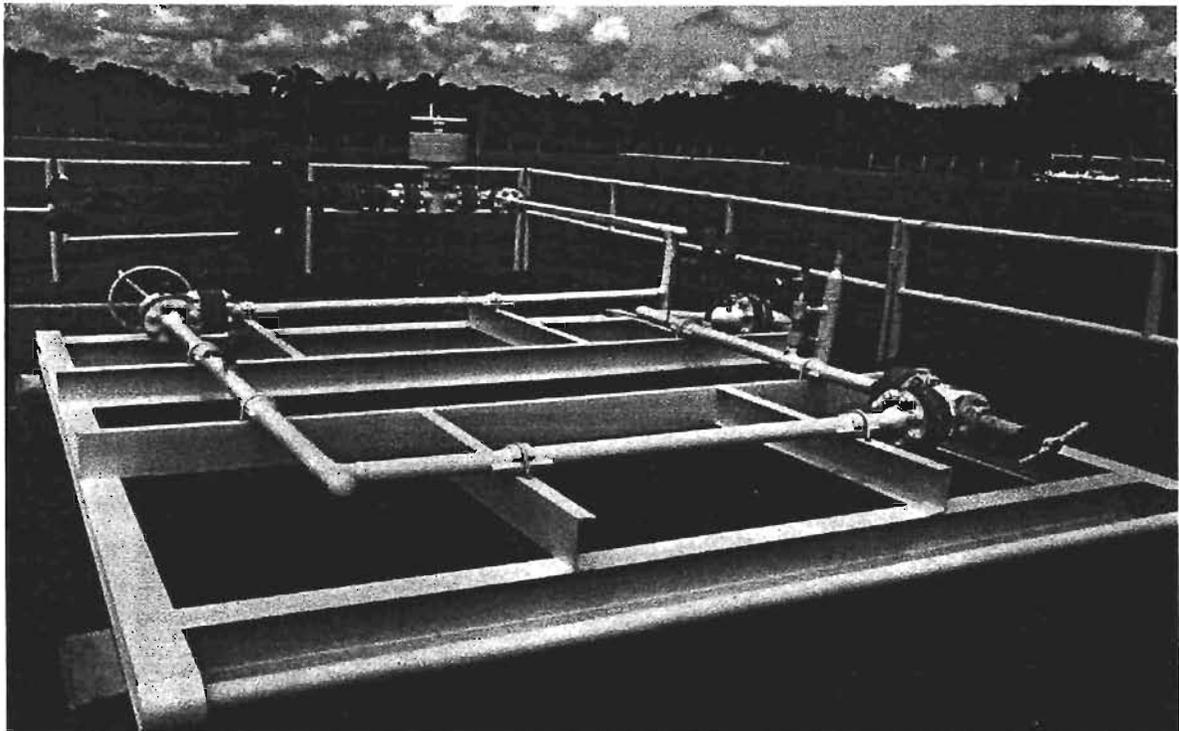
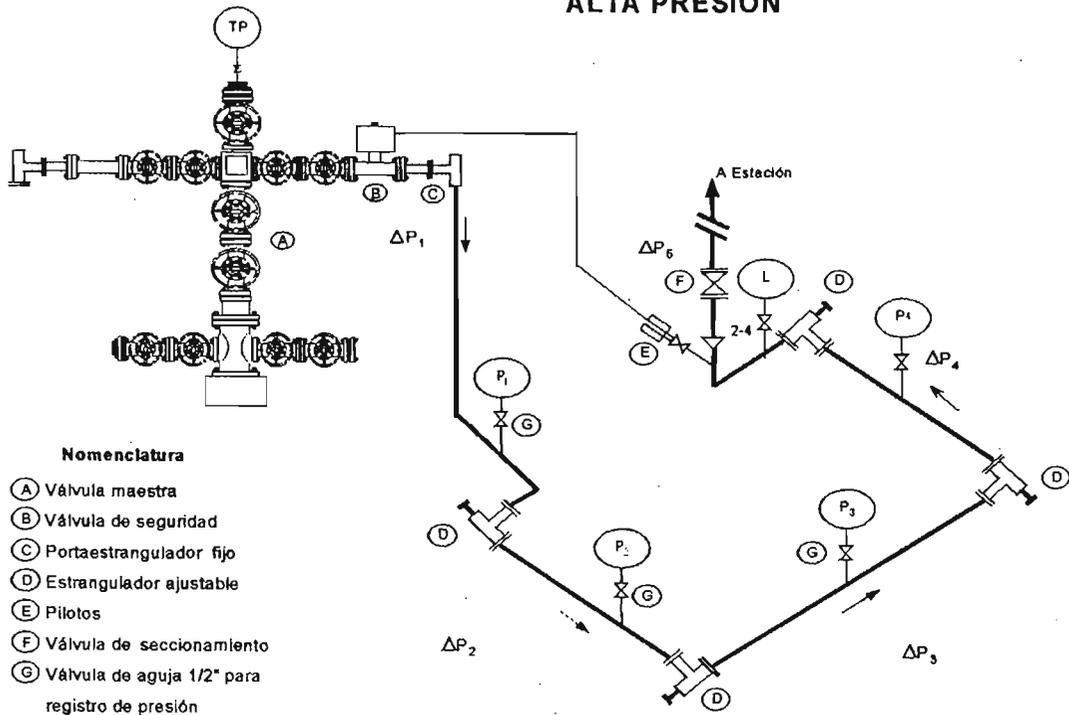


Figura 1.10 Arreglo de amarre de pozos utilizando estranguladores ajustables para pozos de gas seco dulce.

Como se muestra en la figura 1.10 se planteara un modelo matemático que nos permita simular el comportamiento del pozo con un arreglo de estranguladores ajustables para poder controlar la formación de hidratos.

Para lo cuál se desarrollo un modelo matemático para:

1. Programa de cálculo de propiedades del gas a partir de ecuaciones cúbicas.
2. Optimización del flujo de gas.

Los programas para obtener las propiedades termodinámicas de los fluidos y la característica de flujo de gas se muestran en el anexo A.

I.5 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.

En el presente trabajo se emplearon ecuaciones de estado y modelos matemáticos para generar un simulador que nos describa el comportamiento de flujo a través de estranguladores así como predecir y controlar la formación de hidratos.

La validación se realizará mediante la comparación de los resultados de la simulación con los datos de campo.

Con base en el modelo desarrollado y un estudio de los efectos de parámetros del diseño y las condiciones de operación del sistema de interconexión del pozo con la línea de descarga sobre la respuesta del sistema se desarrollarán procedimientos para las operaciones más comunes.

En la operación del sistema frecuentemente se tienen que realizar movimientos operativos por ejemplo:

- Operación intermitente de algunos pozos cuando se presenta el congelamiento en la línea de descarga.
- Cambio del gasto producido ocasionado por una disminución de la producción debido al cierre de pozos o a la operación intermitente debido a altas caídas de presión entre la cabeza del pozo y la presión en la línea de descarga.

CAPITULO I INTRODUCCION

- Cuando se incorporan nuevos pozos se ocasiona un incremento de presión en el sistema que genera por consecuencia un incremento en la presión de la línea de descarga por lo que ocasiona congelamiento en la interconexión entre el pozo y la línea de descarga.
- No se pueden explotar pozos de alto potencial de manera constante (presiones altas en la cabeza del pozo más de 5000 psi) con estranguladores de diámetro reducido (1/8", 3/16", 1/4", etc) debido a que se forman hidratos en la línea de descarga del pozo por las caídas de presión y por la presencia de agua libre de formación con la corriente de gas.

Para definir las estrategias de operación del sistema de producción (interconexión del pozo con la línea de descarga) es necesario tomar en cuenta el efecto del flujo transitorio sobre los principales parámetros del sistema. Es de interés particular conocer el tiempo que se requiere para evitar la formación de hidratos después de realizar algún movimiento operativo.

Un modelo de flujo para el sistema de interconexión entre el pozo y la línea de descarga que permite predecir la variación en el tiempo de:

- Presión
- Temperatura
- Patrón de flujo
- Velocidades de las fases en la tubería
- Congelamiento del agua libre debido a las caídas de presión originadas por el sistema (alta presión en la cabeza del pozo y una baja presión en la línea de descarga)

A partir del análisis de predicciones de la respuesta del sistema sobre lo planeado (por ejemplo, colocación del número adecuado de estranguladores en la interconexión del pozo con la línea de descarga). Se puede definir un procedimiento que permita obtener la variación deseada de los parámetros del sistema.

II MODELO MATEMATICO DE FLUJO DE GAS ATRAVÉS DE ESTRANGULADORES

II.1 ECUACIONES BÁSICAS

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

La solución más generalizada, basada en los estudios realizados sobre la estructura molecular de los hidratos, fue propuesta por Barrer y sus colaboradores (Barrel-Ruzichka, 1962)²⁰, quienes hicieron las siguientes suposiciones:

Las moléculas que tienden a atraparse para formar hidratos, no forman enlace químico estable con las moléculas de agua circundantes.

La interacción se da gracias a la fuerza de dispersión descrita por medio de la "teoría del potencial" publicada por Lennard-Jones⁸¹, o sus modificaciones posteriores.

La interacción de energía que se da durante el fenómeno de dispersión, es mucho más débil que la de los enlaces de hidrógeno. Esto permite reflejar el efecto de atrapamiento 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 cuáles, el soluto (molécula que da forma al hidrato) no influye en el solvente (el agua que toma la estructura del hidrato).

Al considerar un sistema cerrado en equilibrio, el cuál contiene M moles de la fase de vapor con composición X_i ($i= 1,2,3,n$), 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.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

$$F - MF^\beta - RT \sum_{i=1}^2 Q_{ij} * \left[\ln \frac{Q_{ij}}{\left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) * Z_{ij}} \sum_{j=1}^n Q_{ij} + \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) \right] \quad \text{II.1}$$

$$\mu_\beta = \mu_\beta - RT \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) \quad \text{II.2}$$

$$\mu_j = RT \ln \frac{Q_{ij}}{\left(1 - \sum_{j=1}^n Q_{ij}\right) * Z_{ij}} - RT \ln f_j + RT \ln \phi_j \quad \text{II.3}$$

Donde:

F = energía molar libre del agua en la estructura del hidrato vacía (Cal/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,...n).

Z_{ij}= suma estática del tipo de moléculas atrapadas en el tipo de cavidad.

V_i=porcentajes de tipos de cavidades en el numero de moles de agua en los hidratos.

μ_β = potencial químico del agua en su fase líquida o sólida (hielo) (Kg_{cm-gmol}).

μ^β = potencial químico del agua en su fase hidrato (Kg_{cm-gmol}).

f_i = volatilidad del j-esimo componente de gas, Mpa.

φ_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,..n) (moles).

R = constante universal de los gases (unidades consistentes).

T = temperatura del sistema en equilibrio,(°K).

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

El potencial de Gibbs (ϕ), 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, la entalpía H del sistema considerado se expresa como:

$$H = -T \frac{2d}{dT} \left[\frac{\phi}{T} \right] = -T \frac{2d}{dT} \left[\frac{N(F^\beta + PV_H) + S\phi_B}{T} \right] - NRT \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_i \frac{d \ln Z_{ij}}{dt} + MH_g \quad \text{II.4}$$

En donde :

v_H = volumen de hidrato contenido de un 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 (gr-mol)

S = número de moles de agua en su fase libre ya sea líquida o sólida (como hielo) (gr-mol)

F = energía molar libre del agua en 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 ($j= 1,2,..n$)

Z_{ij} = suma estática de las cavidades de la molécula tipo i atrapadas en cavidades tipo j

T = temperatura del sistema en equilibrio °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.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

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 :

$$H = -T \frac{2d}{dT} \left[\frac{\phi}{T} \right] = -T \frac{2d}{dT} \left[\frac{N' (F^\beta + PV_H) + S\phi'}{T} \right] - NRT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln Z_{ij}}{dt} + M' H'_g \quad \text{II.5}$$

Su poniendo 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:

$$\Delta H = \frac{H - H'}{N - N'} = -T \frac{2d}{dT} \left[\frac{F^\beta + PV_H - \phi_B'}{T} \right] - RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln Z_{ij}}{dt} + \frac{MH_g - M' H'_g}{N - N'} \quad \text{II.6}$$

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

$$\frac{MH_g}{N - N'} - RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln f_j}{dT} + H_j^0 \quad \text{II.7}$$

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 Langmuir (Davison 1973)²¹

$$C_{ij} = \frac{Z_{ij}}{kT\phi_j} \quad \text{II.8}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

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

$$C = \exp(A - BT) \quad \text{II.9}$$

Los valores de las constantes A y B se dan en la tabla 2.1

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

Tabla 2.1 Valores de los coeficientes A y B para determinar las constantes de Langmuir

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:

$$\log P_B^0 = a - b \log T - \frac{c}{T} \quad \text{II.10}$$

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

$$C_{ij} = T^{b_{ij}} \exp\left(a_{ij} + \frac{c_{ij}}{T}\right) \quad \text{II.11}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

En donde:

b_{ij}, c_{ij}, a_{ij} = son las constantes para cada componente ($j=1,2,3,\dots,n$) 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 ($i= 1,2,3,\dots,n$)

Los valores de las constantes A, B, y C en la ecuación II.13, para las estructuras I y II, se dan en la Tabla 2.2.

Estructura	A	B	C
I	-52.7149	-22.0937	84.0985
II	-47.3503	-20.2241	299.8385

Tabla 2.2 valores de las constantes a, b y c, para determinar la presión de vapor del agua.

Utilizando las correlaciones, ordenando la ecuación anterior, se obtiene:

$$\Delta H = T \frac{2d}{dT} \left[\frac{F^\beta + PV_H - \phi_B}{T} \right] - RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \sum_{j=1}^n Q_{ij} \frac{d \ln C_{ij} f_j}{dT} \quad \text{II.12}$$

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

La 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.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS
DE ESTRANGULADORES

Entonces, el calor necesario para desocupar la estructura de hidrato y lograr su descomposición, se describe por medio de la ecuación⁸²:

$$\Delta H_B^0 = AT + B + PV(V_H - V_L) \tag{II.13}$$

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 (cm³/mol).

ΔH_B⁰= calor necesario para desocupar la estructura de hidrato (KJ/mol).

P , 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 (Davison, 1973)²¹ es igual a :

$$\phi_b = \phi_B^0 - RT \ln a \tag{II.14}$$

en donde:

φ_B⁰= potencial de Gibbs del agua pura.

a = 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:

$$\Delta H = T \frac{2d}{dT} \left[\frac{F^\beta + PV_H - \phi_B}{T} \right] = T \frac{2d}{dT} \left[\frac{\phi_B - \phi_B^0}{T} \right] - AT + B - P\Delta V \tag{II.15}$$

La diferencia entre el potencial de Gibbs del agua en una estructura de hidrato desocupado φ_B⁰ y en su estado puro, es igual a la diferencia de sus potenciales químicos μ_B y μ_B⁰:

$$\phi_B - \phi_B^0 = \mu_B - \mu_B^0 = AT \ln T - B + CT - P\Delta V \tag{II.16}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

En donde:

C= constante de integración.

Se puede observar de la ecuación de arriba, 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 y utilizando la correlación resultante describe el sistema de hidrato-hielo-gas en condiciones de equilibrio.

$$RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V + RT \ln a = AT \ln T + CT - B \quad \text{II.17}$$

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

$$RT^2 \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j \right] - P\Delta V (V_H - V_{Lq}) + RT \ln a = AT \ln T + CT - B \quad \text{II.18}$$

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 2.3) ($\text{J/mol}^\circ\text{K}$).

T = Temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$).

a = coeficiente de actividad del agua.

P = presión de formación de hidratos (Mpa).

f_j = volatilidad del j-ésimo componente en una mezcla de gas ($j= 1,2,\dots,n$), (Mpa).

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

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 II.11

TIPO DE ESTRUCTURA	A J/mol°K	B J/mol°K	C J/mol°K	A' J/mol°K	B' J/mol°K	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 2.3 Valores de los coeficientes que intervienen en las ecuaciones que describen las condiciones de formación de hidratos en diferentes sistemas.

La volatilidad de los componentes en la fase de vapor, f_j , se calcula utilizando la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR).

Las ecuaciones 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 más pequeños sean los valores de P , caracterizan 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 2.4, obtenidos a partir de las condiciones termodinámicas en equilibrio (Método gráfico-analítico).

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS
DE ESTRANGULADORES

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 ₂ H ₅ Br	274.56	22.1	274.55	20.26
Diclorometano	F-30	CH ₂ Cl ₂	274.86	21.3	274.85	15.46
Cloruro de etilo	F-160	C ₂ H ₅ Cl	277.96	78.6	273.93	26.79
Metilmercaptano		CH ₃ SH	285.16		283.15	31.86
Dióxido de azufre		SO ₂	285.16	233	280.25	39.51
Bromuro de metilo	F-40B1	CH ₃ Br	287.89	153.5	284.25	24.93
Cloruro de metilo	F-40	CH ₃ Cl	293.56	48.3	280.65	41.46
Fluoruro de etilo	F-161	C ₂ H ₅ F	295.96		276.85	33.46
Ácido selenoso		H ₂ Se	303.15		281.15	45.59
Ácido arsénico		AsH ₃	301.45		274.75	81.71
Ácido selénico		SeH ₃			284.05	
Dióxido de cloro		ClO ₂	291.35		288.15	21.33
Cloruro de Bromo		BrCl			287.15	16.66

Tabla 2.4 Condiciones de estabilidad de los hidratos de algunos compuestos a la presión atmosférica y dentro del rango de temperaturas T > 1°K

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

II.2 ECUACIONES DE ESTADO

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

Durante más de 30 años, desde que Katz y colaboradores propusieron el valor de 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 Holder²², Saito²³ y colaboradores desarrollaron un modelo basado en el modelo de Van der Waals-Platteeuw⁷⁶, para predecir las condiciones de formación de hidratos para gases multicomponentes utilizando un procedimiento numérico; más tarde generalizado por Parrish y Prausnitz²⁵. Años más tarde, Nagata y Robinson²⁶ introdujeron un parámetro de iteración, α , e incorporaron la ecuación de potencial químico (en términos de fugacidad) para mejorar la exactitud del procedimiento de Parrish- Prausnitz. Mediante el método de Nagata-Robinson, combinado con la ecuación de estado de Peng-Robinson, se encontraron las condiciones 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)²⁴ se basó en el potencial de Lenard-Jones. Nagata y Kobayashi (1966)²⁷ se basaron en el potencial de Kihara pero concluyeron que es mejor el modelo de Lenard-Jones. Parrish y Prausnitz (1972)²⁵ ampliaron el concepto de parámetros de formación de hidratos desarrollando un método generalizado para predecir la presión de disociación para mezcla de gases utilizando la ecuación de Van der Waals y Platteeuw (1959)²⁴ y el modelo de esfericidad del núcleo de Kihara. Nagata 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 de pueden dar solo datos aproximados.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

CONCEPTO DE ESTADO DE EQUILIBRIO

Cualquier sistema aislado cambia en un sentido único y final. Este estado se denomina estado de equilibrio^{28,15} en él las propiedades permanecen en una valor inmutable. El mecanismo por el cual los sistemas alcanzan el estado de equilibrio es un proceso irreversible. El proceso contrario, alejarse del estado de equilibrio espontáneamente, es por tanto imposible.

