



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN
DE HIDRATOS DE METANO EN SALMUERAS
EMPLEADAS EN LA PERFORACIÓN DE POZOS
PETROLEROS EN AGUAS PROFUNDAS

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO PETROLERO

PRESENTA:

JAIME GARCÍA HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:

ING. MARÍA CRISTINA AVILÉS ALCÁNTARA



México, D.F.

Noviembre, 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN
60-I-929

SR. JAIME GARCÍA HERNÁNDEZ

Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso la profesora Ing. María Cristina Avilés Alcántara y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE METANO EN
SALMUERAS EMPLEADAS EN LA PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS EN
AGUAS PROFUNDAS**

	RESUMEN
	INTRODUCCIÓN
I	HIDRATOS DE GAS
II	SALMUERAS
III	DESARROLLO EXPERIMENTAL
IV	ANÁLISIS DE RESULTADOS
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
	NOMENCLATURA
	BIBLIOGRAFÍA

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

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

Atentamente

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D. F., a 14 de septiembre de 2006

EL DIRECTOR

M. en C. GERARDO FERRANDO BRAVO
GFB*JAGC*gtg

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

TESIS

**ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE METANO
EN SALMUERAS EMPLEADAS EN LA PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS
EN AGUAS PROFUNDAS**

PRESENTA:

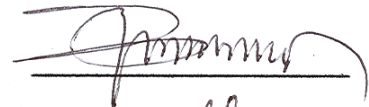
JAIME GARCÍA HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:

ING. MARÍA CRISTINA AVILÉS ALCÁNTARA

JURADO:

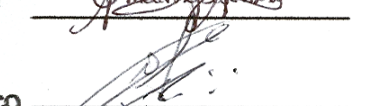
PRESIDENTE: Ing. Manuel Villamar Viguera



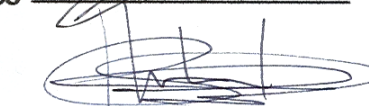
VOCAL: Ing. María Cristina Avilés Alcántara




SECRETARIO: Ing. Martín Carlos Velásquez Franco



1ER. SUPLENTE: Dr. Porfirio Mendizábal Cruz



2DO. SUPLENTE: Ing. Luis Soto Pineda



México, D. F., 2006

AGRADECIMIENTOS

“Levadera es la labor cuando muchos comparten la fatiga”.

HOMERO (siglo IX a. C.)

Deseo expresar un profundo agradecimiento a mi familia y a todas aquellas personas que han hecho posible el desarrollo de esta Tesis.

Gracias a mis padres, hermanos por compartir y dedicar gran parte de sus vidas conmigo y por darme aliento para la ardua tarea de caminar hacia la perspectiva de un nuevo día.

Es difícil expresar con unas pocas letras, cuan agradecido me encuentro con mi Directora de Tesis; Ing. María Cristina Avilés Alcántara, por todo el tiempo que me ha dado, por sus sugerencias e ideas de las que tanto provecho he sacado, por su respaldo y amistad.

Mi mas amplio agradecimiento al Dr. Simón López Ramírez, jefe de laboratorio Termodinámica de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo, por su amistad y por su invaluable y generoso apoyo e interés hicieron posible la realización de este trabajo.

Gracias al **IMP** por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

Gracias a la **UNAM** mí alma Mater y a la **Facultad de Ingeniería**, por todo el apoyo y conocimiento que me ha brindado.

A todo el personal de Laboratorio Termodinámica de Altas Presiones y Laboratorios de fluidos de control de pozos del Instituto Mexicano del Petróleo, por haber sido tan receptivos y amables, quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada cuando acudí a pedir algunas de las tantas ayudas que les

solicitó, los cuales quiero mencionar M.C. José Luis Mendoza de la Cruz, Técnico Antonio Camacho Chávez, M.C. Alberto Murillo, Sra. Soledad, Sr. Oscar. Muy especialmente al técnico Alfredo Ríos Reyes, por su disponibilidad para colaborar en todo momento con afecto y dedicación, gracias Alfredo.

También quisiera hacer presente mi agradecimiento al compañero y amigo Ing. Emiliano Rosales Limón por su valioso apoyo para el desarrollo del mismo.

No puedo olvidar a mis compañeros y amigos de la facultad de Ingeniería con los cuales he compartido incontables horas de trabajo. Gracias por los buenos y malos momentos, por aguantarme y por escucharme, quienes por cierto son muchos y no podría enumerar suficientemente. A todos mi mayor reconocimiento y gratitud.

Gracias a mis sinodales por su colaboración para la conclusión de este trabajo.

Ing. Manuel Villamar Viguera, Ing. María Cristina Avilés Alcántara, Ing. Martín Carlos Velásquez Franco, Dr. Porfirio Mendizábal Cruz, Ing. Luis Soto Pineda.

A todos los demás profesionales y amigos que de una u otra manera han aportado su ayuda, muchas gracias.

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE METANO EN SALMUERAS EMPLEADAS EN LA PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS EN AGUAS PROFUNDAS.

ÍNDICE	PÁGINA
RESUMEN	iv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. HIDRATOS DE GAS	5
1.1 ANTECEDENTES	5
1.2 DEFINICIÓN	7
1.3 FORMACIÓN	8
1.3.1 Requerimientos para la formación de hidratos	10
1.3.1.1 Efectos de temperatura	11
1.3.1.2 Efectos de densidad relativa	11
1.3.2 Condiciones que favorecen la formación de hidratos	12
1.4 ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS	14
1.4.1 Hidratos de Estructura I.	14
1.4.2 Hidratos de Estructura II	15
1.4.3 Hidratos de Estructura H	16
1.4.4 Tamaño de la molécula huésped	17
1.5 HIDRATOS EN LA PERFORACIÓN	18
1.5.1 Perforación en la zona de hidratos	20
1.5.2 Formación de hidratos en los lodos de perforación	22

1.5.3	Riesgos relacionados con los Hidratos	25
CAPITULO 2. SALMUERAS		28
2.1	INTRODUCCIÓN	28
2.2	DEFINICIÓN	30
2.3	APLICACIONES DE LAS SALMUERAS	32
2.4	CLASIFICACIÓN DE LAS SALMUERAS	33
2.5	SALMUERAS CLARAS	33
2.5.1	Selección de salmueras claras	34
2.5.2	Clasificación de salmueras claras	35
2.5.2.1	salmueras de una sal	35
2.5.2.2	Salmueras de dos sales	40
2.5.2.3	Salmueras de tres sales	41
2.6	PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SALMUERAS	43
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		51
3.1	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	51
3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
3.2.1	Volumen constante	58
3.2.2	Presión constante	59
3.2.3	Temperatura constante	59

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	62
4.1 Volumen constante	62
4.2 Presión Constante	68
4.3 Temperatura constante	71
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
NOMENCLATURA	86
BIBLIOGRAFÍA	87

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es desarrollar un estudio experimental para determinar la formación de hidratos de metano en sistemas gas metano-agua pura y gas metano - salmuera y elaborar la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano empleando como fase continua el agua, el estudio experimental fue desarrollado en el Laboratorio de Termodinámica de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo IMP.

Comprende una breve introducción sobre los hidratos de gas y las problemáticas que se presentan en la perforación en aguas profundas. Generalidades de los fluidos de perforación y terminación.

Presenta las características de los hidratos, como son la definición, antecedentes, los requerimientos y las condiciones que favorecen su formación, efectos de temperatura, y densidad relativa; se describen sus estructuras y los tamaños de las moléculas huésped.

Se mencionan los principales problemas potenciales que se presentan durante las operaciones de perforación en aguas profundas, por la formación de los hidratos de gas, en los fluidos y en los equipos de operación de perforación.

También se presentan las características de los fluidos de perforación y terminación, enfocados principalmente a las salmueras libre de sólidos, sus aplicaciones, su clasificación, los factores a considerar para su selección y sus propiedades físicas haciendo hincapié sobre la temperatura de cristalización.

Se hace una breve descripción de la celda JEFRI PVT, sus condiciones de trabajo como los intervalos de temperatura, presión y volumen del cilindro muestreadora, así como también se menciona el acondicionamiento del equipo antes de su operación, la realización del trabajo experimental para la búsqueda de la formación de los hidratos de metano y las condiciones de las corridas de las pruebas, con el propósito de comparar los resultados experimentales con los resultados de literatura (Hydrates of Carbon Dioxide

and Methano Mixtures, Sanggono Adisasmito y colaboradores) tomada como referencia, se hace el cálculo de la desviación en cada uno de los casos estudiados.

Finalmente se presenta el análisis de los resultados, de cada una de las corridas y las gráficas de las condiciones de equilibrio de la formación de hidratos de metano, en donde se concluye que el mejor procedimiento para el estudio de la formación de hidratos de metano es a través de la temperatura constante, variando la presión y permitiendo la variación libre del volumen.

Se presentan al final las conclusiones y las recomendaciones, seguidas de la nomenclatura y bibliografía utilizada.

INTRODUCCIÓN

Los hidratos se conocen desde hace 200 años, pero hasta hace poco estas sustancias eran consideradas como curiosidades de laboratorio¹. La industria del petróleo se empezó a interesar en los hidratos en la década de 1930, cuando se encontró que la formación de los hidratos de gas causaban los bloqueos en algunos ductos en Kazakstán². Desde entonces, la mayor parte de los esfuerzos de la industria relacionados con los hidratos han estado encaminados a evitarlos o a dificultar su acumulación.

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos, formados por la combinación física del gas natural y agua bajo condiciones de presión a una temperatura considerablemente por encima del punto de congelación del agua; similar en apariencia al hielo, pero con diferentes características, como la densidad, la cual es menor. Su estructura molecular se caracteriza por que las moléculas huésped (moléculas de gas atrapados en las moléculas de agua) se atrapan en una estructura molecular formando enlace químico; son estructuras en las cuales las moléculas de agua encierran a las moléculas de gas. De hecho, el nombre por el cual se conoce a esta clasificación de compuestos es “Clathrates”, que significa “to enclose with bars”, (Encerrar en una estructura o en un enrejado, atrapar), proveniente del latín “ate” (estar asociado con)^{7,8}.

Los hidratos de gas se han encontrado en el fondo del mar, pero su ubicación usual es de 325 a 1600 pies (100 a 500 m) por debajo de éste. En las regiones de Permafrost (capas situadas a cierta profundidad que permanecen heladas todo el año), los hidratos de gas pueden formarse en zonas menos profundas debido a que las temperaturas de la superficie son menores⁶.

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 pequeña para orientarse adecuadamente con la estructura del agua para que puedan ir ocupando los espacios vacíos e ir modelando el atrapamiento^{7,13}.

Los hidratos de gas son una preocupación para las compañías de petróleo y gas en cualquier lugar donde el agua y el gas natural entren en contacto entre sí. Los hidratos presentan restricciones para el flujo de petróleo y gas, ocasionan riesgos de perforación y de terminación submarina e inducen riesgos a la estabilidad de las plataformas marinas.

Para los operadores que perforan en aguas profundas, el encuentro de los hidratos de gas sólidos formados naturalmente, puede ocasionar un problema de control en el pozo, en particular si grandes cantidades de hidratos entran en el hueco y se despresurizan. Además, la circulación del líquido caliente dentro del hueco puede reducir la temperatura en los sedimentos circundantes ricos en hidratos, conduciendo a derretimiento de los hidratos y la desestabilización de los sedimentos que sostienen el pozo. El calor liberado durante la solidificación del cemento también puede desestabilizar la formación de los hidratos. Algunos sistemas especiales de cemento diseñados para minimizar el calor liberado pueden ayudar a prevenir la disociación de los hidratos⁴.

El fluido de perforación es un fluido de circulación que se utiliza en las operaciones de perforación de pozos, formado por una mezcla de aditivos químicos que proporcionan propiedades físico-químicas idóneas a las condiciones operativas y a las características de la formación litológica a perforar²⁸.

Los fluidos de terminación y reparación son fluidos especializados que se usan durante las operaciones de terminación de pozos. Además de controlar la presión subsuperficial con la densidad, estos fluidos también deben minimizar los daños a la formación durante las operaciones de terminación y reparación.

Actualmente, la industria petrolera considera las salmueras libres de sólidos (fluidos de perforación, terminación y/o reparación) más ventajosos porque protegen la formación productora y proveen un amplio rango de densidades para controlar las presiones de formación sin emplear materiales densificantes que pueden producir daños a la formación, como la barita²⁹.

La mayoría de los yacimientos son sensibles a cualquier fluido que no sean los fluidos contenidos naturalmente en ellos. Por lo tanto, cualquier fluido introducido que sea química y/o físicamente diferente de los fluidos naturales de la formación puede causar daños al yacimiento. Todos los pozos son vulnerables en cierta medida a los daños causados a la formación, desde una reducción ligera de la velocidad de producción al taponamiento completo de zonas específicas. El objetivo es usar un fluido que cause la menor cantidad posible de daños a la zona productiva, ya que las posibilidades de daños permanentes son mayores durante las operaciones de terminación y reparación que durante la perforación.

Los fluidos de terminación son colocados a través de la zona productiva seleccionada una vez que el pozo ha sido perforado, antes de ponerlo en producción. Los fluidos de reparación son usados durante las operaciones de mantenimiento realizadas en los pozos productivos, generalmente para tratar de aumentar o extender la vida económica del pozo.

Las funciones de los fluidos de terminación y reparación de pozos son las siguientes:

- ♦ Controlar las presiones subsuperficiales.
- ♦ Minimizar los daños a la formación.
- ♦ Mantener la estabilidad del pozo.
- ♦ Controlar el filtrado hacia la formación.
- ♦ Transportar los sólidos.
- ♦ Mantener propiedades estables del fluido.

Las salmueras claras sin sólidos son los fluidos más usados en las operaciones de terminación y reparación de pozos. Las salmueras también son viscosificadas con polímeros y pueden incorporar sólidos que pueden ser disueltos más tarde, tal como carbonato de calcio soluble en ácido o sal de cloruro de sodio de granulometría determinada, para aumentar la densidad o el puenteo a fin de limitar las fugas (filtrados e invasión del yacimiento). Las salmueras inorgánicas a base de cloruros y bromuros son las salmueras de terminación y reparación más usadas.

Recientemente se han introducido salmueras orgánicas a base de formiatos como alternativa. Los otros fluidos que pueden ser usados están generalmente relacionados con los lodos más convencionales, aunque éstos también pueden ser formulados con agentes puenteantes/densificantes solubles en ácido²⁹.

CAPÍTULO I. HIDRATOS DE GAS

1.1 ANTECEDENTES

Los hidratos se conocen desde hace 200 años, pero hasta hace poco estas sustancias eran consideradas como curiosidades de laboratorio¹. La industria del petróleo se empezó a interesar en los hidratos en la década de 1930, cuando se encontró que la formación de los hidratos de gas era la causa de los bloqueos en algunos ductos en Kazakstán². Desde entonces, la mayor parte de los esfuerzos de la industria relacionados con los hidratos han estado encaminados a evitarlos o a dificultar su acumulación.

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

Muchos estudios que se han hecho demuestran que el gas encontrado en los hidratos formados naturalmente, se produce cuando bacterias anaeróbicas descomponen materia orgánica por debajo del fondo del mar, produciendo metano y otros subproductos gaseosos incluyendo dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, etano y propano. Todos estos pueden incorporarse como moléculas huésped en los hidratos, pero entre ellos predomina el metano^{3,4}.

La naturaleza compacta de la estructura del hidrato contribuye a la altamente eficaz compactación de metano es decir los hidratos son concentradores naturales de gas y pueden almacenar grandes porcentajes de gas por unidad de volumen en condiciones de presión y temperatura estándar. Un volumen cúbico de hidrato de gas contiene gas que se expandirá entre 150 y 180 volúmenes a presión y volumen estándar^{4,5}.