Sean los estados A y B condiciones distintas en las que se halla un sistema aislado. Si el estado B se encuentra más cerca de la condición de equilibrio que el estado A, el tránsito de A hacia B es natural, mientras que B hacia A es imposible.

Ahora si se aplican los balances de energía y de entropía para este proceso (adiabático, sistema cerrado y a volumen constante) se tiene:

Balance de energía (primera ley):

$$Q = 0 ; W = 0 \quad \text{II.19}$$

$$\Delta U = U_B - U_A = 0 \quad \text{II.20}$$

por lo tanto U es constante

Balance de entropía (segunda ley),

$$\Delta S = S_B - S_A = S_{gen} \geq 0 \quad \text{II.21}$$

por lo tanto $S_B > S_A$

La generación de entropía, S_{gen} , se debe a la irreversibilidad del proceso.

Entonces, a medida que el sistema (aislado) alcanza el equilibrio, su entropía aumenta, y en el equilibrio alcanza un máximo.

En un sistema aislado y a volumen constante (U, V, N constantes) el estado de equilibrio es aquel estado donde la entropía es un máximo.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

APLICACION EN UN SISTEMA DE DOS FASES.

Como fue establecido por Gibbs y tomando la presentación de Bazua³², sea un sistema heterogéneo, aislado y a volumen constante formado por dos fases (α, β). Se permite entre las fases la transferencia de calor, intercambio de materia, pero no reacciones químicas.

La ecuación fundamental para este sistema está dado por:

$$dS_{total} = dS^{\alpha} + dS^{\beta} \quad \text{II.22}$$

$$dS_{total} = \frac{1}{T^{\alpha}} dU^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV^{\alpha} - \sum_i^{nc} \frac{\hat{\mu}_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} dN_i^{\alpha} + \frac{1}{T^{\beta}} dU^{\beta} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dV^{\beta} - \sum_i^{nc} \frac{\hat{\mu}_i^{\beta}}{T^{\beta}} dN_i^{\beta} \geq 0 \quad \text{II.23}$$

Se puede demostrar que se cumplen las condiciones:

$$dU^{\alpha} = -dU^{\beta} \quad \text{II.24}$$

$$dV^{\alpha} = -dV^{\beta} \quad \text{II.25}$$

$$dN_i^{\alpha} = -dN_i^{\beta} \quad \text{II.26}$$

Estas ecuaciones combinadas arrojan:

$$dS_{total} = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \sum_i^{nc} \left(\frac{\hat{\mu}_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\hat{\mu}_i^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dN_i^{\alpha} > 0 \quad \text{II.27}$$

Como la entropía debe aumentar conforme se alcanza el estado de equilibrio, entonces:

$$dS_{total} \geq 0 \quad \text{II.28}$$

El signo $>$ se aplica mientras el sistema está evolucionando hacia el estado de equilibrio, y el signo $=$ se aplica cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio.

Analizando los términos del lado derecho de la ecuación II.23 se obtienen las siguientes ecuaciones:

a) Si $T^{\alpha} > T^{\beta}$ entonces $\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) < 0$, y como $\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha}$ debe ser > 0 ,

entonces se tiene que $dU^{\alpha} < 0$ y se transferirá calor de la fase α a la fase β .

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Se transferirá calor de la fase de mayor temperatura a la de menor temperatura

Cuando se alcanza el equilibrio la entropía es máxima y $dS_{\text{total}} = 0$, esto se logra cuando el coeficiente de dU^α es cero, es decir:

$$\text{En el equilibrio } \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) = 0 \rightarrow T^\alpha = T^\beta.$$

Dos fases estarán en equilibrio en equilibrio térmico si sus temperaturas son iguales.

$$\text{b) Si } p^\alpha > p^\beta \text{ entonces } \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0, \text{ y como } \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha \text{ debe ser } > 0,$$

entonces se tiene que $dV^\alpha > 0$ y crecerá la fase α a expensas de la fase β .
Entonces,

Aumentará de tamaño la fase cuya presión es mayor a expensas de la fase cuya presión es menor.

Cuando se alcanza el equilibrio $dS_{\text{total}} = 0$, esto se logra cuando el coeficiente de dV_i^α es cero, es decir:

$$\text{en el equilibrio } \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) = 0 \rightarrow p^\alpha = p^\beta$$

Dos fases estarán en equilibrio mecánico si sus presiones son iguales.

$$\text{c) Si } \hat{\mu}_i^\alpha > \hat{\mu}_i^\beta \text{ entonces } \left(\frac{\mu^\alpha}{\alpha} - \frac{\mu^\beta}{\beta} \right)$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Dos fases estarán en equilibrio con respecto a la transferencia de un componente dado, si los potenciales químicos de ese componente en ambas fases son iguales.

Por extensión para un sistema formado por varias fases $\alpha, \beta, \gamma, \dots, n_f$ y con la presencia de n_c componentes, las condiciones de equilibrio son:

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots = T^{n_f} = T \quad \text{II.29}$$

$$p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = \dots = p^{n_f} = p \quad \text{II.30}$$

$$\hat{\mu}_1^\alpha = \hat{\mu}_1^\beta = \hat{\mu}_1^\gamma = \dots = \hat{\mu}_1^{n_f} \quad \text{II.31}$$

$$\hat{\mu}_2^\alpha = \hat{\mu}_2^\beta = \hat{\mu}_2^\gamma = \dots = \hat{\mu}_2^{n_f} \quad \text{II.32}$$

$$\hat{\mu}_{n_c}^\alpha = \hat{\mu}_{n_c}^\beta = \hat{\mu}_{n_c}^\gamma = \dots = \hat{\mu}_{n_c}^{n_f} \quad \text{II.33}$$

Definición de fugacidad

La última condición de equilibrio establecida se puede expresar en términos de una variable termodinámica que resulte mas fácil de interpretar físicamente, denominada fugacidad, que se define:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{p_0} \quad \text{II.34}$$

Donde f_i es la fugacidad del componente i en la mezcla, μ_i^0 es el potencial químico de i puro como gas ideal a T y p_0 .

A partir de la diferencia de potenciales químicos de un mismo componentes en dos fases se encuentra que :

$$\hat{\mu}_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^\beta} \quad \text{II.35}$$

Ahora si los potenciales químicos del componente i en ambas fases son iguales ; entonces también lo serán las fugacidades , esto es :

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad \text{II.36}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Si se hace lo mismo para todas los componentes en toda las fases se tiene :

$$\begin{aligned} \hat{f}_1^\alpha &= \hat{f}_1^\beta = \dots = \hat{f}_1^{nf} \\ \hat{f}_2^\alpha &= \hat{f}_2^\beta = \dots = \hat{f}_2^{nf} \\ \hat{f}_{nc}^\alpha &= \hat{f}_{nc}^\beta = \dots = \hat{f}_{nc}^{nf} \end{aligned} \tag{II.37}$$

CONDICIÓN DE EQUILIBRIO EN UN SISTEMA CERRADO A T Y P CONSTANTES

Para explicar lo anterior, se utilizará un sistema donde será confinado el fluido en un recipiente que permita el intercambio de calor y que pueda cambiar de volumen.

Para mantener su temperatura constante se sumerge en un baño suficientemente grande , a temperatura T , con el fin de disipar cualquier variación térmica en el sistema . Para mantener su presión constante se pone en contacto con una atmósfera , suficientemente grande , con presión P . El sistema en estudio (que se llamara A) el baño térmico y la atmósfera (que se llamara B) se confinan en otro recipiente de modo que constituyan un supersistema . El supersistema será considerado como un sistema aislado y a volumen constante . Cuando el sistema A alcance el equilibrio , el supersistema también estará en equilibrio y se podrá aplicar el criterio de máxima entropía .

Para el supersistema las condiciones $T_A = T_B$ y $p_A = p_B$ se cumplen y además se tiene :

$$dS_{total} = d(S_A + S_B) = dS_A + dS_B \geq 0 \tag{II.38}$$

La desigualdad se aplica fuera del equilibrio y la igualdad se aplica cuando se alcanza el equilibrio.

Sea dQ la cantidad de calor que transfiere B a A , entonces:

Primera ley para A :

$$dU_A = dQ - PdV_A \tag{II.39}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Segunda ley para B:

$$dS_B = -\frac{dQ}{T_B} \quad \text{II.40}$$

Combinando ambas ecuaciones y tomando en cuenta que las temperaturas son iguales, se obtiene:

$$dS_B = -\frac{dU_A + p_A dV_A}{T_A} \quad \text{II.41}$$

Sustituyendo esta última en la ecuación para dS_{total} se obtiene la siguiente relación:

$$dS_{\text{total}} = dS_A - \frac{dU_A + p_A dV_A}{T_A} \geq 0 \quad \text{II.42}$$

Multiplicando la desigualdad anterior por T_A (que siempre es positiva) se obtiene:

$$T_A dS_A - dU_A - p_A dV_A \geq 0 \quad \text{II.43}$$

Multiplicando la desigualdad por (-1) se invierte el sentido de desigualdad resultando:

$$dU_A + p_A dV_A - T_A dS_A \leq 0 \quad \text{II.44}$$

Como T_A y p_A son constantes, el miembro izquierdo de la desigualdad anterior se puede escribir como una sola diferencial de la siguiente manera:

$$d(U_A + p_A V_A - T_A S_A) \leq 0 \quad \text{II.45}$$

El término en la diferencial es la definición de la energía de Gibbs, resultando:

$$dG_A \leq 0 \quad \text{II.46}$$

En un sistema cerrado a T y P constantes el estado de equilibrio es aquel estado donde la energía de Gibbs es un mínimo.

Con la metodología desarrollada anteriormente se puede obtener las condiciones de equilibrio para un sistema cerrado bajo diferentes restricciones. Los resultados se muestran en la tabla 2.5

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

RESTRICCCIONES	CONDICIONES DE EQUILIBRIO EN UN SISTEMA CERRADO
U, V constantes	S es máxima
S, V constantes	U es mínima
S, p constantes	H es mínima
T, V constantes	A es mínima
T, p constantes	G es mínima

Tabla 2.5 Resultados de Condiciones de equilibrio para un sistema cerrado.

Cuando estas condiciones se aplican a sistemas formado por varias fases , en todos los casos se obtiene en el equilibrio $(\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \hat{\mu}_i^\lambda = \dots)$

II.3 CALCULO DE PROPIEDADES CON ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO.

La ecuación cúbica de estado en el volumen, como ya se planteo , es el modelo de predicción de propiedades que se emplea en este trabajo, por lo que se utilizan dos tipos la ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera²⁹ (PRSV) y la ecuación de Redlich-Kwong-Soave-Mathias³⁰ (RKSM) Estas ecuaciones pueden ser representadas de la forma semigenera³¹ :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \tag{II.47}$$

En donde u=2 y w=-1 para la ecuación PRSV ,y por otro lado u = 1 y w = 0 para la ecuación RKSM .

Para calcular entalpía H , entropía S y coeficiente de fugacidad usando las ecuaciones (II.38) , (II.39), y (II.45) respectivamente , es necesario evaluar las derivadas:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \text{ y } \left(\frac{\partial p_i}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \tag{II.48}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

A partir de las ecuación cúbica de estado (II.47)

Las constantes a y b son función de la composición y la temperatura.

Las propiedades extensivas como el volumen V , la entalpía H , la entropía S, etc. Pueden ser convertidas a variables intensivas si son divididas por la masa (propiedades específicas), o bien por las moles (propiedades molares). La notación que se utiliza para estas propiedades, específicas o molares , será la letra minúscula , v . gr. volumen molar v , entalpía molar h , entropía molar s, etc.

Una vez obtenidas las derivadas anteriores , se substituye en las ecuaciones (II.38) , (II.39), y (II.47) , y después de llevar acabo la integración se obtienen las siguientes expresiones:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(z - B) + \frac{\bar{B}_i}{B}(z - 1) + \frac{A}{B} \left[\frac{\bar{B}_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{B} \right] \zeta \quad \text{II.49}$$

$$h = h^* + RT \left[z - 1 + \left(\frac{A' - A}{B} \right) \zeta \right] \quad \text{II.50}$$

$$s = s^* + R \left[\ln(z - B) + \frac{A'}{B} \zeta \right] \quad \text{II.51}$$

Estas ecuaciones están en términos de cantidades adimensionales que se definen a continuación :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}; B = \frac{bP}{RT} \quad \text{II.52}$$

$$\zeta = \frac{1}{\Delta} \ln \left[\frac{2z + B(u + \Delta)}{2z + B(u - \Delta)} \right] \quad \text{II.53}$$

$$\Delta = \sqrt{u^2 - 4w} \quad \text{II.54}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Con objeto de poder introducir diferentes formas para las reglas de mezclado y dependencia de la constante A con la temperatura, la derivada de la constante A y B con respecto a la composición y de la derivada de A con respecto a la temperatura, se han dejado implícitas estas derivadas con la siguiente notación:

$$A' = \left(T \frac{dA}{dT} \right) \quad \text{II.55}$$

$$\bar{A}_i = \left(\frac{1}{N} \frac{\partial AN^2}{\partial N_i} \right) \quad \text{II.56}$$

$$\bar{B}_i = \left(\frac{\partial BN}{\partial N_i} \right) \quad \text{II.57}$$

Para los parámetros A y B en una mezcla corresponden a la contribución de todos los componentes, para tal efecto es necesario evaluar las contribuciones que invierte individualmente cada componente sobre los parámetros, a este cálculo se le denomina como *calculo de constante de componentes puros*.

La contribución individual se calcula con las expresiones:

$$A_i = \Omega_n (P/P_{Ci}) (T_{Ci}/T)^2 \alpha_i \quad \text{II.58}$$

$$B_i = \Omega_b (P/P_{Ci}) (T_{Ci}/T) \quad \text{II.59}$$

En donde α_i contiene la dependencia de A con la temperatura y usando el modelo de Mathias se tiene:

Para $T \leq T_{Ci}$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i (1 - \sqrt{T/T_{Ci}}) - q_i (1 - T/T_{Ci}) (0.7 - T/T_{Ci}) \right]^2 \quad \text{II.60}$$

Para $T > T_{Ci}$

$$\alpha_i = \exp \left[\frac{2(C_i - 1)}{C_i} \left\{ 1 - (T/T_{Ci})^{C_i} \right\} \right] \quad \text{II.61}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Donde:

$$C_i = 1 + 0.5m_i + 0.3q_i \quad \text{II.62}$$

$$m_i = r_1 + r_2\omega_i + r_3\omega_i^2 + r_4\omega_i^3 \quad \text{II.63}$$

Los parámetros u , w , Ω_a , Ω_b , r_1 , r_2 , r_3 , y r_4 , para las ecuaciones que se emplean en este trabajo se muestran en la tabla 1.2 q_i es el parámetro de Mathias^{3,12}

PARAMETRO	RKSM	PRSV
U	1	2
W	0	-1
Ω_a	0.42748023	0.45723553
Ω_b	0.08664035	0.077796074
R_1	0.48508	0.378893
R_2	1.55171	1.4897153
R_3	-0.15613	-0.17131848
R_4	0	0.0196554

Tabla 2.6 Muestra de parámetros u , w , Ω_a , Ω_b , r_1 , r_2 , r_3 , y r_4

Una vez evaluados los parámetros individuales se procede a calcular los parámetros totales de la mezcla, que se denomina cálculo de constantes de la mezcla. En esta parte del cálculo de propiedades la cuestión a plantear es como deben mezclarse las propiedades individuales, de tal forma que los parámetros que resulten para la mezcla sean capaces de inducir a la ecuación de estado a predecir el comportamiento real del sistema.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

El modelo que se emplea para encontrar los parámetros de la mezcla se le llama Regla de mezclado.

Como ejemplo, se presenta la regla de mezclado clásica de van der Waals¹² que establece:

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{II.64}$$

$$B = \sum_i^{nc} x_i B_i \quad \text{II.65}$$

$$A = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} x_i x_j A_{ij} \quad \text{II.66}$$

$$\bar{A} = \frac{1}{2} \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} x_i x_j A_{ij} \left[\frac{T}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T} + \frac{T}{\alpha_j} \frac{\partial \alpha_j}{\partial T} \right] \quad \text{II.67}$$

$$\bar{A}_i = 2 \sum_{j=1}^{nc} x_j A_{ij} \quad \text{II.68}$$

$$\bar{B}_i = B_i \quad \text{II.69}$$

Donde los parámetros k_{ij} es el parámetro de intercambio binario³².

Una vez conocidas las constantes de la mezcla es necesario poner la ecuación cúbica en términos del factor de compresibilidad, dado que las ecuaciones del cálculo de propiedades están en términos de esta variable.