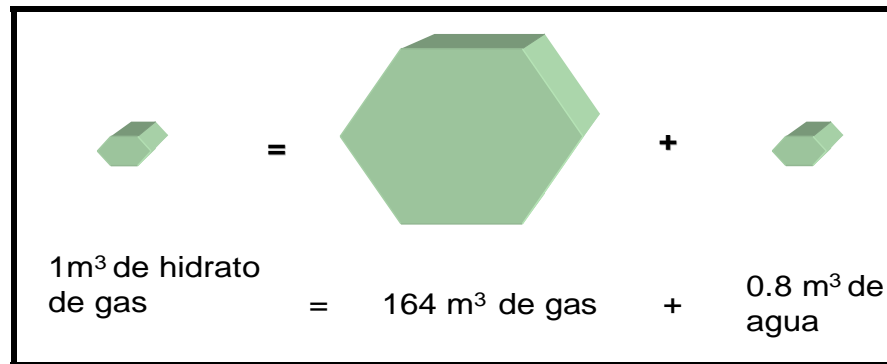


Figura. 1.1 muestra la descomposición de hidrato a gas y agua a condiciones estándar.

La mayoría de los hidratos marinos parecen estar confinados en los límites de los continentes donde las aguas tienen una profundidad aproximada de 1500 pies (aproximadamente 500 m) y donde las aguas ricas en nutrientes descargan residuos orgánicos para que las bacterias lo conviertan en metano. Los hidratos de gas se han encontrado en el fondo del mar, pero su ubicación usual es de 325 a 1600 pies (100 a 500 m) por debajo de éste. En las regiones de Permafrost (capas situadas a cierta profundidad que permanecen heladas todo el año), los hidratos de gas pueden formarse en zonas menos profundas debido a que las temperaturas de la superficie son menores⁶.

Como ejemplo de producción de gas atribuido a los hidratos se puede citar al campo Messoyakha en Siberia, descubierto en 1968, que fue el primer campo productor en el noroeste de la cuenca siberiana. Para mediados de la década de 1980, más de 60 campos de gas se habían descubierto en la cuenca, conjuntamente contenían aproximadamente 777 T_{pc} [22 trillones m³], o un tercio de las reservas de gas del mundo. Antes de la producción, se calculó que el campo Messoyakha contenía 2.8 T_{pc} [79 millones de m³] de gas, un tercio del cual se encuentra contenido en los hidratos que recubren el intervalo de gas libre en el campo. La producción se inició en 1969 desde la zona de gas libre del yacimiento y por un par de años las presiones disminuyeron de acuerdo a lo esperado. Posteriormente, en 1971 se midieron las presiones y obtuvieron presiones mayores a lo esperado. Esto se atribuyó a la producción de gas originada en la capa de hidrato: conforme disminuyó la presión en la capa de gas libre, la capa de hidrato se despresurizó y liberó gas de los hidratos disociados. Alrededor de 36% ó 183000 MMpc [5000 millones

de m³] del gas producido en Messoyakha fue atribuido a la disociación de hidratos de gas⁴.

1.2 DEFINICIÓN

Los hidratos de gas son compuestos sólidos cristalinos, formados por la combinación física del gas natural y agua bajo condiciones de presión y temperatura considerablemente por encima del punto de congelación del agua; similar en apariencia al hielo, pero con diferentes características, como la densidad, la cual es menor. Su estructura molecular se caracteriza por que las moléculas huésped (moléculas de gas atrapados en las moléculas de agua) se entrapan en una estructura molecular formando enlace químico; son estructuras en las cuales las moléculas de agua encierran a las moléculas de gas. De hecho, el nombre por el cual se conoce a esta clasificación de compuestos es “Clathrates”, que significa “to enclose with bars”, (Encerrar en una estructura o en un enrejado, entrapar), proveniente del latín “ate” (estar asociado con). Se acostumbra definir a los hidratos como: Cuerpos de soluciones sólidas, de composición mal definida, entre moléculas de hidrocarburos y moléculas de agua^{7,8}.

Generalmente todos los gases (exceptuando el hidrógeno, helio y neón) forman hidratos, sin embargo, los más conocidos y abundantes en la naturaleza son los hidratos de metano. Se forman cuando se tienen elevadas presiones y bajas temperaturas que favorecen la combinación de agua y gases ligeros (parafinas, oleofinas, oxígeno, metano, etano, propano, Iso-butano, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y nitrógeno) para formar hidratos; cuyo enlace molecular es más débil que el que se forma en el hielo, ocupando los espacios vacíos de la estructura y provocando la solidificación del agua a una temperatura considerablemente mayor que la del punto de congelación del agua^{8,9,10}.

Los hidratos tienen un rango de densidad relativa de 0.96 a 0.98 que en consecuencia flotarán en el agua y se hundirán en hidrocarburos líquidos. Además de la presencia de agua libre, la formación de hidratos se favorece si existe flujo turbulento en corrientes de gas¹¹.

Los hidratos se forman fácilmente en pozos y líneas de conducción de gas o aceite siempre que se den las condiciones propicias para su formación, es decir, presencia de agua líquida, hidrocarburos de bajo peso molecular (menor que el n-butano), temperatura baja y presión alta. Para prevenir la formación de los hidratos se requieren inversiones considerables que van desde un 10 a 15% de los costos de la producción. Por lo anterior, siempre es mejor la prevención del problema a pesar de lo que pueda costar, obviamente hasta donde sea posible económicamente¹¹.

1.3 FORMACIÓN

La formación de los hidratos de gas depende de cinco elementos esenciales que deben estar presentes para que se den estas condiciones:

Baja temperatura, presión elevada, gases, agua, y tiempo. Aunque solamente algunos problemas serios con los hidratos de gas, se han documentado, el riesgo potencial no puede ser ignorado y las contingencias se deben incorporar en la planeación del pozo. El peor escenario implica cerrar un pozo en aguas profundas sobre un retroceso de gas sin inhibidor en el sistema de fluido base agua (WBM) en el agujero¹².

La combinación de metano y agua a bajas temperaturas y a altas presiones resulta en un sólido (parte sombreada de la figura 1.2). Si se agrega cloruro de sodio al agua, la curva del "límite de la fase de hidrato - gas" se desplaza hacia la izquierda, mientras si se agrega dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros hidrocarburos, la curva se desplaza hacia la derecha (ver fig. 1.2)⁴.

La formación de hidratos de gas está gobernada principalmente por el tamaño de la molécula huésped y por la solubilidad de éstas en el agua. El tamaño es un parámetro importante, las moléculas deben ser lo bastante pequeña para orientarse adecuadamente con la estructura del agua para que puedan ir ocupando los espacios vacíos e ir modelando el entrampamiento. La solubilidad afecta la velocidad de formación, porque es la que gobierna la disposición estructural de la molécula huésped en el agua^{7,13}. El n-butano puede formar hidratos al mezclarse con moléculas más pequeñas. Las sustancias

muy solubles en agua no forman hidratos, al igual los hidrocarburos cuyas moléculas sean mayores o iguales al pentano (C_5) no forman hidratos¹¹.