Obteniéndose la siguiente expresión:

$$z^3 - [1 - (u-1)B]z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]z - [AB + wB^2 + wB^3] = 0 \quad \text{II.70}$$

Esta forma cúbica convencionalmente se resuelve por medio del método de Newton-Raphson, sin embargo, en este trabajo se propone la solución analítica de la ecuación cúbica¹², que resulta mas ventajosa pues solamente se resuelve una vez, contrastando con los métodos convencionales en donde es necesario rastrear todas las posibles raíces y discriminarlas.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Con todos los resultados anteriores, las propiedades se calculan con las ecuaciones (II.47, II.48, y II.49), y esto corresponde al bloque cálculo de propiedades termodinámicas.

El modelo presentado en el presente trabajo esta basado en el método de la ecuación de estado, el modelo original propuesto por Van der Waals y Platteuw se basó en las siguientes suposiciones:

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

El método para describir el equilibrio esta basado en los criterios de que en el equilibrio $\mu_w^H = \mu_w^L$, donde μ_w^H es el potencial químico del agua en la fase del hidrato, y μ_w^L es el potencial químico del agua en la fase de agua rica.

Usando μ_w^β , para el potencial químico de una estructura de hidrato vacía, como estado de referencia, la condición de equilibrio se puede escribir como:

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^L \quad \text{II.71}$$

donde

$$\mu_w^L = \mu_w^\beta - \mu_w^L \quad \text{II.72}$$

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H \quad \text{II.73}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Cálculo de $\Delta\mu_w^H$

La diferencia entre μ_w^β , el potencial químico del agua en la estructura del hidrato vacío y μ_w^H , el de la estructura del hidrato lleno, se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad \text{II.74}$$

donde v_m es el número de cavidades de tipo m por molécula de agua en la estructura. La fracción de cavidades de tipo m ocupadas por el componente gas i es:

$$\theta_{mi} = C_{mi} f_i / (1 + \sum_j C_{mj} f_j) \quad \text{II.75}$$

Donde C_{mi} es la constante de Langmiur, y f_i es la fugacidad del componente gas i. Esta fugacidad está relacionada a y_i , la fracción mol en la fase gas del componente i y la presión P, mediante la siguiente ecuación:

$$f_i = \varphi_i y_i P \quad \text{II.76}$$

donde φ_i es el coeficiente de fugacidad. La constante de Langmiur calcula la interacción gas -H₂O en la cavidad. Usando la celda teórica de Lannard-Jones-Devonshire, Van der Walls y Platteeuw mostraron que la constante de Langmiur es:

$$C(T) = 4\pi / kT \int_0^\infty \exp(-w(r)/kT) r^2 dr \quad \text{II.77}$$

donde T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzman, y w(r) es el potencial de la celda simétricamente esférica, la cual es función del radio de la celda, número de coordinación y naturaleza de la interacción gas-H₂O.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS
DE ESTRANGULADORES

El potencial de Kihara con un centro esférico es:

$$\Gamma(r) = \infty, r \leq 2a \quad \text{II.78}$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right] \quad r > 2a \quad \text{II.79}$$

donde ε es la energía característica, a es el radio central, y $\sigma+2a$ es el diámetro de colisión.

La ecuación anterior describe la interacción entre la molécula de gas y una molécula de agua en la pared de la cavidad.

Sumando todas las interacciones gas-H₂O en la celda, entonces se obtiene el potencial de Kihara (Mckoy y Sinanoglu)

$$W(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad \text{II.80}$$

donde

$$\delta^N = \left[(1 - r/R - a/R)^{-N} - (1 + r/R - a/R)^{-N} \right] / N \quad \text{II.81}$$

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

Los parámetros de Kihara que caracterizan la interacción gas-H₂O son obtenidos de datos experimentales de presión de disociación del hidrato, comparando las diferencias entre lo experimental y lo calculado entre los potenciales químicos del H₂O en la estructura del hidrato vacío y en la otra fase coexistente.

En la tabla 2.5, se dan los valores de los parámetros de Kihara.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS
DE ESTRANGULADORES

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

Tabla 2.7 Parámetros de Kihara para interacciones de gas-hidrato⁴⁴.

En el equilibrio el potencial químico del H₂O en la fase del hidrato es igual al de cada una de las otras fases coexistentes. Con la presencia del agua líquida.

$$\mu_w^H(T, P, \theta) = \Delta\mu_w^L(T, P) + RT \ln x_w \quad \text{II.82}$$

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

Se define como:

$$\Delta\mu_w^L = \mu_w^D + \mu_w^L \quad \text{II.83}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Las ecuaciones cúbicas de estado han resultado de alta efectividad para predecir el equilibrio de fases en sistemas que contienen sustancias no polares y polares^{3,4}. La extensión a sistemas multicomponentes explota las facultades predictivas de las ecuaciones de estado aplicadas a un número mayúsculo de casos reales. Esto alcanza un nivel de solución aceptable al introducir reglas de mezclado que atacan problemas como la no invariancia ó "Síndrome de Michelsen-Kistenmacher"^{34,35,36} y la deseable condición del segundo coeficiente virial cuadrático^{34,37}.

Sin embargo existe un capítulo no desarrollado plenamente: el algoritmo de solución de la ecuación cúbica. La solución de la forma cúbica es un problema implícito en el modelo mismo.

Diversos autores han presentado algoritmos numéricos con cierto grado de eficiencia que normalmente recurren al método de Newton-Raphson⁴².

El método de Newton-Raphson aplicado a la solución de las ecuaciones cúbicas de estado presenta ciertos inconvenientes que básicamente son:

- Procedimiento iterativo que depende fuertemente de los valores estimados iniciales, que en ciertas regiones, sobre todo en la región crítica pueden conducir a la solución trivial;
- Necesita conocer la derivada de la función y evaluarla aumentando tiempo real de cálculo:
- No conoce antes de rastrear las posibles raíces. Si existen tres raíces posibles se necesita adicionar un criterio relativo de discriminación de raíces, por otro lado si existe una sola raíz, el criterio debe ser capaz de detener el proceso iterativo y proponer un nuevo estimado inicial.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Estos algoritmos desperdician las ventajas que posee la ecuación cúbica pues todos los cálculos pueden ser hechos analíticamente, que se traducen en un conocimiento a priori de las posibles raíces dadas las características de los coeficientes de la ecuación cúbica, aunque se presenten ciertos problemas de cálculo computacional^{39,40}.

En el presente trabajo se muestra un algoritmo que resuelve analíticamente la ecuación cúbica por medio del método de Cardano-Tartaglia^{32,41}, con la modificación para eliminar problemas de redondeo numérico, acoplado a la estrategia propuesta por Mathias, Boston y Watanasiri para evitar la solución trivial y las propiedades espurias³³.

DESARROLLO

El algoritmo propuesto resuelve la ecuación cúbica y conoce de antemano si existe una o tres posibles raíces.

Dado que la fase se conoce no necesita evaluar mas que una raíz, reduciendo considerablemente el tiempo de cálculo.

El algoritmo parte de a forma general de la ecuación cúbica propuesta por Schdmidt y Wenzel³¹:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad \text{II.47}$$

En la ecuación anterior se sustituyen variables en términos del factor de compresibilidad y las constantes adimensionales siguientes:

$$z = \frac{pv}{RT}; A = \frac{a(T)p}{(RT)^2}; B = \frac{bp}{RT} \quad \text{II.84}$$

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Obteniéndose la ecuación:

$$z^3 - [1 - (u - 1)B]z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]z - [AB + wB^2 + wB^3] = 0 \quad \text{II.70}$$

De la ecuación anterior se definen los coeficientes:

$$\alpha = 1 - (u - 1)B \quad \text{II.85}$$

$$\beta = A - uB - uB^2 + wB^2 \quad \text{II.86}$$

$$\gamma = AB + wB^2 + wB^3 \quad \text{II.87}$$

El método de Cardano establece que si los coeficientes de la ecuación cúbica son reales existen dos casos, una raíz y dos complejas conjugadas, o tienen tres raíces reales.

Para los intereses termodinámicos las raíces complejas no tienen sentido.

El discriminante que indica el número de raíces reales que existen para una ecuación dada es:

$$Q = \frac{1}{729} \left[(3\beta - \alpha)^3 + (-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma)^2 \right] \quad \text{II.88}$$

En la ecuación anterior se han modificado deliberadamente los coeficientes para no sumar números con órdenes de magnitud diferentes.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS
DE ESTRANGULADORES

Para el caso en que $Q > 0$, se tendrá una raíz real expresada por:

$$z = \frac{1}{3} \left\{ \begin{aligned} &\alpha + \left[-(-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma) + \sqrt{(3\beta - \alpha)^3 + (-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma)} \right]^{\frac{1}{3}} \\ &+ \left[-(-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma) - \sqrt{(3\beta - \alpha)^3 + (-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma)} \right]^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \right\} \quad \text{II.89}$$

Para el caso en que $Q < 0$, se tienen tres raíces reales:

$$z_k = \frac{1}{3} \left[\alpha \pm 2\sqrt{-(3\beta - \alpha)} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120k\right) \right] \quad \text{II.90}$$

donde $k = 0, 1, 2$.

$$\phi = \cos^{-1} \frac{(-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma)}{[-(3\beta - \alpha)]^{\frac{3}{2}}} \quad \text{II.91}$$

Si el coeficiente $(-\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma) < 0$ se debe elegir el signo positivo en la ecuación anterior.

Se puede demostrar que el signo para los casos de interés siempre deberá ser el positivo.

Cuando $k = 0$ la raíz corresponde al líquido, con $k = 1$ es fase vapor y con $k = 2$ se trata de una raíz sin sentido físico.

CAPITULO II MODELO MATEMÁTICO DE FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE ESTRANGULADORES

Para obtener las condiciones en el estrangulador utilizaremos adicionalmente las ecuaciones siguientes:

$$m - \rho_e V_e A_e = 0 \quad \text{II.92}$$

donde:

m : gasto másico, (kg/día)

ρ_e : densidad en el estrangulador , (kg/m³)

V_e : velocidad en el estrangulador, (m/seg)

A_e : área en el estrangulador , (m²)

De la misma manera una vez obtenidas las entalpías utilizamos la expresión

$$h_1 = h_e + V_e^2 / 2 \quad \text{II.93}$$

donde:

h_1 , h_e : entalpía en la entrada de flujo, entalpía en el estrangulador (J/Kg).

El gasto másico lo obtenemos de

$$m = \rho q = \gamma_g \rho_{aire} q_{cf} \quad \text{II.94}$$

ρ : densidad de la mezcla, (kg/m³)

q_{cf} : gasto a condiciones de flujo (mmpcd/p)

ρ_{aire} : densidad del aire, (kg/m³)

La velocidad flujo se obtiene a partir de

$$V = \varphi \sqrt{2\Delta h}$$

Donde

φ : geometría del estrangulador (adimensional)

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

**III. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE
OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS**

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 y de gas natural.

Lamentablemente, esas características son muy poco estudiadas y muy importante el carácter generalizado que se le ha dado a los hidratos. Los resultados más 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 aparecer 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 formara 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 más 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.

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

ECUACIONES DEL CÁLCULO DE PROPIEDADES

El soporte fundamental del cálculo de propiedades termodinámicas en este trabajo es una ecuación cúbica de estado. En otras palabras , es una ecuación explícita en la presión del tipo:

$$p = p(T, V, N_1, N_2, \dots) \quad \text{III.1}$$

Para deducir las formas mediante la cuál se calculan las propiedades termodinámicas se parte de las derivadas de **U** y **S** con respecto a **V** y **T** constante de la tabla 3.1 , es decir:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \quad \text{III.2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{III.3}$$

Se puede demostrar fácilmente que las derivadas anteriores para un gas ideal son:

$$\left(\frac{\partial U^*}{\partial V}\right)_{T,N} = 0 \quad \text{III.4}$$

$$\left(\frac{\partial S^*}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NR}{V} \quad \text{III.5}$$

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

Restando las derivadas anteriores para un gas real menos la del gas ideal se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U - U^*}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \quad \text{III.6}$$

$$\left(\frac{\partial S - S^*}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{NR}{V} \quad \text{III.7}$$

Las ecuaciones III.6 y III.7, se integran desde el volumen real del gas hasta un volumen infinito. En el limite de $V \rightarrow \infty$ las propiedades del gas real se aproximan a las del gas ideal. Se llega a las expresiones:

$$-(U - U^*) = \int_V^\infty \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \right] dV \quad \text{III.8}$$

$$-(S - S^*) = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{NR}{V} \right] dV \quad \text{III.9}$$

Para obtener las expresiones de la entalpia se utiliza su definición $H = U + pV$ llegando a la expresión :

$$(H - H^*) = \int_V^\infty \left[-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} + p \right] dV + pV - NRT \quad \text{III.10}$$

En la expresión presentada para la entropía, se obtiene que S^* corresponde a la entropía del gas ideal a la misma T y V del gas real. Pero en las expresiones finales se desea tener S a la misma T y p del gas real. Un gas ideal a la misma T y V que el gas real tendrá una presión

$$p^* = \frac{NRT}{V} \quad \text{III.11}$$

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

La diferencia de entropía esta dada por :

$$S^*(T, V) - S^*(T, p) = -NR \ln \frac{p^*}{p} = NR \ln \frac{p}{p^*} = NR \ln z \quad \text{III.12}$$

Donde z se es el factor de compresibilidad :

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{III.13}$$

Que por tanto :

$$(S - S^*) = \int_V^{\infty} \left[\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, N} \right] dV + NR \ln z \quad \text{III.14}$$

En las ecuaciones III.10 y III.14 , tanto H y S como H^{*} y S^{*} están evaluadas a las mismas condiciones de temperatura , presión y composición.

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. Por lo regular , la formula es escrita como:

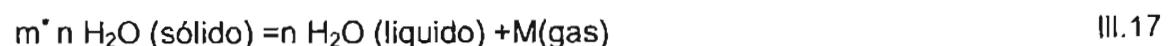
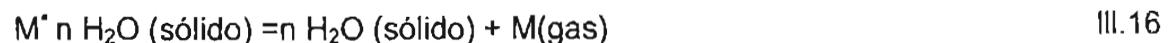


En donde:

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:



CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

Como regla , debido a que no se ha estudiado adecuadamente este proceso , el calor durante la formación de hidratos se determina por medio de la ecuación de Clausius – Clapeyron (Davidson, 1973)²¹. Esta ecuación es :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{KH}}{T(V_H - V_D)} \quad \text{III.18}$$

En donde:

V_H =volumen de hidratos durante su composición , cm^3

V_D =volumen de los productos durante su composición , cm^3

T =temperatura del sistema, °K

ΔH_{KH} =entalpía del sistema (calor de disolución), KJ / mol

Investigadores actuales han llegado a la conclusión de que dicho fenómeno sería mejor explicarlo y con mas exactitud mediante la " Teoría Mecánica Estadísticas de la formación de hidratos ", aun 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 como mayor precisión mediante la teoría de saturación de cavidades Q_U .

La ecuación de Clausius – Clapeyton se aplica para determinar el calor de formación de hidratos en gases puros y mezclas de gases y líquidos.

La capacidad calorífica de los hidrocarburos gaseosas puede obtenerse mediante la ecuación de Handa (1986)⁵⁴.

**CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS**

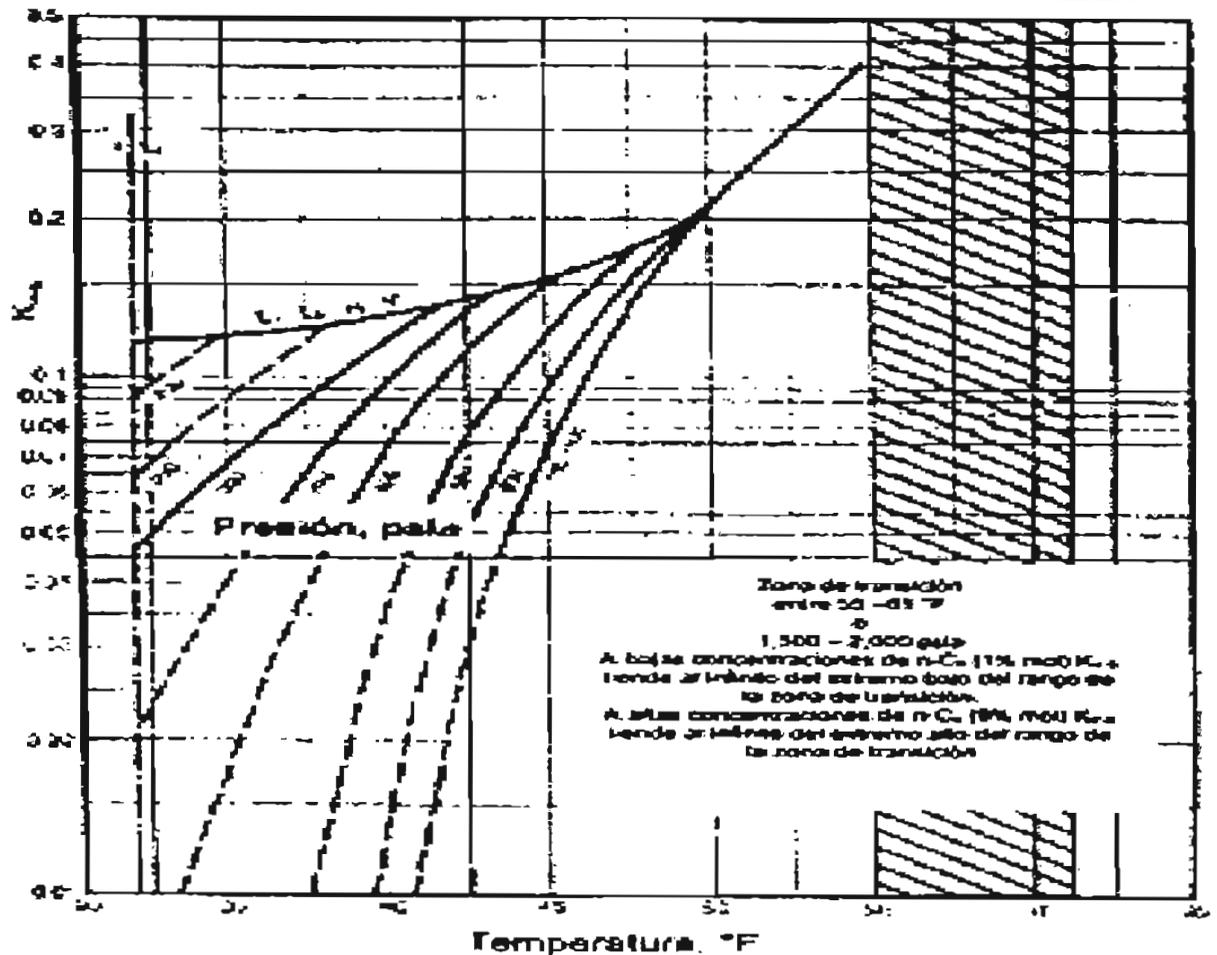


Fig. 3.1 Constantes de equilibrio vapor-sólido del hidrato de n-butano (Poettman, 1984; GPSA, 1987 p.20-14)⁸.