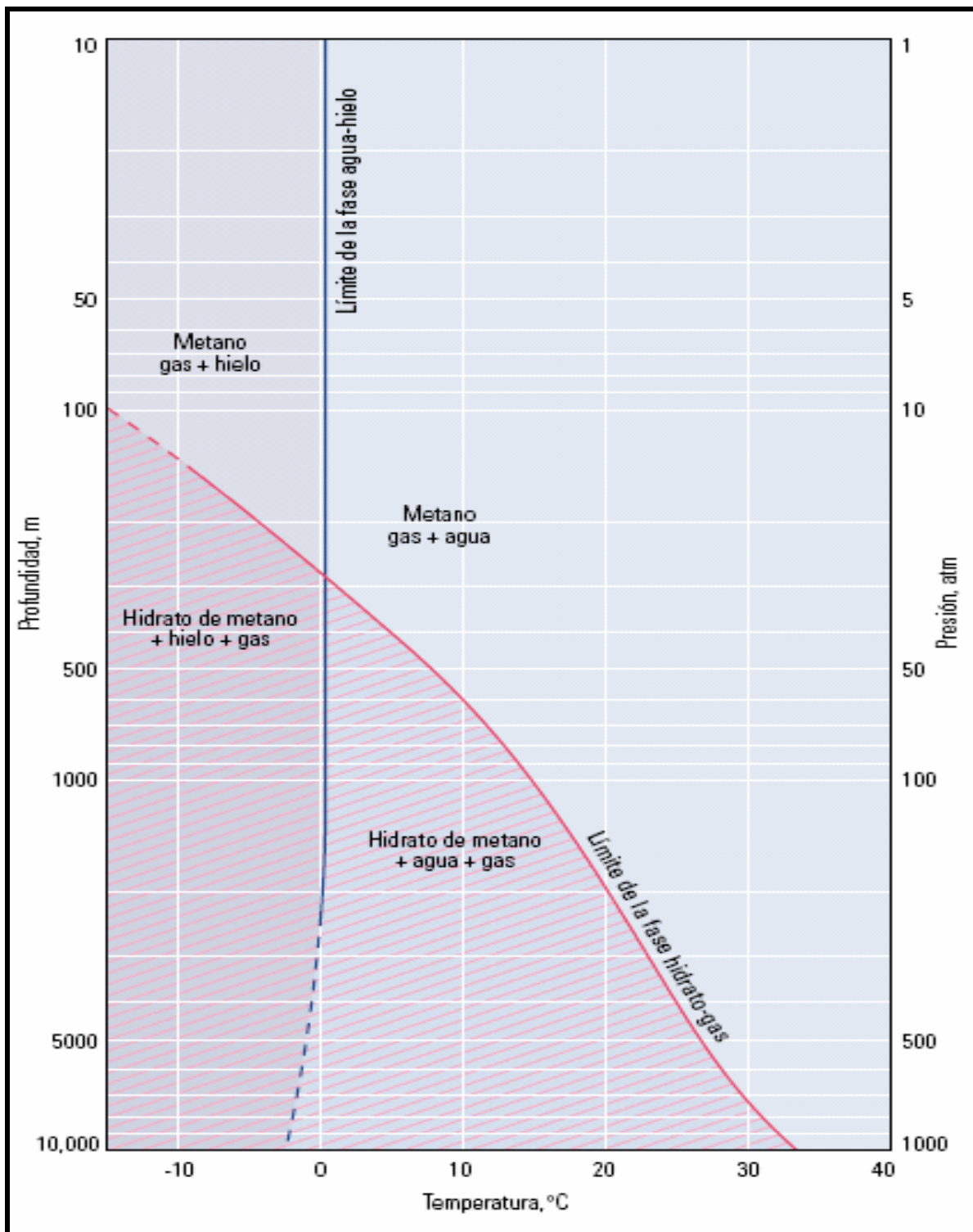


Figura 1.2 estabilidad de hidratos de metano en función de la presión y la temperatura⁴.

1.3.1 Requerimientos para la formación de hidratos

La figura 1.3 se muestra las curvas de equilibrio de formación de hidratos de cinco componentes de hidrocarburos de gas natural (metano, etano, propano, butano y n-butano). Q_1 y Q_2 representan las líneas verticales, la parte izquierda de la línea Q_1 se encuentra la fase de hidratos con hielo, a lo largo de la curva de equilibrio para cada componente de hidrocarburo entre las líneas de Q_1 y Q_2 indican las condiciones en que ocurre la formación de hidratos para las mezclas de estos hidrocarburos con agua líquida y la parte derecha de la línea Q_2 es la fase de hidrocarburos con agua sin hidratos. El Metano forma hidratos a temperaturas mucho más altas que los hidrocarburos con moléculas más grandes. Sin embargo, conforme se incrementa el tamaño de las moléculas de los demás componentes la presión requerida para que se formen los hidratos de estos viene siendo significativamente más baja¹⁴.

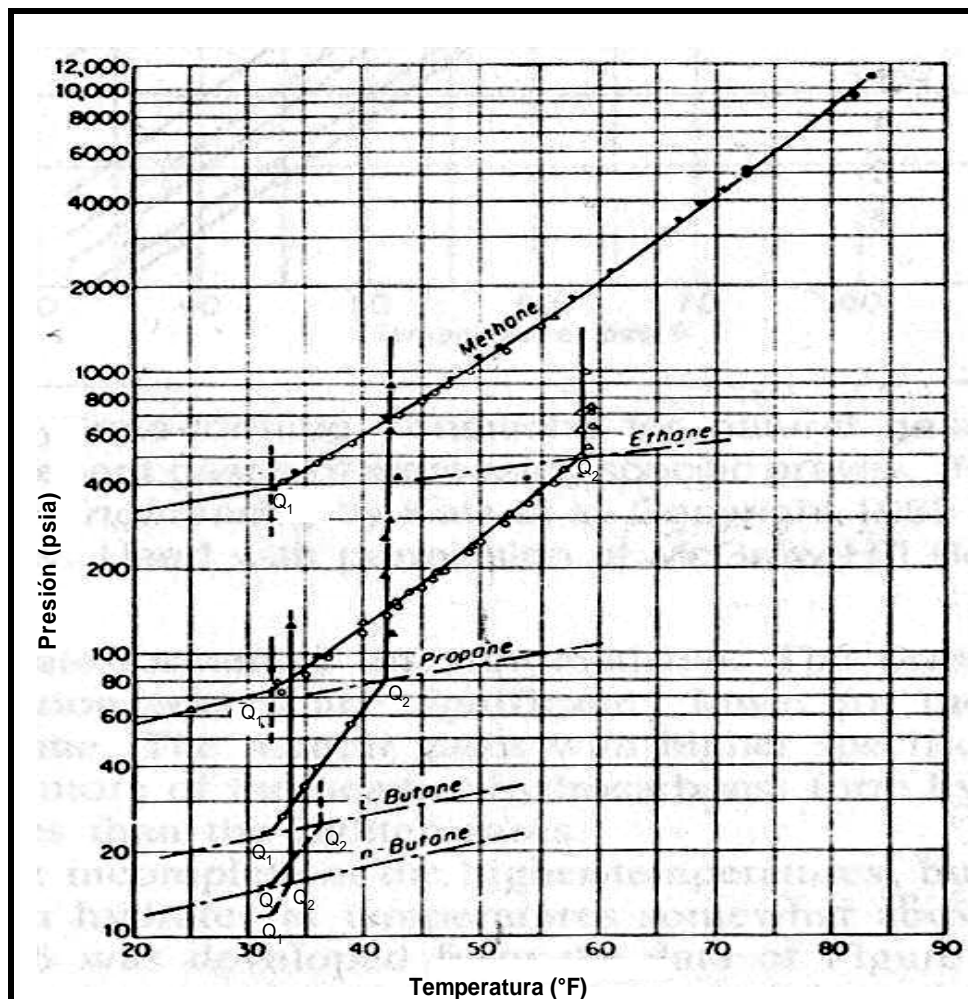


Figura 1.3 Condiciones de formación de hidratos para hidrocarburos parafínicos¹⁴.

1.3.1.1 Efectos de temperatura

La figura 1.4 Indica la relación de la temperatura promedio como una función de la profundidad de agua en el golfo de México. A 700 pies de tirante de agua, la temperatura promedio en el fondo marino en el Golfo de México es aproximadamente 60°F, a 1500 pies de tirante de agua, la temperatura cae rápidamente hasta aproximadamente 48°F, entonces a 3000 pies de tirante de agua disminuye aproximadamente a 40°F¹⁵.

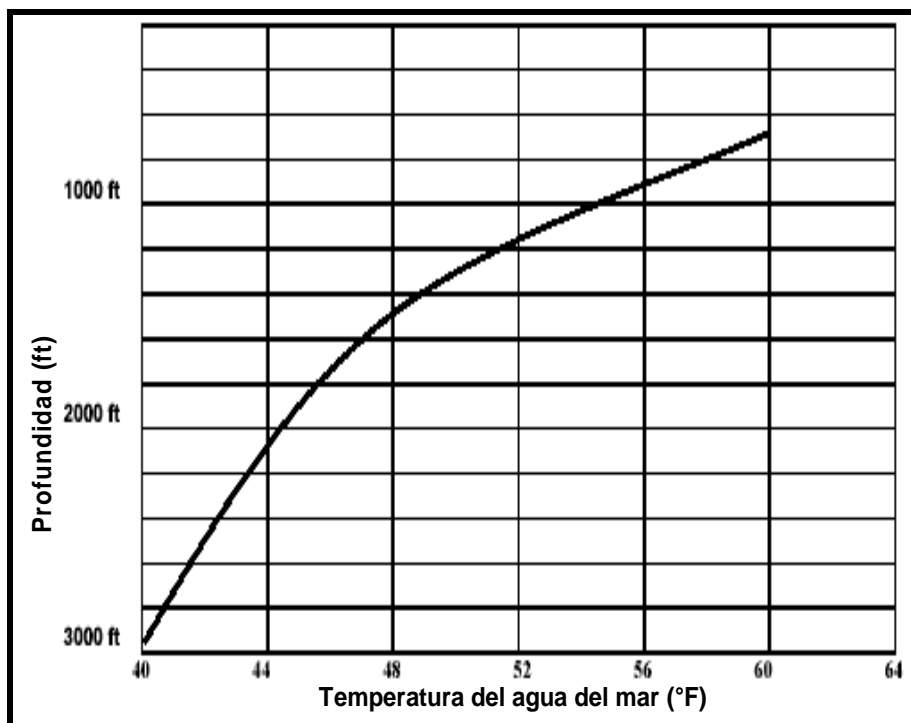


Figura 1.4 Relación de la temperatura promedio del agua del mar como una función del tirante de agua, en el golfo de México¹⁵.

1.3.1.2 Efectos de densidad relativa

Figura 1.5 muestra los efectos de la composición del gas sobre la formación de los hidratos. A medida que la densidad relativa del gas asociado aumenta, también se incrementa el potencial para la formación de hidratos. El diagrama de comportamiento de fase describe el estado físico de la composición del gas como una función de presión y temperatura. Los puntos a lo largo de esta curva realmente representan la temperatura en la cuál se derrite el hidrato formado o se disocia en alguna presión dada²⁷.

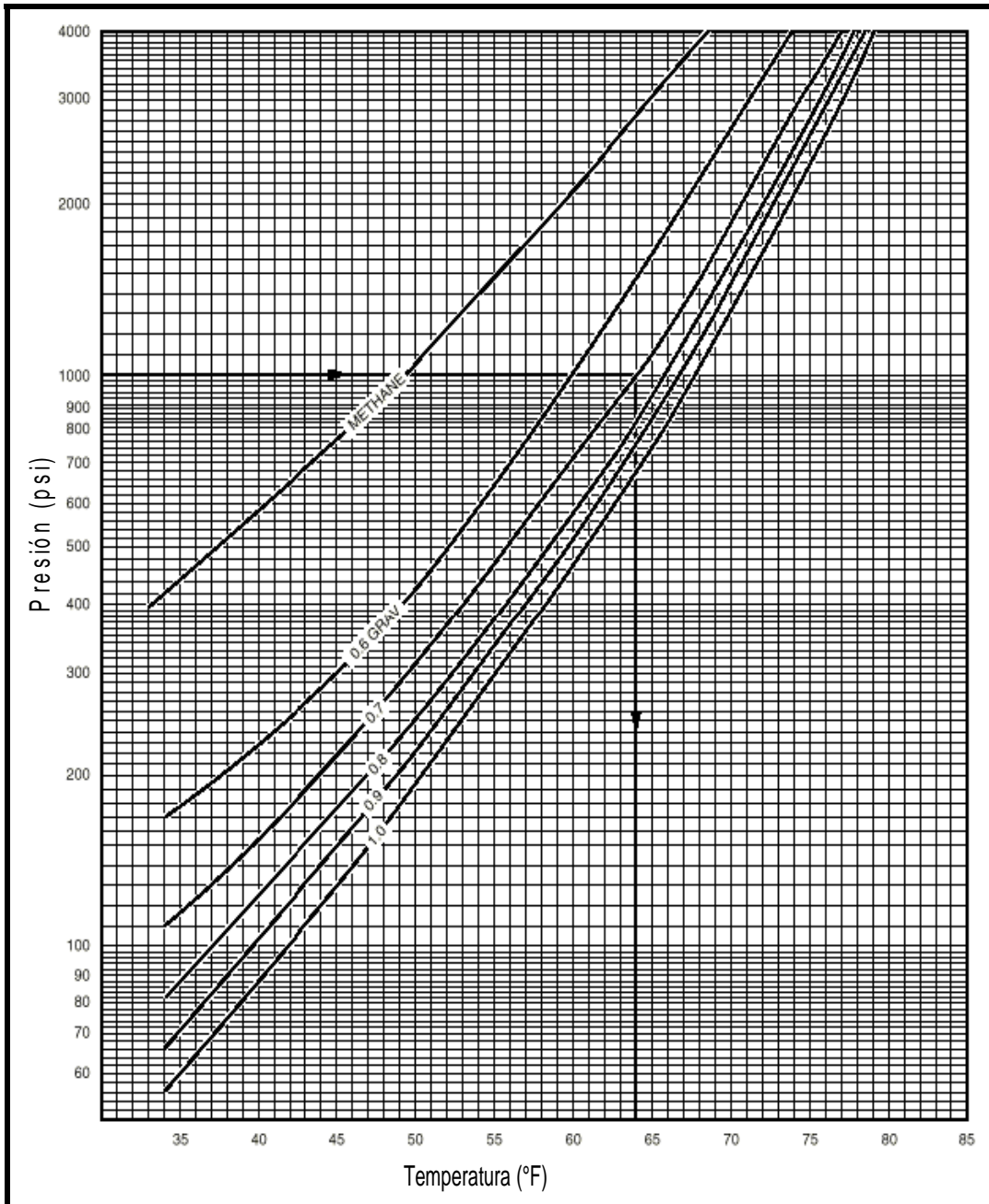


Fig. 1.5 El principio general de los efectos de la composición del gas sobre la formación de hidratos²⁷.

1.3.2 Condiciones que favorecen la formación de hidratos

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

Criterios para que un gas llegue a formar hidratos (a nivel molecular):

- ⤴ El gas deberá contener en su estructura molecular, enlace de tipo covalente, con moléculas más pequeñas que 8 unidades Å (Van der Waals, J. H. And Platteeuw, J. C).
- ⤴ El gas cuando se encuentra en su estado líquido, debe ser inmisible al agua. Los hidratos de gas que se forman serán estables si el hidrato es resistente al agua y no surgen fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de hidrato ^{7,16}.

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

Condiciones necesarias para que el gas natural dé origen a los hidratos:

- ⤴ El gas natural debe estar por debajo de su punto de rocío en presencia de agua libre. No es posible la formación de hidratos si el agua libre no está presente.
- ⤴ El gas natural debe estar a bajas temperaturas de operación, a la temperatura de formación de hidratos, o por debajo de ésta, para una determinada presión y composición del gas.
- ⤴ El gas natural a presiones altas de operación, puede incrementar la temperatura de formación de hidratos a la temperatura a la cual está operando.

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

- ⤴ Velocidades altas, agitación o pulsaciones de presión.
- ⤴ Presencia de una pequeña semilla en forma de cristal de hidrato.

La presencia de H₂S y CO₂ ayudan a la formación de hidratos de gas, porque ambos gases ácidos son más solubles en agua que en hidrocarburos^{7,17}.

1.4 ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS

Los hidratos de gas son sólidos cristalinos. Más correctamente llamados hidratos de clathratos, para distinguirlos de los hidratos estequiométricos encontrados en química inorgánica. La estructura cristalina se compone de poliedros de hidrógeno rodeados por moléculas de agua. Los poliedros forman cavidades que contienen en la mayoría a una molécula huésped cada uno. Las cavidades son estabilizadas por las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de agua y gas. En situaciones extraordinarias, dos de las moléculas huésped pueden entrar en una misma cavidad (Sloan, 1998)¹⁸.