La figura 3.1 muestra las curvas de variación de la capacidad calorífica de los hidratos con respecto a la temperatura⁸².

Los valores experimentales obtenidos para el calor aplicado a la formación de hidratos (descomposición de hidrocarburos gaseosos, Handa, 1986)⁵⁴.

Para T = 273 °K

- CH₄ 180.1 ± 0.3K J / mol
- C₂H₆ 25.7 ± 0.3K J /mol
- C₃H₈ 27.7 ± 0.3 KJ /mol
- i-C₄H₁₀ 31.0 ± 0.3 KJ /mol

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

Para $T \Rightarrow 273^\circ \text{ K}$

CH_4 $54.2 \pm 0.3 \text{ KJ/mol}$
 C_4H_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:

$$C = -T \left(\frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V, Q_{ij}} \quad \text{III.19}$$

En donde :

C = capacidad calorífica del gas J/ mol

F = energía liberada al desocuparse las cavidades de la estructura de hidratos J/ mol.

T = temperatura del sistema ° K

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

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 la remoción de hidratos en sistemas de producción, transporte y procesamiento de gas .

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

La teoría de la conductividad térmica en sólidos, asume que el calor es transferido principalmente por ondas acústicas transversales .

Estudios llevados a cabo por Davidson²¹, Handa⁴⁴, Stoll⁸² muestran esta teoría y su diferencia en comportamiento con respecto al hielo.

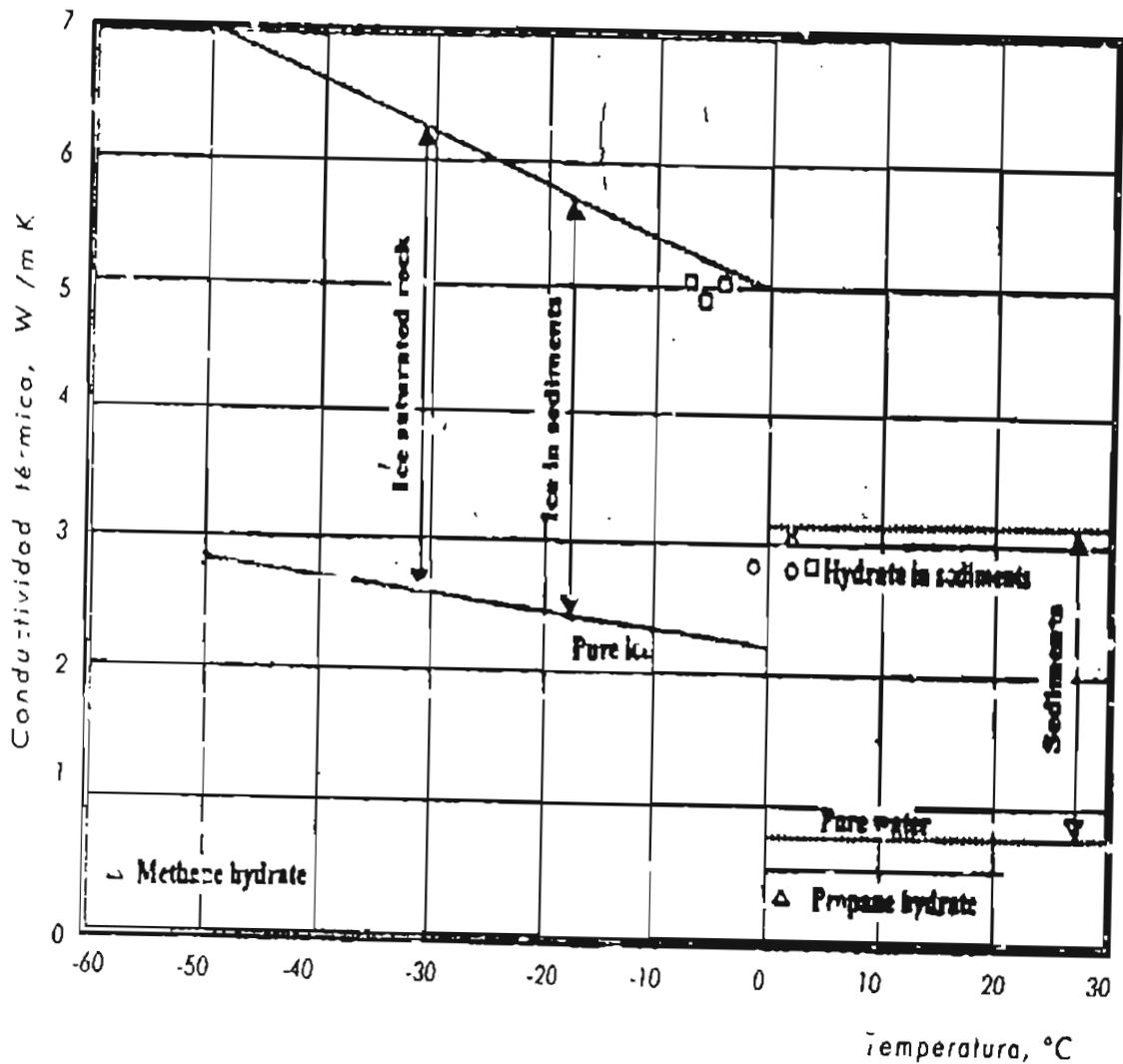


Figura 3.2 Conductividad de calor en hidratos, agua y hielo⁸²

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

La figura 3.2 muestra los resultados de un estudio experimental de la conductividad térmica del metano, además de mostrarlos para el agua en estado sólido y líquido a diferentes condiciones de presión y temperatura, 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 por el hielo, a $T = 273 \text{ }^\circ\text{K}$ es cuatro veces mas altas 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.

III.1 ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA

Sea un sistema cerrado de composición constante con el cual se interacciona mediante un proceso reversible (un proceso que ocurre lentamente con cambios infinitesimales en las propiedades).

Sean dQ y dW las cantidades de calor y trabajo, respectivamente, que se proporcionan al sistema desde los alrededores (figura 3.3).

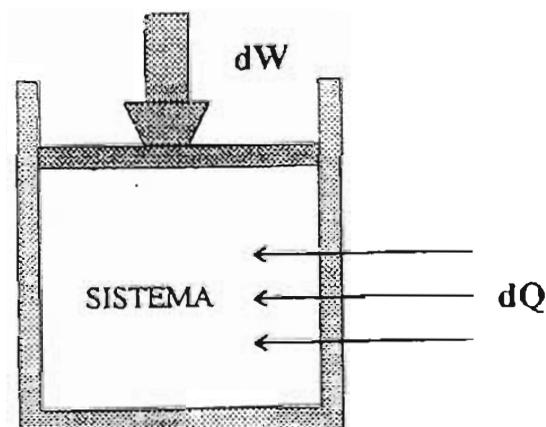


Fig. 3.3 Sistema modelo para reducir la ecuación fundamental de la termodinámica

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

La primera ley de la termodinámica aplica a este proceso y esta dada por :

$$dU = dQ + dW \quad \text{III.20}$$

La cantidad de trabajo se calcula mediante:

$$dW = -PdV \quad \text{III.21}$$

Como el proceso es reversible, entonces, las presiones del sistema y de los alrededores son virtualmente iguales .

La segunda ley de la termodinámica que aplica al proceso en cuestión esta dada por :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{III.22}$$

Nuevamente, como el proceso es reversible las temperaturas del sistema y alrededores son virtualmente iguales, y como el proceso ocurre lentamente, no existe generaciones de entropía y la ecuación anterior es exacta para este proceso.

Al conjuntar las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas cerrados:

$$dU = TdS - pdV \quad \text{III.23}$$

Desde el punto de vista matemático las propiedades del sistema (**U** , **S**, **T** y **P**) son funciones continuas y diferenciales y por tanto es una ecuación diferencial exacta.

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

III.2 CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Para un sistema heterogéneo formado por varias fases, cualquier propiedad extensiva del mismo se calcula por la suma de las propiedades de cada una de las fases .

Sea F cualquier propiedad extensiva tal que $F = U, H, S, A, G, V$, entonces se cumple que:

$$F^{total} = F^{\alpha} + F^{\beta} + F^{\gamma} + \dots \quad \text{III.26}$$

Donde los superíndices indican la fase en cuestión.

Para calcular las propiedades totales del sistema, sin importar el número de fases presentes, es necesario calcular las propiedades de cada fase por separado .

Esto significa que es suficiente el desarrollo matemático aplicado a un sistema homogéneo para después generalizarlo a sistemas heterogéneos .

Debido a la naturaleza de las rutinas desarrolladas en este trabajo ,es necesario contar con expresiones para el cálculo de las siguientes propiedades : fugacidad (\hat{f}_i), entalpía (**H**), entropía (**S**).

Cualquier otra propiedad puede ser calculada mediante relaciones termodinámicas, por ejemplo , $G = H - TS$, $U = H - pV$, etc.

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

CALCULO DE FUGACIDADES

La fugacidad \hat{f}_i define al coeficiente de fugacidad mediante la siguiente expresión:

$$\hat{f}_i = py_i \hat{\phi}_i \quad \text{III.27}$$

En donde $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla, para un gas ideal este coeficiente toma el valor de la unidad .

Para una ecuación explícita en la presión la ecuación que define al coeficiente de fugacidad se deduce a partir de las siguientes derivadas.

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad \text{III.28}$$

Esta derivada aplica a un gas ideal resulta :

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \quad \text{III.29}$$

Esto corresponde a un gas ideal a las mismas T , V , N_1 , N_2, \dots , N_{nc} . Si se sabe que:

$$\hat{f}_i^* = p^* x_i^V \quad \text{III.30}$$

Si se puede demostrar que si se resta la contribución del gas ideal a la ecuación III.28 , resulta

$$\left(\frac{\partial \ln z \hat{\phi}_i}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad \text{III.31}$$

Se llega finalmente a la expresión:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln z \quad \text{III.32}$$

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

Para predecir propiedades termodinámicas de sustancias puras, por medio de ecuaciones cúbicas de estado, se requiere de ciertas propiedades para la sustancia. Esto es temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y parámetro polar de Mathias, pero existe un problema inherente.

La forma como se haga incide en el valor de las constantes a y b de la ecuación cúbica. La manera tradicional que se plantea para dar respuestas a esta interrogante es, promediar las propiedades individuales usando la cantidad de cada especie química como factor de peso.

Tomando en cuenta que en la mezcla las moléculas interaccionan entre sí, y considerando términos que involucren solamente interacciones entre pares de moléculas, la propiedad de la mezcla, ya sea la a o b de la ecuación cúbica de estado, se puede calcular por la siguiente expresión:

$$m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j m_{ij} \quad \text{III.33}$$

donde x_i es la fracción mol del componente i y m_{ij} representa la contribución a la propiedad m por la pareja i - j . Esta contribución en la regla clásica de van der Waals^{12,35} se toma como:

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) \quad \text{III.34}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{III.35}$$

dando como resultado :

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.36}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{III.37}$$

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

En donde k_{ij} corresponde a un parámetro de ponderación que modifica el efecto de la media geométrica, especialmente cuando la mezcla se compone de sustancias con ciertas asimetrías. A las ecuaciones III.36 y III.37 se les conoce como reglas de mezclado.

Para el caso de la ecuación III.37 se puede demostrar que $k_{ij}=k_{ji}$ necesariamente, y además $k_{ii}=k_{jj}=0$.

Esta regla funciona adecuadamente para hidrocarburos, pero se introduce un error mayúsculo cuando la mezcla se forman con sustancias polares.

La experiencia parece indicar que el parámetro responsable de las imprecisiones predictivas de las ecuaciones cúbicas es el parámetro a .

Por tal motivo la mayoría de los esfuerzos se orientan a generar mejores patrones de mezclado para este.

Una modificación importante en la forma de concebir a las reglas de mezclado ha sido introducida recientemente, mediante reglas que incluyen modelos de energía de Gibbs^{42,46} en exceso (g_{∞}^E) que al parecer ha sido una innovación que favorece notablemente el modelo de predicción de ecuaciones cúbicas.

Problemas en las reglas de mezclado.

Los modelos que se han propuesto para las diferentes reglas de mezclado presentan ciertas imprecisiones implícitas en su estructura empírica.

Los principales problemas de los que pueden adolecer las reglas de mezclado son: el problema de la no variancia, o síndrome de Michelsen-Kistenmacher, y el problema de no predecir un segundo coeficiente virial cuadrático^{35,36,37,47}.

En segundo término se puede señalar como características a observar, que la regla no debe tener demasiados parámetros de ajuste, y que pueda predecir con igual precisión mezclas binarias o multicomponentes, tanto en equilibrio líquido-vapor como líquido-líquido, sin importar que se encuentren componentes polares o no polares.

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

EL PROBLEMA DE LA NO INVARIANCIA.

Este se refiere al comportamiento anómalo que presentan ciertas reglas de mezclado debido a su construcción empírica propiamente. Cuando en una mezcla binaria artificialmente se divide en dos uno de sus componentes, respetando las propiedades y proporciones en la mezcla, nombrándolos de manera diferente simplemente y se observa que las propiedades de la mezcla binaria y la hipotética mezcla ternaria no son las mismas entonces se dice que la mezcla en no-invariancia o que padece del Síndrome de Michelsen-Kistenmacher.

A medida que se divida en mas partes el componente, se observarán propiedades diferentes. Esta situación no es agradable, pues crea desconfianza en las propiedades de mezclas multicomponentes predichas con reglas que presenten este síndrome.

EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL CUADRÁTICO

Se sabe que la ecuación virial es teóricamente correcta, inclusive en el cálculo del segundo coeficiente B de esta ecuación para mezclas. El segundo coeficiente virial depende en forma cuadrática de la composición. Se puede demostrar que si se arregla la ecuación cúbica de estado se puede llegar a una expresión que equivale al segundo coeficiente virial, esto es:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad \text{III.38}$$

Algunos autores consideran deseable que los parámetros agrupados según la ecuación anterior sean dependientes cuadráticamente de la composición:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \text{III.39}$$

Esto haría a la ecuación de estado cumplir con una exigencia de legitimidad teórica en este aspecto, que en sentido estricto es cuestionable pues las ecuaciones cúbicas, con excepción de la ecuación de Van der Waals, son semiempíricas.

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL GAS

PRINCIPALES REGLAS DE MEZCLADO

Se eligieron estas reglas de mezclado en función de los resultados obtenidos por Solórzano³⁵, en donde se utilizaron rutinas de puntos incipientes del presente trabajo.

Estas reglas son:

REGLA DE VAN DER WAALS O REGLA CLÁSICA^{32,34}.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.40}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{III.41}$$

$$k_{ij} = k_{ji}$$

Invariancia : sí

Segundo coeficiente virial cuadrático: sí

Número de parámetros = 1, (k_{ij})

REGLA CLÁSICA DE DOS PARÁMETROS^{34,48}.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_i (1 - \epsilon_{ij}) \quad \text{III.42}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{III.43}$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$$

$$k_{ij} = k_{ji}$$

Invariancia: sí

Segundo coeficiente virial cuadrático : sí

Número de parámetros = 2, (k_{ij} y ϵ_{ij}).

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

REGLA DE PANAGIOTOPOULOS-REID^{34,49}.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.44}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + x_i [k_{ij} - k_{ji}]) \quad \text{III.45}$$

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

Invariancia: no

Segundo coeficiente virial cuadrático : no

Número de parámetros = 2, (k_{ij} y k_{ji}).

REGLA DE SANDOVAL, WILCZEK-VERA Y VERA^{32,34}.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.46}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - \epsilon_{ij} [x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2]) \quad \text{III.47}$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2}; \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ji}; \Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij} \quad \text{III.48}$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$$

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

Invariancia: no

Segundo coeficiente virial cuadrático : no

Número de parámetros = 3, (k_{ij} , k_{ji} y ϵ_{ij}).

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

REGLA DE MATHIAS , KLOTZ Y PRAUSNITZ ^{36,34}.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.49}$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{nc} x_i \left[\sum_{j=1}^{nc} (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} (k_{ij} - k_{ji})^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad \text{III.50}$$

$k_{ij} \neq k_{ji}$

Invariación: sí

Segundo coeficiente cuadrático: no

Número de parámetros = 2, (k_{ij} , k_{ji})

REGLA DE HURÓN Y VIDAL ^{51,34}.

Esta regla emplea una configuración tal que considera que los parámetros de la ecuación de estado son a/b (energía) y b (volumen). Introduce el concepto de energía de Gibbs en exceso.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad \text{III.51}$$

$$\frac{a}{b} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{\Lambda} \quad \text{III.52}$$

La constante Λ depende de la ecuación de estado (no confundir con el parámetro de la ecuación de Wilson). Para la ecuación de Van der Waals su valor es la unidad. Para la ecuación Redlich-Kwong-Soave-Mathias, $\Lambda = \ln 2$ y para la ecuación Peng-Robinson-Stryjek-Vera,

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad \text{III.53}$$

CAPITULO III ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO Y
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DEL
GAS

El modelo de energía de Gibbs en exceso que se emplea determinará si la regla es invariante, así como el número de parámetros binarios a utilizar.

Modelo de g^E	Invariancia	Segundo coeficiente virial cuadrático	Número de parámetros
NRTL	SÍ	NO	2 ó 3
Wilson	SI	NO	2
UNIQUAC	SÍ	NO	2
Redlich-Kister	NO	NO	2 ó 3

Tabla 3.2 Modelos que muestran la invariancia.

REGLA DE WONG Y SANDLER^{34,52,53.}

Esta regla considera la energía de Helmholtz molar (\tilde{A}_∞^E) en exceso como ingrediente. Se pueden emplear las mismas ecuaciones utilizadas para representar a la energía de Gibbs en exceso. El número de parámetros binarios requeridos es igual al del modelo de Gibbs mas uno. La regla de mezclado es invariante dependientemente del modelo empleado, produce siempre un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

$$\frac{a}{b} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{\tilde{A}_\infty^E}{\Lambda} \quad \text{III.54}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{\tilde{A}_\infty^E}{\Lambda RT}} \quad \text{III.55}$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad \text{III.56}$$

La constante Λ se calcula de manera semejante a la regla anterior.

IV VALIDACION DEL MODELO DESARROLLADO

IV.1 DESCRIPCIÓN DE DATOS DE CAMPO

Se obtuvieron datos de campo, respecto al aforo del pozo productor de gas seco número 1 del campo madera, donde se registraron durante su prueba la presión en la cabeza del pozo, así como las presiones y temperaturas en la interconexión del pozo a la línea de descarga utilizando el arreglo de estranguladores, donde se observó que en determinadas condiciones se presentaba el fenómeno de formación de hidratos por lo que esos mismos datos se compararán con los obtenidos por el modelo matemático con lo cual validamos el modelo y se determinó la presión y temperatura en el estrangulador con estos valores se podrán establecer los límites en cuanto al manejo de estranguladores para evitar la formación de hidratos.

A continuación se presentan tablas de datos de campo obtenido del pozo Madera 1, esto con el fin que después de presentado el modelo matemático y el programa de computo puedan ser evaluados y comparados los datos obtenidos tanto por el simulador como por lo que se registro en campo en el momento de poner a producir dichos pozos.

De la misma manera en la figura 4.1 se muestra un arreglo de estranguladores en un pozo de gas de alta presión, para evitar la formación de hidratos conociendo las condiciones de presión y temperatura en todos los puntos de la interconexión.

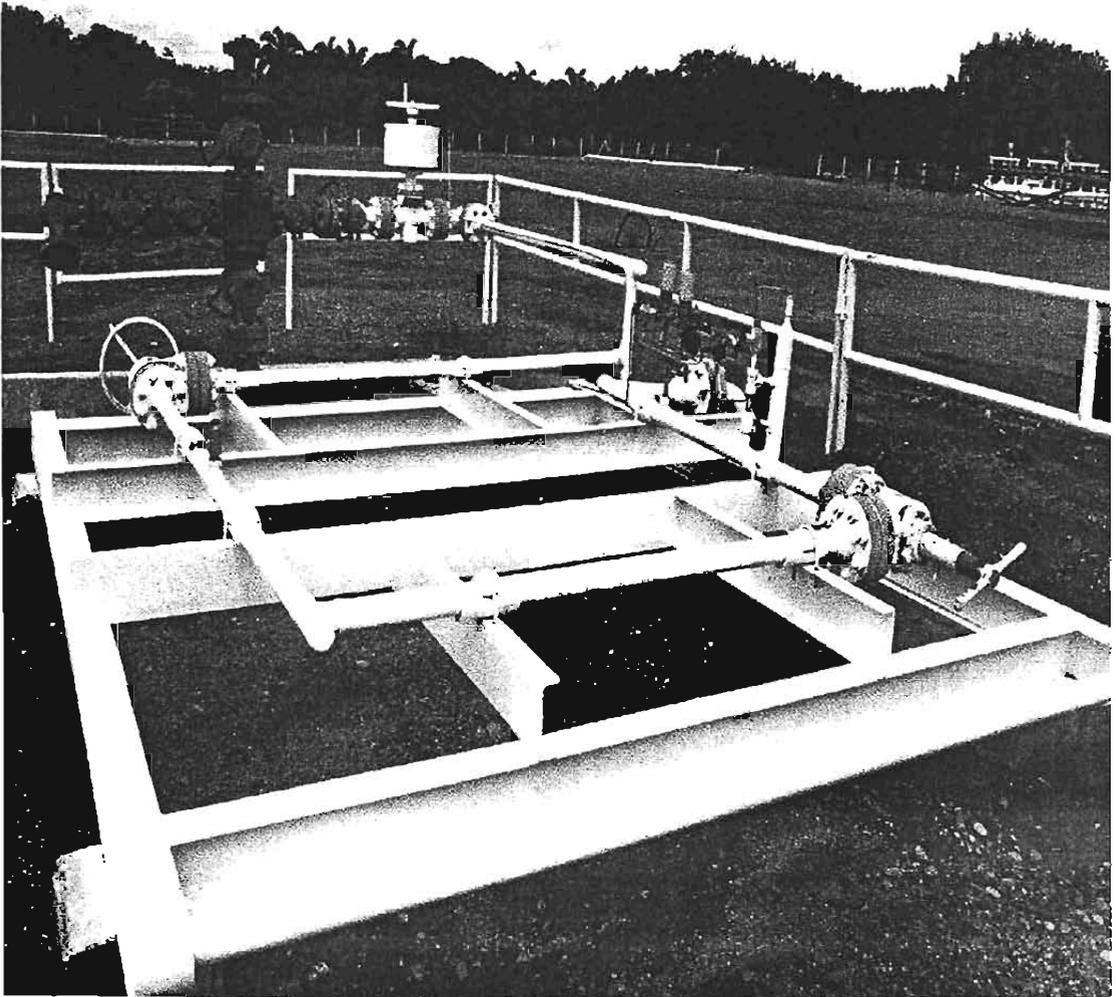


Figura 4.1 Arreglo de amarre de pozos utilizando estranguladores para pozos de gas seco dulce.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

CAMPO MADERA PRESIONES Y TEMPERATURAS DEL POZO # 1

FECHA	HORA	Ø EST	TP	T	P1	T1	P2	T2	P3	T3	P4	T4	PL	TL	OBSERVACIÓN
			(PSI)	(°C)											
06-sep-04	0:00	CDO	5900												SE ABRE POZO
	23:00	1/4	5700		4200		2900		2400		1500		900		
08-sep-04	9:00	1/4	5700	60	4100	52	3000	44	2340	38	1500	16	900	4	
	11:00	1/4	5700	58	4100	50	3050	43	2200	35	1500	16	925	2	
	12:00	1/4	5700	56	4000	46	3000	42	2200	33	1300	14	900	2	
	13:00	1/4	5700	51	4000	46	2900	39	2200	33	1350	18	900	8	
	14:00	1/4	5700	54	4000	42	2900	40	2250	33	1350	16	925	7	
	15:00	1/4	5700	54	4000	46	2900	41	2200	34	1350	18	900	7	
	23:00	1/4	5700	54	4000	42	3000	41	2200	34	1300	18	850	8	
23:40															SE CIERRA POZO POR CONGELAMIENTO

Tabla 4.1 condiciones de presión y temperatura en la apertura del pozo

CAMPO MADERA PRESIONES Y TEMPERATURAS DEL POZO # 1

FECHA	HORA	Ø EST	TP	T	P1	T1	P2	T2	P3	T3	P4	T4	PL	TL
			(PSI)	(°C)										
20-sep-04	12:00-15:00	1/4	5750	58	4050	50	3000	45	2100	38	1500	23	900	9
	16:00-17:00	1/4	5720	57	4030	49	3000	45	2100	37	1500	23	800	8
	20:00-22:00	1/4	5700	56	4100	49	3000	45	2100	37	1500	23	900	10
	16:00	1/4	5700	57	4000	49	3000	37	2100	22	1500	22	900	8
	18:00	5/16	5680	58	4000	49	3000	46	2150	39	1500	27	900	9
	20:00	5/16	5650	62	4000	52	3000	49	2150	43	1500	27	900	9
	22:00	5/16	5600	62	4000	53	3000	49	2150	43	1500	27	900	9
	0:00	5/16	5580	62	4000	53	3000	49	2150	43	1500	27	900	13
	2:00	5/16	5575	62	4000	53	3000	49	2150	43	1500	27	900	13
22-sep-04	4:00	5/16	5575	62	4000	53	3000	49	2150	43	1500	27	900	12
	6:00	5/16	5575	62	4000	53	3000	50	2150	43	1500	28	900	13
	20:00-22:00	1/4	5700	58	4000	48	3000	48	2200	38	1500	23	880	9
	00:00-02:00	1/4	5700	58	4000	48	3000	46	2200	38	1500	23	880	9
	4:00	1/4	5680	58	4000	48	3000	46	2200	39	1500	23	880	9
23-sep-04	6:00	1/4	5630	58	4000	48	3000	46	2200	38	1500	22	880	9
	08:00-14:00	1/4	5700	58	4000	48	3000	47	2200	39	1500	23	900	12
	20:00-22:00	9/32	5650	60	4000	50	3000	48	2200	41	1500	26	1000	14
	0:00	9/32	5650	60	4000	50	3000	48	2200	41	1500	28	920	14
	08:00-10:00	9/32	5680	61	4000	50	3000	48	2200	41	1500	27	930	12
24-sep-04	12:00-16:00	9/32	5680	61	4000	49	3000	48	2200	41	1500	27	930	13
	20:00	9/32	5620	61	4000	50	3000	49	2200	42	1500	27	950	13
	22:00	9/32	5650	61	4000	50	3000	49	2200	42	1500	27	950	13

Tabla 4.2 Condiciones de presión y temperatura para control de pozo Madera 1.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

CAMPO MADERA PRESIONES Y TEMPERATURAS DEL POZO # 1															
FECHA	HORA	Ø EST	TP	T	P1	T1	P2	T2	P3	T3	P4	T4	PL	TL	OBSERVACIÓN
			(PSI)	(°C)											
25-sep-04	00:00-02:00	9/32	5650	61	4000	50	3000	49	2200	42	1500	27	950	13	
	04:00-06:00	9/32	5625	61	4000	50	3000	49	2200	42	1500	27	950	13	
	8:00	9/32	5625	61	4000	50	3000	49	2200		1500	27	970	14	
	10:00	9/32	5680	62	4000	51	3000	50	2200		1500	27	970	14	
	12:00-16:00	9/32	5700	62	4000	52	3000	49	2200	42	1500	27	990	14	
	18:00	9/32	5680	61	4000	50	3000	47	2200	42	1500	27	990	14	
	14:00-16:00	9/32	5680	62	4100	51	3100	49	2100	41	1500	27	980	14	
	20:00-22:00	9/32	5680	61	4100	50	3050	48	2100	40	1500	27	980	14	
27-sep-04	00:00-06:00	9/32	5650	60	4050	49	3100	48	2100	40	1500	28	980	13	
	20:00-22:00	9/32	5650	63	4100	49	3000	48	2150	41	1500	28	940	16	
28-sep-04	00:00-04:00	9/32	5650	62	4100	48	3000	48	2150	41	1500	28	940	16	
	6:00	9/32	5650	61	3900	49	3000	48	2150	41	1500	27	940	16	
	16:00	9/32	5650	58	4000	47	3000	47	2050	34	1500	23	950	12	
	18:00	9/32	5700	58	3600	49	2900	45	2000	35	1500	23	950	12	
	20:00	9/32	5750	58	3600	50	2850	43	2050	34	1500	24	960	13	
	22:00	9/32	5750	58	3600	49	2850	43	2050	34	1500	23	950	13	
29-sep-04	00:00-02:00	9/32	5750	58	3550	48	2850	43	2000	35	1500	23	950	13	
	04:00-06:00	9/32	5750	58	3500	48	2870	42	2000	35	1500	23	950	13	
	08:00-14:00	1/4	5750	58	3500	48	2600	34	2000	34	1500	23	960	12	SE CAMBIA EST. DE 9/32" A 1/4"
	16:00-22:00	3/16	5750	51	3300	44	2450		2000		1450		950	8	SE CAMBIA EST. DE 1/4" A 3/16"
30-sep-04	00:00-06:00	3/16	5750	51	3300	44	2450				1500		1150	6	
	8:00	3/16	5750	53	3300	44	2450	32	2000	27	1100	18	1100	6	
	10:00	1/4	5750	53	3900	48	3400	43	2200	22	1400	17	980	8	SE CAMBIA EST. DE 3/16" A 1/4"
	12:00-14:00	1/4	5750	54	3900	48	3000	43	2200	33	1500	20	980	8	
	16:00	1/4	5750	58	3900	49	3000	44	2200	34	1500	21	980	8	
	18:00-20:00	1/4	5750	58	3900	52	3000	48	2200	37	1500	22	980	9	

Tabla 4.3 Condiciones de presión y temperatura realizando cambios de estrangulador.

IV.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN CON DATOS DE CAMPO.

Como se muestra en la figura 4.1 se desarrolla el comportamiento del flujo en un pozos de gas seco dulce, considerando la composición del fluido, tomado de un análisis cromatográfico, calculando la densidad de la mezcla, el peso molecular, gasto másico, así como las condiciones de presión y temperatura medidas en campo.

Se pretende describir el fenómeno de congelamiento en el estrangulador, en pozos de alta presión en la cabeza del pozo.

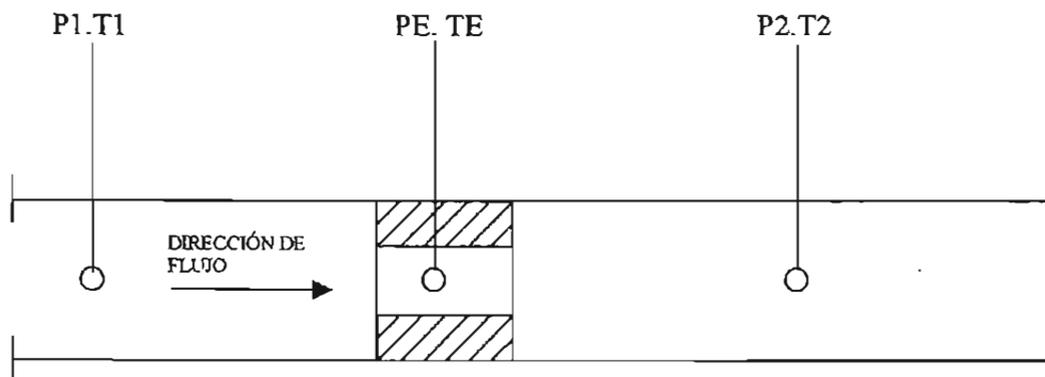


Figura 4.2 Flujo de gas a través de un estrangulador.

En la figura anterior mostramos el flujo de gas a través de un estrangulador, donde la temperatura y la presión en el punto 1 es mayor que los valores de temperatura y presión del punto 2, con el modelo se calcularan los valores de PE , y TE que es la presión y temperatura en el estrangulador, éstos datos no se pueden medir en campo ya que el flujo a la entrada del estrangulador es crítico, por lo que obtendremos estos datos correlacionándolos con los datos que tenemos a la entrada y a la salida del estrangulador, así mismo demostraremos como la temperatura en el estrangulador es mucho menor que la presión y temperatura en el punto 2.

La velocidad del flujo a la entrada del estrangulador se incrementa de manera sustantiva, además que a la salida del estrangulador se tiene una tubería de un diámetro mayor con lo que se genera expansión del gas.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

A continuación y utilizando el modelo matemático y el simulador se presenta la tabla 4.1 en donde mostraremos un conjunto de valores de presión, temperatura, y velocidad con respecto a la entrada, la salida y el estrangulador.

	PRESION (bar)	TEMPERATURA (°K)	VELOCIDAD (m / seg)
1 ENTRADA	390	330	
CALCULADO	350	323	186.24
2 SALIDA	270	320	

Tabla 4.4 Parámetros de presión temperatura calculados para un pozo de gas seco utilizando el modelo propuesto.

El modelo nos muestra que si no se utilizara estrangulador la presión baja 8° aproximadamente, con lo cuál no debería existir congelamiento en la línea, más sin embargo, las paredes de la tubería físicamente muestran congelamiento en la pared externa, por lo anterior cuando se obtiene la presión y la temperatura en el estrangulador se demuestra que existen temperaturas menores a la temperatura de congelamiento, así mismo la presión disminuye y la velocidad del flujo se incrementa con lo cuál se explica el porque existe hielo en la pared externa de la tubería después del estrangulador, así mismo como la conductividad del acero es alta esto permite que la disminución de temperatura se propague a lo largo de la tubería hasta ciertos diámetros, y posteriormente como empieza a disminuir nuevamente la velocidad, la temperatura tiende a incrementarse y es donde se registra la temperatura de 8° menor que la temperatura que se tenía a la entrada.

Ahora lo que haremos será simular el comportamiento tomando en cuenta un tren de tres estranguladores para diferentes presiones y temperaturas registradas en un pozo de gas seco, de la misma manera calcularemos las temperaturas y presiones en los estranguladores, considerando diferentes diámetros de estrangulador.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

Como se muestra en la figura 4.3 donde se consideraron de acuerdo a los datos medidos en el pozo madera 1 tres estranguladores, y con los datos de presión y temperatura medidos en la cabeza del pozo y en la línea.

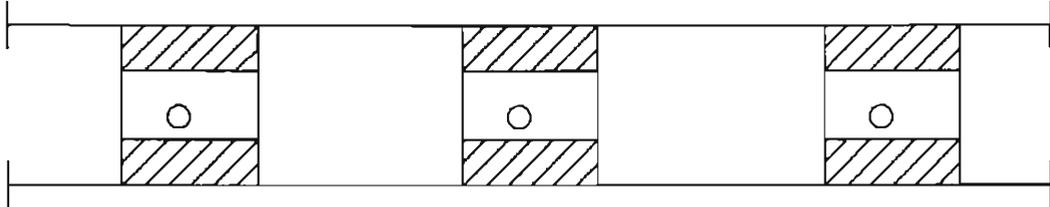


Figura 4.3 Arreglo de estranguladores del pozo madera 1

En la tabla 4.5 colocamos los valores de los parámetros medidos y calculados para el pozo madera 1, utilizando diferentes estranguladores, simulando el congelamiento de la línea que físicamente se presentó en este pozo a estas condiciones .