Los hidratos son clasificados por el arreglo de las moléculas de agua en la estructura de cristal. Hay dos tipos de hidratos comúnmente encontrados en las cuencas petroleras. Estos son llamados tipo I y tipo II, algunos lo nombran a veces como la estructura I y II. Un tercer tipo de hidrato que también puede ser encontrado es el tipo H (estructura H), pero es menos común.

1.4.1 Hidratos de Estructura I.

El más simple de las estructuras de los hidratos es el tipo I. Está hecho de dos tipos de cavidades; 1) dodecaedro, que consiste en un poliedro de 12 lados, donde cada cara es un pentágono regular; y 2) tetradecaedro, que consiste en un poliedro de 14 lados con 12 caras pentagonales y dos caras hexagonales. Las cavidades de dodecaedro son más pequeñas que las cavidades de tetradecaedro; así los dodecaedros son a menudo referidos como de cavidad pequeña, mientras los tetradecaedros son referidos como de cavidades grandes. Los hidratos de tipo I consiste de 46 moléculas de agua.

Una de las razones porque se toma un tiempo largo para estabilizarse las estructuras de los cristales de hidrato es porque los hidratos no son estequiométricos. Esto es, un hidrato estable puede formar sin que una molécula huésped ocupe todas las cavidades. El grado de saturación es una función de la temperatura y presión¹⁹.

La estructura I de hidrato tiene dos tipos de cavidades: una cavidad pequeña de dodecaedro pentagonal que consiste de 12 anillos de pentágonos de agua (20 moléculas de agua) y una cavidad grande de tetradecaedro que consiste de 12 anillos de pentágonos y dos anillos de hexágonos de agua (24 moléculas de agua)²⁰.

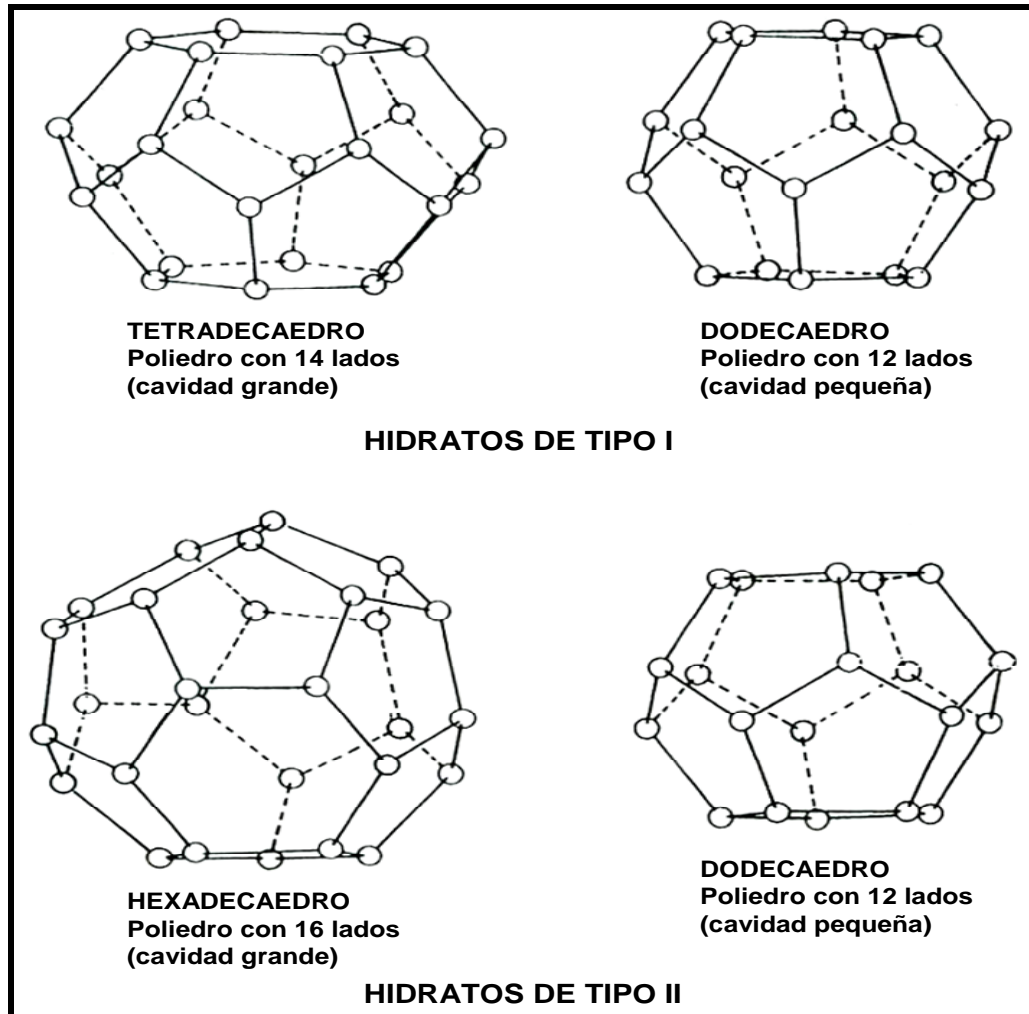
Algunos hidratos comunes de tipo I incluyen metano, etano, dióxido de carbono, y sulfuro de hidrógeno. En los hidratos de CH₄, CO₂ y H₂S, las moléculas huésped pueden ocupar cavidades pequeñas y grandes. Por otra parte, las moléculas de etano ocupan solamente cavidades grandes¹⁹.

1.4.2 Hidratos de Estructura II

La estructura de los hidratos de tipo II es significativamente más complicado que los de tipo I. Los hidratos de tipo II es una estructura como de enrejado rodeado por moléculas de agua y son construidos también de dos tipos de cavidades. La unidad de estructuras de un hidrato de tipo II son 1) dodecaedro, que consiste de un poliedro de 12 lados, donde cada cara es un pentágono regular; y 2) hexadecahedro, que consiste de un poliedro de 16 lados con 12 caras pentagonales y cuatro caras hexagonales. Las cavidades de los dodecaedros son más pequeñas que las cavidades de los hexadecahedros. Los hidratos de tipo II consiste de 136 moléculas de agua¹⁹.

La estructura II de hidrato también tiene dos tamaños de cavidades, una cavidad pequeña de dodecaedro pentagonal que consiste de 12 anillos de pentágonos de agua (20 moléculas de agua) y una cavidad grande hexadecahedro que consiste de 12 anillos de pentágonos y 4 anillos hexagonales de agua (28 moléculas de agua)²⁰.

Entre lo común de los hidratos de tipo II formado en gas natural son nitrógeno, propano e isobutano. Es interesante que el nitrógeno ocupe ambos cavidades grande y pequeño de los hidrato de tipo II. En otros casos propano e isobutano ocupa solamente las cavidades grandes¹⁹.



La figura 1.6 muestra los tipos de cavidades de poliedros implicados en el tipo I y tipo II de hidratos¹⁹.

1.4.3 Hidratos de Estructura H

Los hidratos de tipo H son mucho menos común que los de tipo I y II. Para que se forme, este tipo de hidratos requiere una pequeña molécula, tales como metano, y un tipo H formado. Los hidratos de tipo H son constituidos por tres tipos de cavidades: (1) un dodecaedro, que consiste de un poliedro de 12 lados, donde cada cara es un pentágono regular; (2) un dodecaedro irregular con tres caras cuadradas, seis caras pentagonales, y tres caras hexagonales; y (3) un icosaedro irregular, que consiste de un poliedro de 20 lados, con 12 caras pentagonales y ocho caras hexagonales. La estructura de cristal está hecha de tres cavidades pequeñas de dodecaedros, dos cavidades de dodecaedros (medianos), y una cavidad de icosaedro (grande). Consta de 34 moléculas de agua¹⁹.

1.4.4 Tamaño de la molécula huésped

Von Stackelberg (1949) descubrió la relación entre el tamaño de una molécula huésped y el tipo de hidrato formado. Él trazó una gráfica, mostrando la naturaleza de los hidratos basado en el tamaño de su molécula huésped (fig. 1.7)¹⁹.