La referencia se tiene de los puntos medidos y del arreglo del pozo al cuál se dio el congelamiento en la línea lo que generó un taponamiento en el pozo, por lo que se tuvo que cerrar hasta esperar que se descongelara nuevamente la línea, el modelo presentado nos representa fielmente el comportamiento del pozo a esas condiciones.

	PARÁMETROS MEDIDOS		PARÁMETROS CALCULADOS		ΔT (°K)
	PRESION (bar)	TEMP. (°K)	PRESION (bar)	TEMP. (°K)	
PRESION EN LA CABEZA DEL POZO	390	330	388	329	
ESTRANGULADOR 1			352	323	7
PRESION EN LÍNEA 1	270	319	272	317	6
ESTRANGULADOR 2			260	283	34
PRESIÓN EN LÍNEA 2	193	314	195	311	28
ESTRANGULADOR 3			186	269	42
PRESIÓN EN LÍNEA 3	100	305	102	306	37
ESTRANGULADOR 4			60	271	35
PRESIÓN EN LÍNEA DE DESCARGA	40	281	41	280	9

Tabla 4.5 Parámetros de presión y temperatura así como la diferencia de temperaturas en el estrangulador y después del estrangulador.

De la misma manera con el simulador calculamos la velocidad del fluido para esas condiciones de presión y temperatura, considerando la entalpía, el gasto másico, la densidad, el gasto que depende del área del estrangulador en la cabeza del pozo y el factor ϕ que representa la geometría del estrangulador.

Cabe mencionar que los diámetros de estranguladores que se consideraron van de menor diámetro en la cabeza del pozo hasta el diámetro mayor en los subsecuentes estranguladores para que el cálculo del gasto (volumen de gas que aporta el pozo) sea correcto.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

A continuación se presentan gráficos donde se toman las condiciones medidas en el pozo, del comportamiento presión, temperatura, así como los mismos parámetros realizados por el modelo, así como las condiciones en el estrangulador y la velocidad de flujo en todo el sistema.

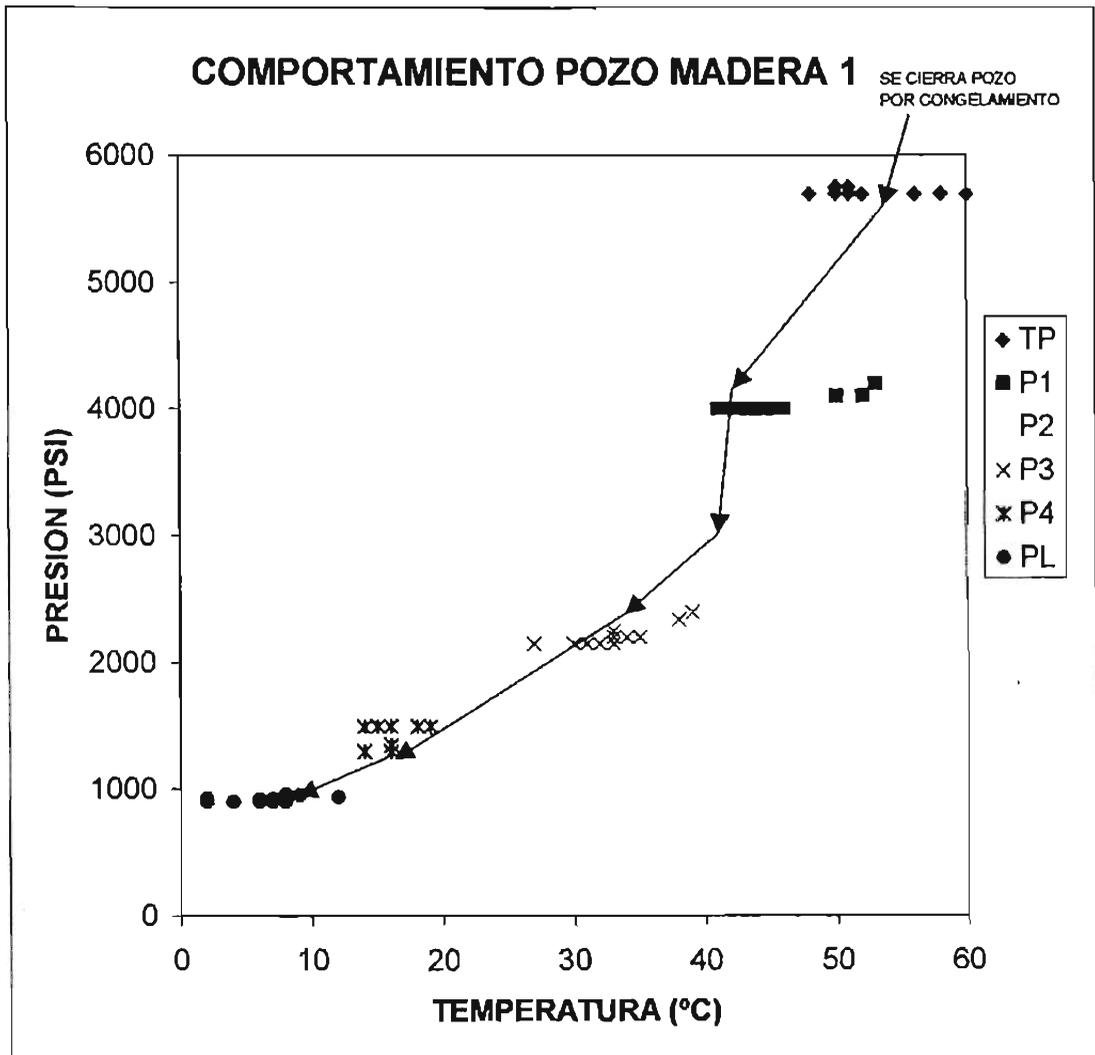


Figura 4.4 Condiciones medidas en el pozos madera 1 a las cuáles existe formación de hidratos.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

En la figura 4.4 se muestran las condiciones a las cuáles existió formación de hidratos, se muestra un conjunto de valores de presión y temperatura, como se observa son condiciones medidas, cabe mencionar que es sin tomar en cuenta las condiciones en el estrangulador porque físicamente no es posible medirlos, se tomaron condiciones de presión y temperatura antes y después del estrangulador.

Se observa que las temperaturas que se registraron son mayores a 0 °C y sin embargo físicamente se observa hielo en la pared exterior de la tubería, lo cuál indica que la temperatura es menor a la de congelamiento, más sin embargo no es posible registrarlas.

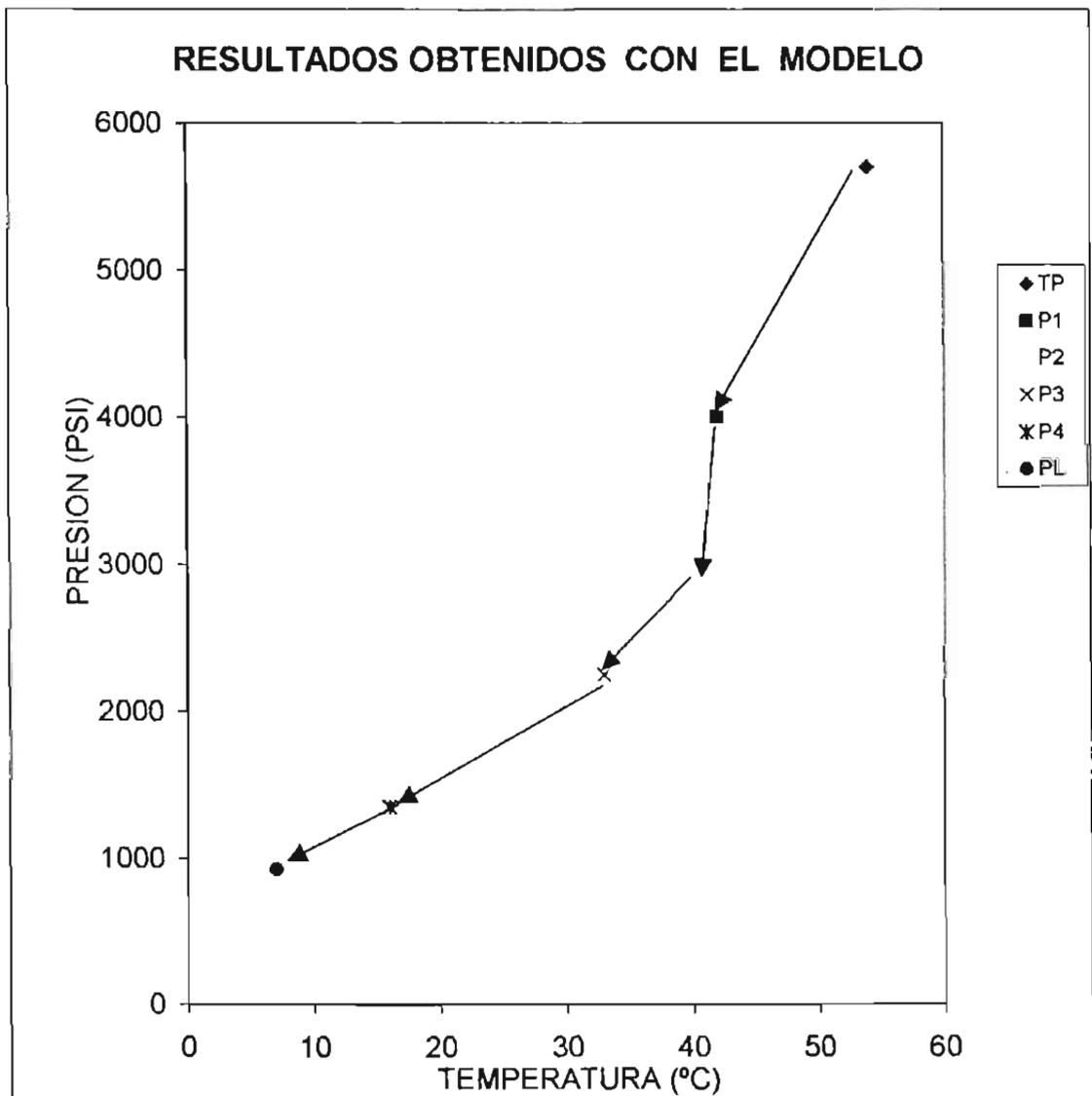


Figura 4.5 Resultados obtenidos con el modelo realizado, para el pozo madera 1.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

En la figura 4.5 se muestran de manera gráfica los resultados obtenidos con el modelo desarrollado y comparando con los resultados medidos en campo, se puede ver que se reproduce el fenómeno mostrado en la figura 4.4, con un porcentaje de error de $\pm 3\%$, con respecto a los datos medidos sin tomar en cuenta las condiciones en el estrangulador, como se observa en la figura 4.6.

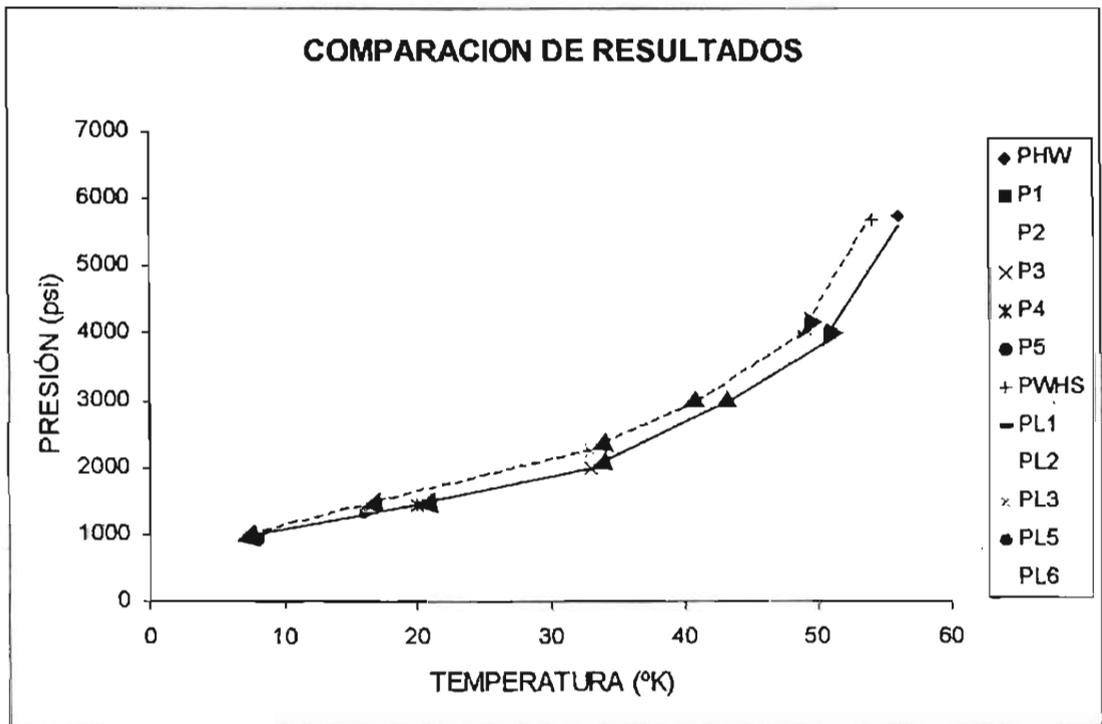


Figura 4.6 Comparación y validación de resultados obtenidos con el modelo.

A partir de los resultados anteriores podemos entonces obtener las condiciones en todo el sistema.

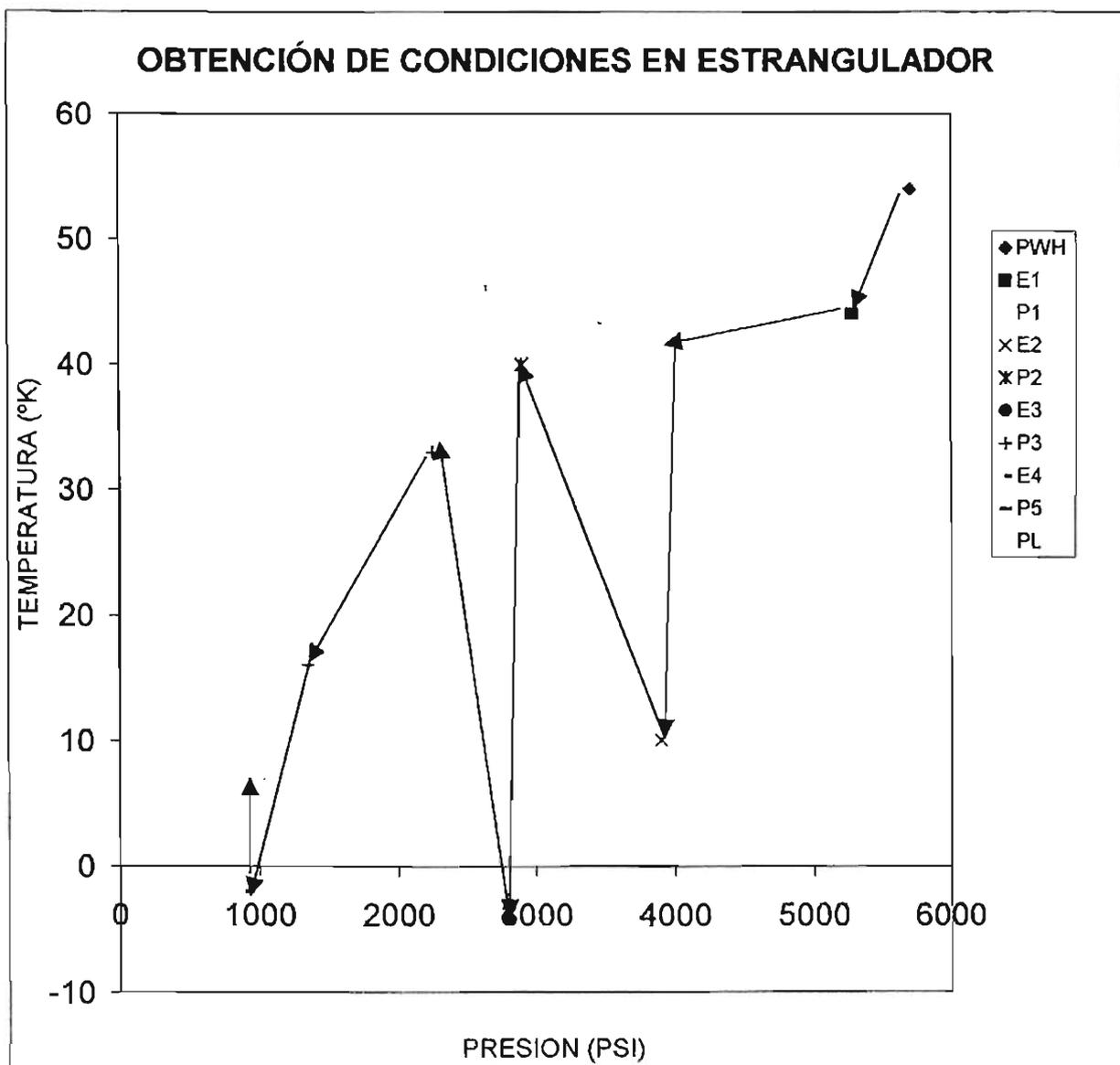


Figura 4.7 Condiciones de presión y temperatura en el sistema del pozo madera 1.

En la figura 4.7 los resultados obtenidos con el modelo, muestran las condiciones de presión y temperatura en todo el sistema tanto en la cabeza del pozo, las interconexiones así como en cada uno de los estranguladores colocados en el pozo.

CAPITULO IV VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

Se puede observar claramente que aunque la temperatura en las líneas es mayor a 0°C , las temperaturas calculadas en el estrangulador es menor a 0°C con lo que podemos demostrar el porque existe hielo en la pared exterior de la tubería ya que el congelamiento y la formación de hidratos se genera en el interior del estrangulador pero con el incremento de velocidad como se observa en la figura 4.8, no encuentra un lugar donde alojarse por lo que se aloja después del estrangulador, ya que la tubería es de mayor diámetro (normalmente se utilizan tuberías de 2 pg de diámetro), que el diámetro del estrangulador además por la alta conductividad del acero la tubería se pierde calor tan rápido, como se genera la caída de temperatura en el interior del estrangulador, es una de las razones por las cuáles la formación de hidratos se detecta después del estrangulador, por la alta velocidad de flujo, por lo que los hidratos viajan desde su formación en el interior del primer estrangulador, pasando por la línea hasta llegar al segundo estrangulador, con lo que como se observa en la figura 4.7 al llegar al tercer estrangulador se tiene un disminución de temperatura mucho mayor que en los dos primeros casos debido a que ya existe hidrato formado por lo tanto al llegar el flujo a la entrada del tercer estrangulador sufre una obstrucción ya que el área de flujo es menor y es en esos puntos precisamente donde se presenta el taponamiento de la línea por lo que se interrumpe el flujo.

Con estos resultados podemos decir que el control de estranguladores depende del área de flujo y colocar diámetros mas grandes en la tercera y cuarta etapa de estranguladores con lo que evitaremos la acumulación de hidratos y por consecuencia en cierre de pozos por congelamiento.

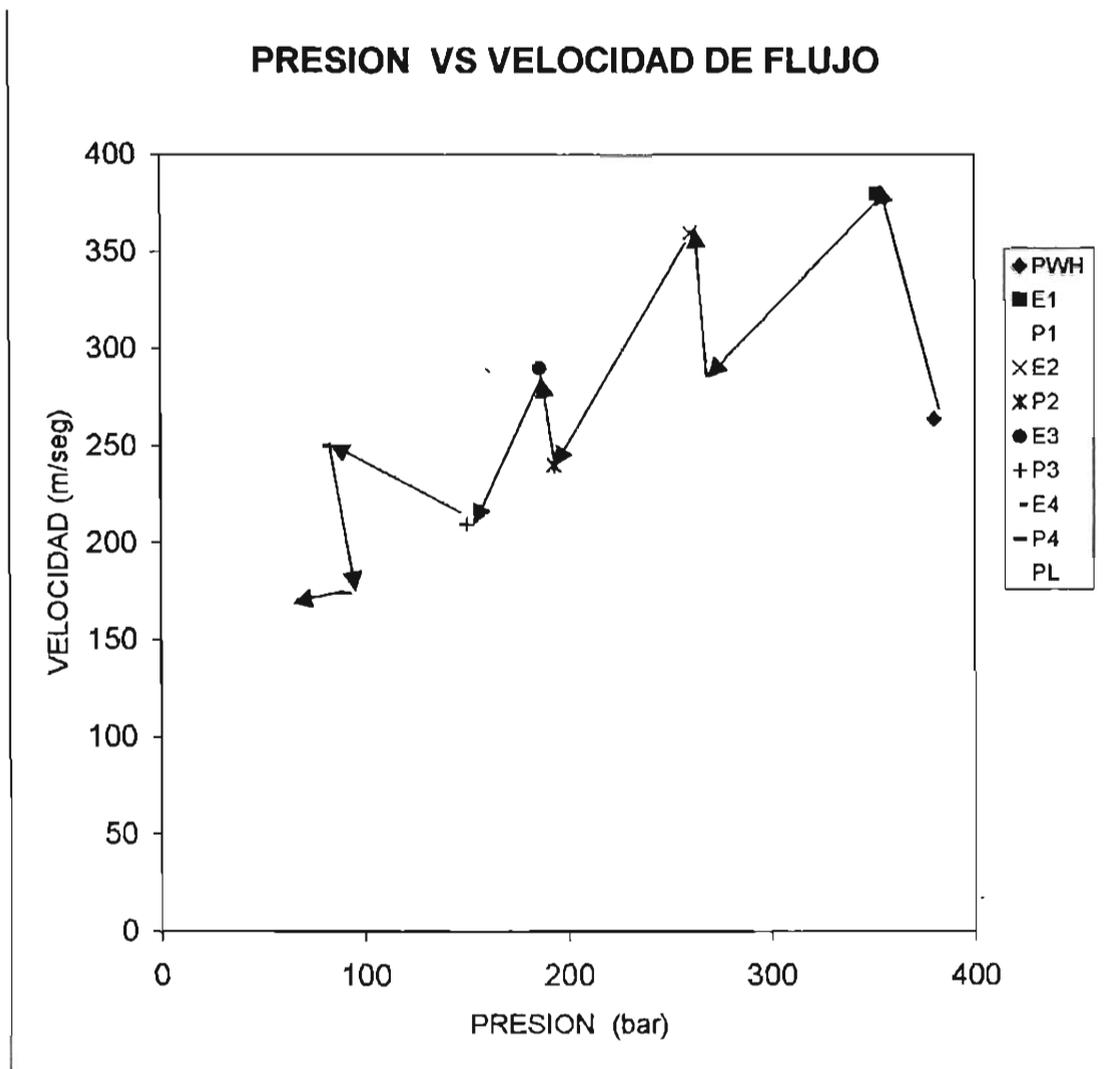


Figura 4.8 Comportamiento de la Velocidad de flujo en el sistema con respecto a la presión.

En la figura 4.8 observamos como la velocidad de flujo se incrementa en el estrangulador, debido a la reducción del área de flujo, posteriormente disminuye, aunque los valores de velocidad son cada vez menores conforme disminuye la presión en el pozo, hasta finalmente alcanzar el valor mínimo en la línea de descarga que es la de mayor diámetro (4 pg para este caso).

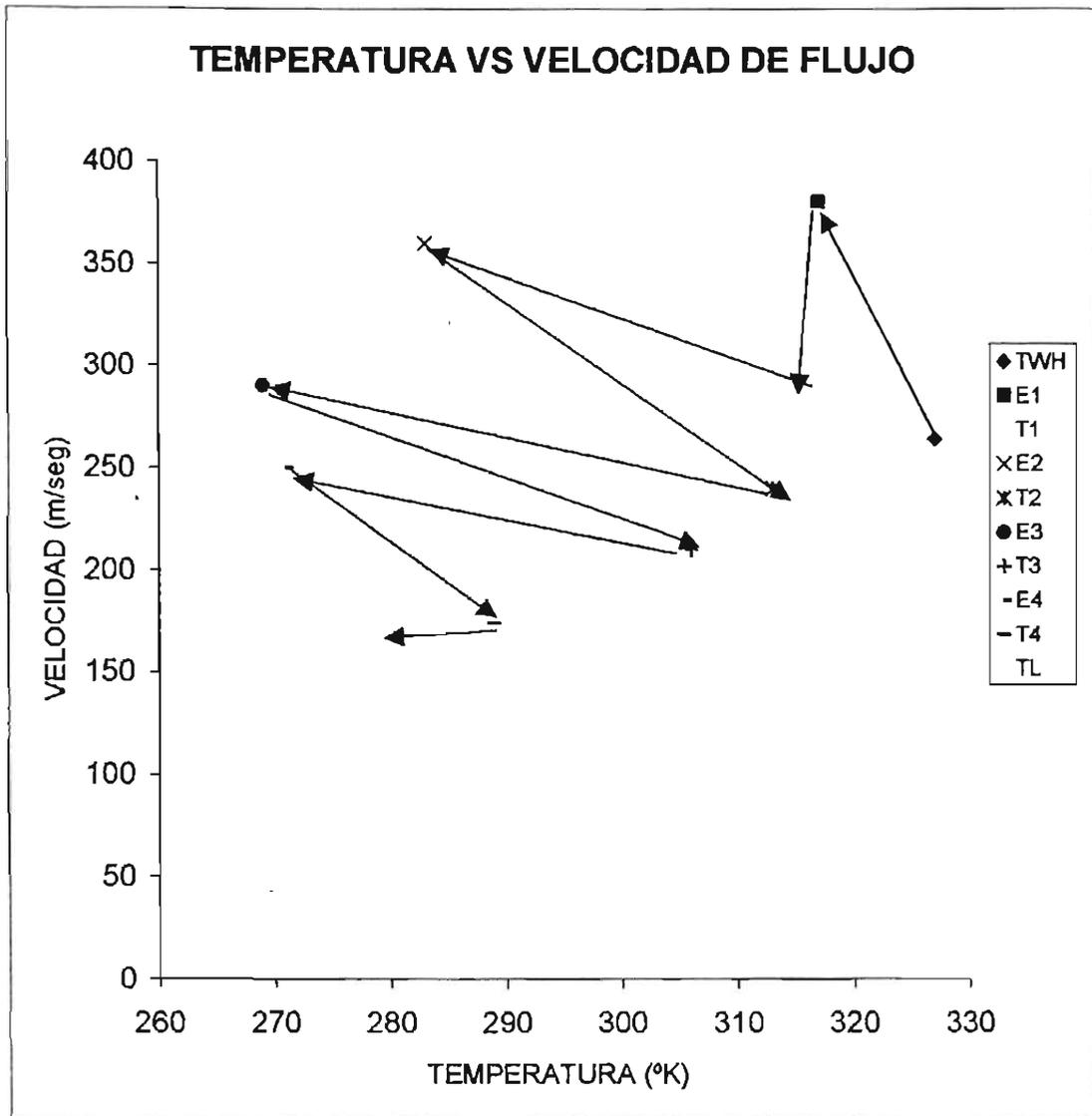


Figura 4.9 Comportamiento de la Velocidad de flujo en el sistema con respecto a la temperatura.

En la figura 4.9 se representa el comportamiento de la velocidad y la temperatura, podemos observar que en el estrangulador la velocidad de flujo aumenta y la temperatura del fluido disminuye, de manera contraria el fluido a la salida del estrangulador como el área de flujo es de mayor diámetro la velocidad disminuye y la temperatura aumenta, lo que así mismo nos indica que en los estranguladores 2,3 y 4 tenemos el problema de formación de hidratos, aunque cuando se registra la temperatura en la línea los valores son mayores a los de formación de hidratos, pero el hidrato ya se formo en el momento que el flujo pasa por el estrangulador.

V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES

1. Del modelo presentado y de los resultados obtenidos puedo concluir que es imprescindible tomar en cuenta la geometría del estrangulador, ya que esto nos produce cambios sustantivos en la entalpía, con lo cuál de no tomarse en cuenta no se registran caídas de presión por lo cuál nos impide conocer en donde existe la formación de hidratos.
2. Se tomo para el ejemplo un análisis cromatográfico de gas seco del pozo madera1, tomando los primeros 3 elementos metano, etano y propano, que representa el mayor porcentaje de la muestra (99.6%), con datos de aforo del mismo pozo. Así como las condiciones de presión en la cabeza del pozo, presión después del estrangulador, temperaturas, en la cabeza del pozo y después del estrangulador, por lo que podemos concluir que el modelo presentado reproduce el comportamiento del pozo de condiciones de presión y temperatura con un margen de error de $\pm 3 \%$.
3. Una vez que el modelo matemático reproduce el comportamiento del pozo, estamos en condiciones de conocer las condiciones en el estrangulador ya que físicamente no es posible medirlos y en estos elementos mecánicos es donde se inicia la generación de hidratos en la tubería, en función del área de flujo.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4. Con lo anterior se puede proponer el número y diámetro de estranguladores con los cuáles no se generen hidratos. La conclusión anterior es muy importante ya que para cada pozo dependiendo de sus condiciones, composición del gas, se puede definir el arreglo para cualquier pozo de gas seco de alta presión, cuantos estranguladores requiere, de que diámetro y proponer el arreglo superficial para controlar y/o evitar congelamiento, por lo tanto los pozos pueden ser explotados desde su inicio de su vida productiva, con estranguladores pequeños cuando así sea el caso si se tiene un acuífero asociado asegurando que no existe un movimiento del agua congénita.
5. Se garantiza que se prolongue la vida productiva del pozo controlando el agua asociada al yacimiento, y que se tenga fluyendo el pozo de manera constante ya que al evitar el taponamiento de líneas por formación de hidratos maximizamos el valor económico del gas extraído.
6. Existen otros métodos para la prevención de hidratos como son; inyección de inhibidores, o instalación de calentadores, pero éstos dispositivos representan mayores costos, y tiempos de espera para iniciar la apertura de pozos además de mayores riesgos para el personal que opera los pozos.
7. Otra ventaja de utilizar arreglos con estranguladores, es su fácil construcción, la rapidez en la que se pueden operar los pozos, y en el momento que baja la presión, y ya no es necesario utilizar estos dispositivos, simplemente se desconectan y se instalan en otro pozo, además de que su construcción es muy económica comparada con los otros sistemas que se utilizan para control de hidratos.

REFERENCIAS

- 13: 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.
- 14: 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.
- 15: Gas Processors Suppliers Association, 1981. Engineering Data Book, 9th ed. (5th revision) , GPSA, Tulsa Oklahoma.
- 16: Donald L. Katz, Robert L. Lee. " Natural Gas Engineering, Production and Storage ". McGraw- Hill, USA, (1990).
- 17: Makogon . Y.G., et al. 1973 "Posible Origin of Natural Gas Hydrates at Floors of Seas an Oceans "Akademiya Nauk, Sibirskoye Otdeleniye Geologiya I Geofizika. 4:3-6.
- 18: Sloan E.D. 1990 . "Clathrate Hidrates of Natural Gas . Marcel Dekker Inc. New York.
- 19: Nerheim, A.R.,T.M. Suartaas, 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.
- 20: Barrer, R.M ,and K.J. Ruzicka . 1962 a. Trans. Faraday Soc. 58:22-53.
- 21: Davidson , D.W.1973, Clathrate hydrates . In Water: A Comprehensive Treatise, Franks. Chapter 3 ,p . 115.
- 22: Kobayashi, R. 1951. "Vapor-liquid Equilibrium in Binary Hydrocarbon – Water systems" . Ph .D Disertation . Universite of Mich., Ann Arbor,Mi.
- 23: Saiton 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", ALChE Journal, Vol.10 No. 5,734740(1964).

REFERENCIAS

- 24: Van der Waals, J.H. and Plattew, J.C. 1959. "Chathrate Solutions", Advances in Chemical Physics, vol2. Edited by I. Prigogine, Interscience Public a division of John Wiley & Sons New York, 1-57.
- 25: Parrish. W. R , and J. M. Prousnitz , "Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures" , Ind. Eng. Chem . Process Des . DevelopVol. II No. 1, 26-34 (1972).
- 26: 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).
- 27: Nagata ,I. And Kobayashi, R., 1996. "Prediction of Dissociation Pressure of Mixed Gas Hydrate From Data for Hydrates of Pure Cases with Water." , Ind &Eng. Chem. Fund, 5 (4(nov.)), 466-469.
- 28: Englezos, P. 1987 b. Chem. Eng. Sci. 42.p 2659.
- 29: Mathías, P.M., Ind. Eng. Chem. Process Desv. Dev.; 22,285-391, (1983).
- 30: Peng D.-Y.; Robinson, D.B.; Ind. Eng. Chem., Fundam., 15(1), 59-65, (1976).
- 31: Schdmidt, G.; Wenzel, H.; Chem. Engng.sce., 35 (7/8), 1503-1512, (1980).
- 32: Bazúa a R.E. ; " Notas del Curso `Equilibrio Físico`", Facultad de Química, UNAM, (1994).
- 33: Stryjek, R.; Vera, J.H.; The canada J. of Chem. Eng., 64, April, 334-340, (1986).
- 34: Solórzano Z.,M.; " Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente", Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, (1993).
- 35: Michelsen, M.; Kistenmacher, H.; Fluid Phase Equilib., 58, 229-230, (1990).
- 36: Mathías, P.M., Klotz, H.C.; prausnitz, J.M.; Fluid Phase Equilib., 67,31-44, (1991).
- 37: Schuartzentruber, J.; Renon H.; Fluid Phase Equilib., 67, 99-110, (1991).

REFERENCIAS

- 38: Gramajo A.,A.N.; "Algorithmes pour le calcul des equilibres liquide-vapeur et l'ajustement des parametres caracterisant les fractions lourdes des fluides petroliers"; These, Faculte des Sciences et Techniques de Saint-Jerome, Universite de Droit et des Sciences d' Aix-Marseille, France (1986).
- 39: Poling, B.E., Grensll, E.A.; Prausnitz, J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 127-130, (1981).
- 40: Asselineau, L.; Bogdanic, G.; Vidal, J. Fluid Phase Equilib; 3, 273-290, (1979).
- 41: Perry, R.M.; Chilton C.H. ; "Biblioteca del Ingeniero Quimico", quinta edición (segunda edición en español), volumen I, Mc. Graw-Hill, (1986).
- 42: Mathías, P.M.; Boston, J.F.; Watanasiri, S.; AIChE, 30, March, 182-186, (1984).
- 43: Poettmann, F.H. "Here's Butane Hydrates Equilibria", Hydrocarbon processing, vol. 63, No.6, (Junio de 1984).
- 44: Parrish, W.R. y Prausnitz, J.M. "Dissociation Pressure of gas Hydrates Formed by gas Mextures", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop, Vol.11, No.1, USA, (1972).
- 45: Hight, M.A., "state of the art survey on hydrates formation", Texaco Inc., SPE 28507 (25-28 September, 1994).
- 46: Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomez de Acevedo, E. "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria"; 2nd. Edition, Prentice-Hall, USA, (1986).
- 47: McLaughlin, comp. Chem. Engng., 17(10), 971-983, (1993).
- 48: Shibata, S.; Sandler, S. I.; Ind. Eng. Chem.Res., 28, 1893-1898, (1989).
- 49: Panagiotopoulos, A.Z.; Reid, R.C.; Fluid phase equilib., 29, 252-534, (1986).
- 50: Sandoval, R.; wilczek-vera. G.; Vera, J.H.; Fluid phase equilib., 52, 119-126, (1989).
- 51: Huron, M.J.; Vidal, J.; Fluid phase equilib., 3, 255-271, (1979).
- 52: Wong, D.S.; Sandler, S.I.; AIChE J., 38(5), May, 671-680, (1992).