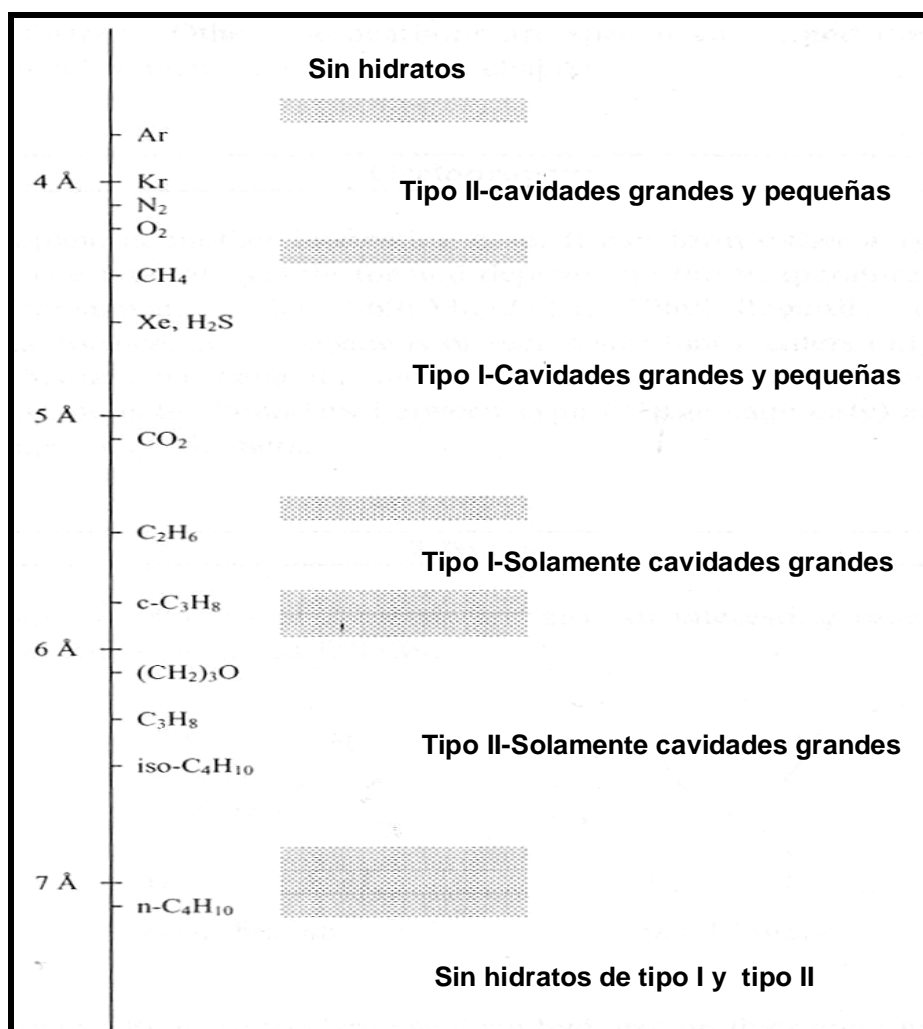


Figura 1.7 Muestra la comparación del tamaño de la molécula huésped, tipo de los hidratos que se forman y sus respectivos cavidades¹⁹.

En la parte superior del diagrama están las moléculas más pequeñas y el tamaño se va incrementando conforme se va bajando en la gráfica. Hidrógeno y helio son los que tienen moléculas más pequeñas, con diámetros de solamente de 2.7 y 2.3 Å, respectivamente (nota 1 Å=1x10⁻¹⁰m). En la gráfica se puede observar que las moléculas con diámetros menores que 3.8 Å no forman hidratos¹⁹.

Como las moléculas incrementan de tamaño, conforme se va bajando en la figura, los primeros hidratos que se forman son criptón y nitrógeno. Hay un límite de región por dos marcas sombreadas amplias; moléculas con un rango de tamaño entre 3.8 a 4.2 Å forman hidratos de tipo II. Estas sustancias son muy pequeñas tales que pueden ocupar cavidades pequeñas y grandes al mismo tiempo de esta estructura de hidrato. Al igual conforme se va bajando mas lejos en los rangos de aproximadamente 4.4 a 5.4 Å en donde existen moléculas de metano, sulfuro de hidrogeno, y dióxido de carbono. Moléculas de este tamaño forman los hidratos de tipo I y son bastantes pequeños para ocupar las cavidades grandes y pequeños. Las moléculas que son más grandes ocupan la próxima región en la gráfica que están entre los rangos de 5.6 a 5.8 Å. Esta región es absolutamente estrecha y la sustancia importante es solamente etano, forma hidratos de tipo I y ocupa solamente cavidades grandes.

La próxima región, representa moléculas más grandes que está en los rangos de 6.0 a 6.9 Å, contiene propano e isobutano. Estas moléculas forman hidratos de tipo II pero ocupa solamente cavidades grandes de la estructura de tipo II.

Eventualmente un límite es alcanzado. Moléculas más grandes que 7 Å no forman hidratos de tipo I y II. Por lo tanto moléculas como pentano, hexano, e hidrocarburos parafínicos más grandes no forman hidratos¹⁹.

1.5 HIDRATOS EN LA PERFORACIÓN

Las operaciones de perforación y producción en el ambiente de aguas profundas, necesitan considerar el riesgo potencial de la formación de hidratos en las paredes del pozo, en los ductos y equipos submarinos durante las operaciones de perforación y producción. Los hidratos de gas son hielo como sólidos que se forman bajo las combinaciones de gas y agua en condiciones de presión alta y temperaturas moderadamente bajas²¹. En las paredes del pozo y en los ductos en aguas profundas, los hidratos de gas se pueden formar potencialmente y taponar los pasos del flujo²².

El riesgo de la formación de hidratos es muy grande cuando el pozo es frío. Esta condición usualmente ocurre durante el inicio de la producción o mientras el pozo es cerrado después de un período del flujo. Los hidratos también se pueden formar cuando el pozo está fluyendo si la temperatura y presión del pozo presentan las condiciones apropiadas.

Hay varias consecuencias de la formación de tapón de hidratos:

- ▲ EL gasto del flujo del pozo puede ser reducido significativamente o la producción se puede parar completamente.
- ▲ Los tapones de hidratos pueden dificultar las corridas de las herramientas de las líneas dentro de la tubería de producción.
- ▲ Los tapones de hidratos pueden dificultar el abrir o cerrar las válvulas del fondo del pozo para controlar el flujo de los fluidos producidos dentro de la tubería de producción o del espacio anular.

Hay varias soluciones posibles para mitigar el riesgo de taponamiento de los hidratos en pruebas de producción o terminaciones en aguas profundas:

- ▲ Un inhibidor de hidrato puede ser inyectado dentro de la pared del pozo;
- ▲ La tubería de producción puede ser aislado;
- ▲ La pared del pozo puede ser calentado.

Las soluciones más comunes es el uso de inhibidores o aislando la tubería de producción. Cada una de estas soluciones tiene ventajas y desventajas, el sistema de inhibición metanol son muy efectivos, pero el costo de este sistema en pozos con presencia de agua y ductos submarinos puede ser muy caro.

El aislamiento es menos caro, pero no es muy efectivo como sistema de inhibición de hidratos. El aislamiento ayudará a mantener la temperatura en la pared del pozo mientras que el pozo está en producción. Sin embargo, durante la apertura inicial y cuando la producción del pozo es cerrado, la pared del pozo es generalmente fría²². Por lo tanto en

muchos casos, un sistema de inhibición de hidratos puede ser requerido durante la operación inicial y cuando el pozo es cerrado uniformemente aunque la pared del pozo está bien aislado²².