REFERENCIAS

- 53: Wong, D.S.; Orbey, H.; Sandler, S.I.; Ind. Eng.Chem.Res., 31, 2033-2039, (1992).
- 54: Holder , G.D et al. 1993 Modeling Thermodynamics and Kinetics of Hydrate Formation “. International Conference on Natural Gas Hydrates , p, 344 New York.
- 55: Johon M. Prausnitz, 2001 The properties of gases and liquids, fifth edition.
- 56: Bishnoi, P, R; AND A, B ysniauskas. 1980. “Kinetics of Gas Hdrate Formation”, P.t , N, Fnl. Repport to Gas Research Instiute. Chicao .
- 57: Campbell, J. M, 1984 a . Gas Conclitioning and Processing, Vol. 1. Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma, 326 pp.
- 58: Castro, Guilherme Teixeira, SPE, Terry,Artur Pader y , hidrates , Leonardo Vieria ; RIBEIRO,Geraldo Spinelli / PETROBAS S. A. Albarcora Manifold Hydrate Plug Formation: Cause and Solution”. Offshore Technology Conference, (1998).
- 59: Collett TS Kuuskraa VA: Hydrates Contain Vas Stores of World Gas Resources, “Oil Gas journal “ 96,no.19 (Mayo 11,1998): 90-95.
- 60: Dyadin , Y.A., and E. Y. Aladko. 1996. Descomposicion of the methane hidrate up to 10Kelar. NGHC. Toulousa.
- 61: Elperin, T, and A. Forminykh. 1996 “Investigation of Gas Hydrates Formation “ at the surfase of fising bubbles and sluga of hydrate forming gas .2^d intl. Conf. On Natural Gas Hydrates Toulouse, France.
- 62: Englezos, p., and P.R Bishnoi. 1998. AIChE J. 34, p.1718.
- 63: 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.
- 64: Guenther, J.D,. 1979 . “Natural Gas Dehydration “, Paper presented at Seminar on Process Equipment and Systems on Treatments Platforms, Traastrup, Denmak, April 26.
- 65: H. Dale Begg. “Gas Produccion Operations” OGCI Publications , Oil & Gas consulants International Inc., Tulsa (1985) .

REFERENCIAS

- 66: Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission Lines," *Ind. And Eng. Chem.*, Vol.26,851(1934) .
- 67: Ikoku, C.U., 1984. *Natural gas Production Engineering*. John Wiley & Sons , Inc., New York, 517 pp.
- 68: Jacoby, R.H., "Vapor Liquid Equilibrium Data for Use of Methanols in Preventing Gas Hydrates " , *Gas Hydrate Control Conference* , University of Oklahoma, Norman (1953) . (Also *Gas Magazine*, Feb. 1955)
- 69: Kim H,C.,P.R. Bishnoi, R.A.Heidemmann , and S.S.H. Rizyi , "Kinetics of Methane Hydrate Descomposition , " *Chem. Eng . Sci.*, Vol. 42 , No. 7, 1645 – 1653 (1987)
- 70: Krajick D. "the idrate fuel , " *Natural History* 106 no. 4 (Mayo de 1977) 26-31.
- 71: Kvenvolden K; "Gas Hydrates – Geological Perspective and Global Change " , *Reviews of Geophysics* 31 , no. 2 (Mayo de 1993) : 173 – 187.
- 72: Lysne, D. 1993. "Hydrate Plug Dissociation by Pressure Reduction " . *International Conference on Natural Gas Hydrates* ,p. 514 New York
- 73: M. A. Kelland , T. M. Svartass and L. Dybvik, RF –Rogaland Research . "A NEW generation of Gas Hydrate Inhibiros " . *SPE*, (1995)
- 74: M.H.Yousif ,SPE, and V.A. Dunayevsky , SPE, Westport Technology Center Intl. "Hydrate Plug Descomposition : Measurerements and Modeling" . *Society Of Petroleum Engineers*, Dallas, U.S.A., (Oct., 1995).
- 75: Makogon, T.Y., and E.D.,Sloan , 1994 "Phase Equilibrium for Methane Hydrate from 190 a 262 K" .*J.Chem Eng. Data* 99:351-353.
- 76: Makogon Y.F. et.al. 1970d . "Natural gas hydrates - world energy resourses". *XI International Gas Congress*.
- 77: Mathews, M. 1986 "Logging Characteristics of Methane Hydrates " . *Long Anal.* 27 (3):26-63.
- 78: McKetta, J.J. and Wehe, A.H., 1958. "Use This Chart for Water Content of Natural Gases " , *Petr. Refiner*, 37 (8 Aug.), 153-154.

REFERENCIAS

- 79: McLeod, H. O. Jr. And Cambell, J.M., 1961. "Natural Gas Hydrates at Pressures to 10,000 Psia", J. Pet. Tech., 13 (June), 590-594).
- 80: Mori, Y., and T. Mochizuki, 1996. "Modelling of Mass Transfer across a Hydrate Layer Intervening Between Liquid Water. 2nd Intl. Conf. On Natural Gas Hydrate. Toulouse, France.
- 81: Narita, H., and T. Uchida. 1996. "Studies on Formation / Dissociation Rates of Methane Hydrates". 2nd Intl. Conf. On Natural Gas Hydrates. Toulouse, France.
- 82: Parameswarar, V.R.M. Paradis, and T. P. Handa. 1988. "Strength of Frozen Sand Containing Tetrahydrofuran Hydrate". 3rd Chemical Congress of North America. Toronto, Canada.
- 83: 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.
- 84: 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".
- 85: Robinson D., B., D., Y. Peng, and H.J Ng. "Some Application of the Peng Robinson Equation of State to Fluid Property Calculation". Proceeding of 56th Annual GPA Convention, 11-17 (1977)
- 86: Selim, M. S. And E. D. Sloan, "Hydrates Dissociation in Sediment", SPE preprint 16859 (1987).
- 87: Sloan ED Jr: Clathrate Hydrates of Natural Gas, 2^{da}.ed. Nueva York, Nueva York, EUA. Marcel Dekker, Inc., 1998.
- 88: Suess E, Torres ME. Bohmann G, Collier RW. Greinert J. Linke P, Rehder G Trehu A, Wailman 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.

ANEXO A

A continuación se presenta el código del modelo elaborado en lenguaje de programación Fortran.

```
C*****
C*** PROGRAMA REALIZADO POR ING. JOSE LUIS GONZALEZ HUERTA ****
C*** PROGRAMA EJEMPLO: CALCULO DE CONDICIONES PARA LA ****
C*** DETERMINACION DE FORMACION HIDRATOS ****
C*** EN POZOS DE GAS Y UTILIZACION DE ****
C*** ESTRANGULADORES ****
C*** ****
C*** SISTEMA: METANO (1)- ETANO (2)- PROPANO (3) ****
C*****
      use portlib
C*****
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,K-L,P-Z)
      IMPLICIT INTEGER (I-J,M-N)
      real*8 H1,GM,DRG,DA,GST,AF,P1I,S1,P1,P2,T1,T2,T
C**** DEFINICION DE LOS PARAMETROS GENERALES:

      COMMON/ CONST1 / PC(20),W(20),TC(20),QP(20)
      COMMON/ CONST3 / IEQ,IRM
      COMMON/ CONST4 / PI,R,TREF,PREF
      COMMON/ CONST5 / CPA(20),CPB(20),CPC(20),CPD(20),CPE(20),CPF(20),
@      HREF(20),GREF(20)
      COMMON/ CONST6 / IMAX,RT,IFLG7,IWTE,FLG8,FLG9
      COMMON/DATA/GM,DRG,DA,GST,AF,P2,H1,PFI,TE,ROE,P1I,s1,T
```

C**** DIMENSIONAMIENTO DE VARIABLES NECESARIAS:

DIMENSION X(20),Y(20),FL(20),FV(20),Z(20)

C**** VARIABLES DE NEWTON:

COMMON/DER/DFXN

EXTERNAL F

C**** DECLARACION DEL NUMERO DE COMPONENTES Y ESTADO DE

C**** REFERENCIA:

NC= 3

TREF=298.2D0

PREF= 1.0132503D0

PI= 3.141592D0

C**** ENTRADA DE DATOS DE PROPIEDADES DE LOS :

C**** (SISTEMA DE UNIDADES= T/K, p/bar, R/[J/mol K], v/cm³)

R=8.314D0

C*** PROPIEDADES DE COMPONENTES DE HIDROCARBURO

C*** METANO:

TC (1) = 190.6D0

PC (1) = 46.0D0

W (1) = 0.011D0

QP (1) = -0.0210D0

HREF(1) = -7.452D+4

GREF(1) = -5.045D+4

CPA (1) = 37.6870D0

CPB (1) = -0.0746D0

CPC (1) = 3.0188D-4

CPD (1) = -2.8326D-7

CPE (1) = 9.07D-11

CPF (1) = 0.D0

C*** ETANO:

TC (2) = 305.4D0
PC (2) = 48.8D0
W (2) = 0.099D0
QP (2) = -0.02669D0
HREF(2) = -8.474D+4
GREF(2) = -3.295D+4
CPA (2) = 5.409D0
CPB (2) = 1.781D-1
CPC (2) = -6.938D-5
CPD (2) = 8.713D-9
CPE (2) = 0.D0
CPF (2) = 0.D0

C*** PROPANO:

TC (3) = 369.8D0
PC (3) = 42.5D0
W (3) = 0.153D0
QP (3) = -0.03136D0
HREF(3) = -1.039D+4
GREF(3) = -2.349D+4
CPA (3) = -4.224D0
CPB (3) = 3.063D-1
CPC (3) = -1.586D-4
CPD (3) = 3.215D-8
CPE (3) = 0.D0
CPF (3) = 0.D0

C*** PARAMETROS DE CONVERGENCIA:

IEQ = 2
IMAX = 30
IWTE = 3
FLG8 = -0.6D0
FLG9 = 5.D0
RT = 0.0001D0

C*** DATOS PARA EL USO DE LA REGLA DE VAN DER WALLS

C*** (1 PAR METRO):

IRM=0

C*** NOTA: LOS PARA METROS DE INTERACCION BINARIA kij DEBEN
ESCRIBIRSE EN EL ARCHIVO

C*** PARINT.DAT.

C** CALCULO DE FLASH A P Y T DADAS.

C*** UTILIZAR LA RUTINA DE INICIALIZACION DEL PROGRAMA:

INIC=0

C*** NOMECLATURA DE LAS VARIABLES

C*** TC = VECTOR DE TEMPERATURA CRITICA

C*** PC = VECTOR DE PRESION CRITICA

C*** W = VECTOR DE FACTOR ACENTRICO

C*** QP = VECTOR DE PARÁMETRO DE MATHÍAS

C*** HREF= VECTOR DE ENTALPIA DE ESTADO DE REFERENCIA

C*** GREF= VECTOR DE ENERGÍA DE GIBBS DE ESTADO DE REFERENCIA

C*** CPA,CPB,CPC,CPE,CPF = VECTOR DE CONSTANTES DEL POLINOMIO
C*** DE LA CAPACIDAD CALORIFICA

C*** DRG = DENSIDAD RELATIVA DEL GAS

C*** DA = DENSIDAD DEL AIRE

C*** GST = GASTO DE GAS

C*** DGT1= DENSIDAD DE LA MEZCLA A T1
C*** GM = GASTO MASICO
C*** AF = AREA DE FLUJO
C*** PFI = FACTOR FI
C*** ROE = DENSIDAD EN EL ESTRANGULADOR
C*** VE = VELOCIDAD EN EL ESTRANGULADOR
C*** PE = PRESIÓN EN EL ESTRANGULADOR
C*** P1I = PRESIÓN DE ENTRADA INICIAL
C*** T1 = TEMPERAURA DE ENTRADA
C*** P = PRESION EN LA CABEZA DEL POZO
C*** T = TEMPERATURA EN LA CABEZA DEL POZO
C*** TE = TEMPERATURA EN EL ESTRANGULADOR
C*** VALOR DE CONSTANTES

DRG = 0.75D0

DA = 0.8*1000.D0

GST = 6.4D0

C*** SI ES UN PUNTO DE ROCIO ESTONCES LA COMPOSICION GLOBAL ES

C*** IGUAL A LA DE LA FASE VAPOR:

C*** DATOS DE PRESION Y COMPOSICIÓN DEL FLUIDO

P1 = 41.D0

T1 =280.D0

Z(2) = 0.015D0

Z(3) = 0.005D0

Z(1) = 0.980D0

C*** LLAMADA A LA RUTINA QUE CALCULA PRESION DE ROCIO O
C*** BURBUJA.

CALL FLASH(T1,P1,NC,X,Y,Z,HL,HV,STL,STV,
@GL,GV,ZL,ZV,VL,VV,FL,FV,IEXTL,IEXTV,INIC,BIN,ITE)

$$H1 = HL*(1.D0-BIN)+BIN*HV$$

$$S1 = STL*(1.D0-BIN)+BIN*STV$$

C*** CALCULO DE GASTO MASICO:

$$DGT1 = 1.D0/(VL*(1.D0-BIN)+BIN*VV)*1.D3$$

$$GM = DGT1*GST*1.D6/(35.3*86400.D0)/P1$$

$$P2 = 80.D0$$

CALL FLASHPH1(T2,P2,NC,X,Y,Z,HL,HV,STL,STV,
@GL,GV,ZL,ZV,VL,VV,FL,FV,IEXTL,IEXTV,H1,BIN,ITE)

PRINT *,T2

PAUSE

C*** $H1 = HL*(1.D0-BIN)+BIN*HV$

C*** $S1 = STL*(1.D0-BIN)+BIN*STV$

! STOP

C*** PRESENTACION DE RESULTADOS:

IJOSELUIS=SYSTEM("CLS")

!H1 = $HL*(1.D0-BIN)+BIN*HV$

!H1 = $H1+veL1**2*0.5$

ANEXO A

```
!WRITE(*,*) 'ITERACIONES      =',ITE
!WRITE(*,*) 'V/F              =',BIN
!WRITE(*,*) 'PRESION          =',P
!WRITE(*,*) 'TEMPERATURA      =',T
!WRITE(*,*) 'ENTALPIA         =',HL*(1.D0-BIN)+BIN*HV
!WRITE(*,*) 'ENTROPIA         =',STL
!WRITE(*,*) 'ENERGIA DE GIBBS =',GL
!WRITE(*,*) 'COMPOSICION: LIQUIDO  VAPOR '
!WRITE(*,*) ' ETANO  :',X(1),Y(1)
!WRITE(*,*) ' PROPANO :',X(2),Y(2)
!WRITE(*,*) ' METANO :',X(3),Y(3)
      P1I = P1
      EP = 0.001D0
      M = 20
      AF = 0.000022D0
      PFI = 0.95D0
      T1I = T
C***      LLAMADA DE LA SUBROUTINA DE NEWTON
CALL NEWT(F,EP,M,P1I,PE)
      ENTAL = PE
WRITE(*,*) 'PRESION EN EL ESTRANGULADOR :      ',ENTAL
! PAUSE
      END
C***      LLAMADA DE LA FUNCION F PARA PE
REAL FUNCTION F(PE)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      REAL*8 H1,HE,T
      DIMENSION X(20),Y(20),FL(20),FV(20),Z(20)
      COMMON/ CONST1 / PC(20),W(20),TC(20),QP(20)
      COMMON/ CONST3 / IEQ,IRM
      COMMON/ CONST4 / PI,R,TREF,PREF
```

ANEXO A

```
COMMON/ CONST6 / IMAX,RT,IFLG7,IWTE,FLG8,FLG9
COMMON/DATA/GM,DRG,DA,GST,AF,P2,H1,PFI,TE,ROE,P1I,s1,T
    Z(1) = 0.980D0
    Z(2) = 0.015D0
    Z(3) = 0.005D0
    NC   = 3
    TREF =298.2D0
    PREF = 1.0132503D0
    PI   = 3.141592D0
```

```
C*** LLAMADA A LA RUTINA PARA CALCULO DE CONDICIONES EN EL
C*** ESTRANGULADOR
```

```
PRINT *,'ENTRADA',Pe, Te
CALL FLASHPS(TE,PE,NC,X,Y,Z,HL,HV,STL,STV,
@GL,GV,ZL,ZV,VL,VV,FL,FV,IEXTL,IEXTV,S1,BIN,ITE)
    ROE = 1./(VL*(1.D0-BIN)+BIN*VV)*1.D3
    HE = HL*(1.D0-BIN)+BIN*HV
    VE = DSQRT(2.*dabs(H1-HE)/15.57*1.d3)
    IF(H1.IT.HE) VE=-VE
    F = GM-ROE*VE*AF
```

```
C***IMPRESION DE RESULTADOS
```

```
PRINT *,"
PRINT *,"
; PRINT *,' TEMPERATURA                ', T
PRINT *,' PRESION DE ENTRADA           ', P1I
PRINT *,' ENTALPIA EN EL ESTRANGULADOR (HE) ', HE
PRINT *,' AREA DE FLUJO (AF)           ', AF
PRINT *,' ENTALPÍA H1                  ', H1
PRINT *,' DENSIDAD EN EL ESTRANGULADOR (ROE) ', ROE
```

ANEXO A

```
PRINT *,' FACTOR DE FRICCIÓN (PFI)           ', PFI
PRINT *,' GASTO MASICO (GM)                 ', GM
!PRINT *,' F                                ', F
PRINT *,' ENTALPÍA (S1)                     ', S1
PRINT *,' TEMPERATURA EN EL ESTRANGULADOR (TE) ', TE
PRINT *,' PRESION EN EL ESTRANGULADOR (PE)   ', PE
PRINT *,' VELOCIDAD DE FLUJO                 ', (VE)
RETURN
END FUNCTION
!!JOSE LUIS=SYSTEM("cls")
C*** SUBROUTINA DE NEWTON PARA DETERMINAR PE
SUBROUTINE NEWT(F,EP,M,P1I,XF)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/DER/DFXN
NITER = 0
XN = P1I !P1I es dato de entrada
DO 200 I=1,M !M es un dato de entrada
NITER=NITER+1
DFXN=(F(XN+EP*XN)-F(XN))/EP/XN
XN1=XN-(F(XN)/DFXN)
DELN=ABS((XN1-XN)/XN1)
IF(DELN<=EP) THEN
GOTO 201
ENDIF
200 XN=XN1
201 CONTINUE
XF=XN
M=NITER
RETURN
END SUBROUTINE
END PROGRAM
```