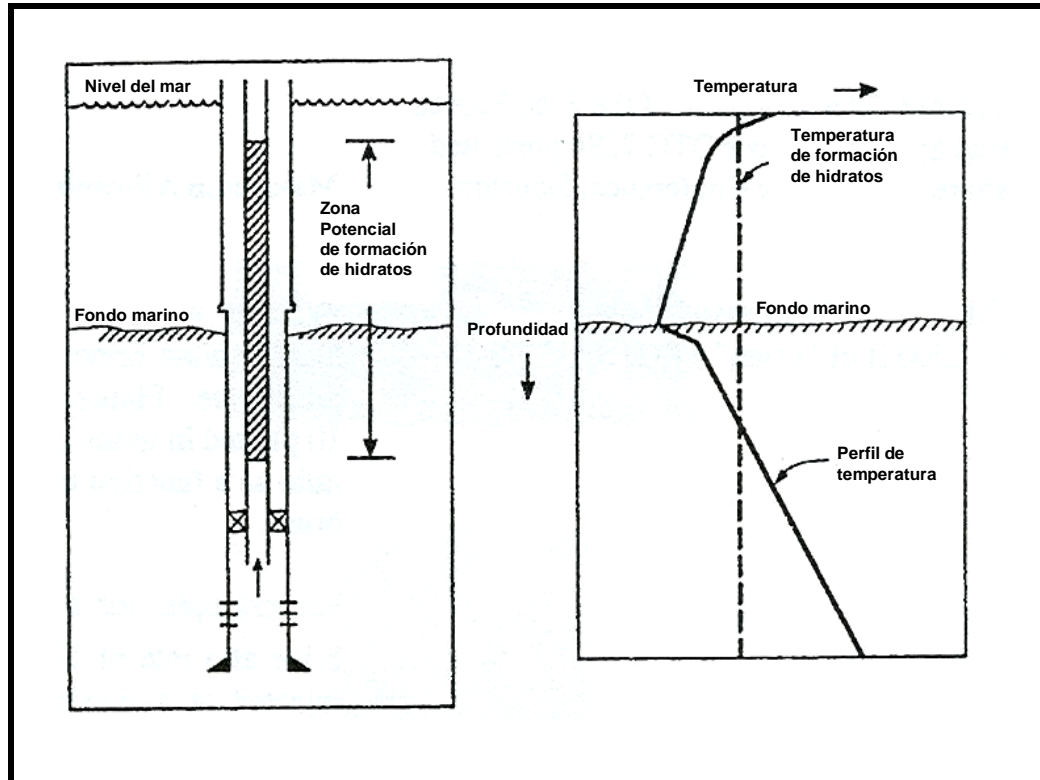


Figura 1.8 Ilustra donde los hidratos pueden formarse en los pozos de aguas profundas²².

1.5.1 Perforación en la zona de hidratos

La disociación de los hidratos que ocurre naturalmente debido a la perforación por las zonas de hidratos y la formación de los hidratos de gas en los fluidos de perforación, son dos problemas principales en las operaciones de perforación. La perforación por las zonas de hidratos, producción de gas de hidratos o producción de gas y aceite de los hidratos in-situ pueden causar serios problemas (descontrolar la expulsión del gas, fugas, fuegos, daños a la TR y la expulsión del gas al exterior). La formación de hidratos en lodos de perforación durante las operaciones en aguas profundas induce al taponamiento de los equipos submarinos causando dificultades en el desarrollo de campos subsecuentes. Barker y Gómez (1989) reportaron que la formación de hidratos de gas

durante las operaciones de perforación causó el taponamiento de las líneas de estrangulación y de matar, bloqueo en los preventores, el sellado del espacio anular de la pared del pozo y la inmovilización de la sarta de perforación^{12,24}.

Las siguientes reglas simples de dedo descrito por Sloan (1998) pueden ser usadas para estimar los riesgos de formación de hidratos a varias profundidades de agua:

- ▲ Para una profundidad de agua debajo de 300m, el problema de los hidratos probablemente no ocurre;
- ▲ Para una profundidad de agua entre 300 y 460m, sin inhibición el problema de hidratos puede ocurrir;
- ▲ Para una profundidad de agua entre 460 a 600m, sin inhibición el problema de hidratos ocurrirá;
- ▲ Para Profundidades de agua mayores de 900m, no se tiene experiencia suficiente.

Con el aumento de exploración en aguas profundas, se pueden encontrar dos problemas principales:

- ▲ Problemas debido a la disociación en hidratos in-situ cuando la perforación atraviesa por las zonas de hidratos de manera natural;
- ▲ Problemas debido a la formación de hidratos en los fluidos de perforación cuando se perfora un pozo nuevo.

Los hidratos de gas que existen naturalmente en la tierra pueden presentar serios problemas en operaciones de perforación. Dos técnicas se han usado para atacar estos problemas.

La primera solución es para prevenir la disociación de los hidratos por:

- ▲ Reducción de la temperatura de los fluidos de perforación;
- ▲ Incremento de la densidad del lodo;
- ▲ Incremento de los gastos de penetración²³;

La segunda técnica proporcionada por Franklin (1983), es para inducir los procesos controlados de descomposición de los hidratos en lugar de prevenir esta disociación, tal disociación controlada puede ser resuelto al:

- ▲ Incrementar la temperatura de los fluidos de perforación;
- ▲ Disminuir la densidad del lodo;
- ▲ Disminuir el gasto de penetración;
- ▲ Mantener la circulación del lodo en régimen laminar en los espacios anulares del pozo²³.

1.5.2 Formación de hidratos en los lodos de perforación

El fluido de perforación juega un papel importante en todas las operaciones de perforación en aguas profundas. Muy a menudo, fracasa cuando no se programa adecuadamente lo relacionado con el lodo a utilizar que puede ocasionar costos excesivos del pozo, mal programación, actividades innecesarias con altos riesgos, y un deficiente desarrollo del programa. En algunos casos, la estimulación de ambientes en aguas profundas es la causa principal de los problemas relacionados con los lodos, en otros casos, el lodo es el origen del problema por su sensibilidad y ajustes que se hacen durante las operaciones de perforación¹².

La planeación de pozos en aguas profundas debe incorporar el conocimiento sobre la posible formación de los hidratos de gas: la probabilidad de la formación de hidratos en el cabezal, en los preventores, en las líneas de estrangular y matar deben ser determinados antes de que el pozo sea perforado, tal planeación debería también considerar periodos largos de cierre.

El lodo debe ser diseñado para inhibir hidratos (ejemplo: contener glicerol plus de salinidad alta) mientras realizamos un balance correcto de la densidad y viscosidad del fluido. La compatibilidad de las sustancias químicas agregadas para inhibir los hidratos, tanto en los fluidos de perforación y operaciones de cementación deben considerarse^{12,25}.

Actualmente, las herramientas disponibles para predecir las condiciones de equilibrio de hidratos, incluyen métodos de prueba de laboratorio y simulaciones por computadora. Los métodos de laboratorio predicen la presión y temperatura de equilibrio basándose en un método de formación de hidratos en un ambiente muy frío y la medición de calor del “último cristal a disolver”. Los modelos de computadora son generalmente limitados en el tipo de modelado de inhibidores termodinámicos.

Aunque los lodos pueden ser formulados basándose en los modelos por computadora, los lodos actuales deben probarse en el laboratorio.

El riesgo de la formación de hidratos en los lodos de perforación se convierte hoy en un elemento esencial en las operaciones de perforación. Las presiones hidrostáticas más altas del fondo marino y las temperaturas más bajas encontradas en la perforación de aguas profundas incrementa la probabilidad de formación de hidratos. Al mismo tiempo, la tendencia hacia el uso de los fluidos de perforación base-agua favorece sobre los de base- aceite lo cual ha hecho el problema más preocupante^{4,26}.

Generalmente, la literatura reporta muy pocos casos de la formación de hidratos en los fluidos de perforación. De acuerdo a Barker y Gómez (1989), las posibles explicaciones para estas ausencias de reportes son:

- ▲ La experiencia de la industria en perforación de pozos en aguas profundas es limitada;
- ▲ La probabilidad de reunir las condiciones favorables (suficiente cantidad de gas y agua, alta presión y baja temperatura) para la formación de hidratos es relativamente baja;
- ▲ Algunas dificultades del pozo han sido atribuida a otras causas porque es difícil comprender y reconocer los hidratos.

También se puede agregar que los problemas de hidratos en las operaciones de perforación no son necesariamente divulgados fuera del contexto de la compañía que encuentra tales dificultades²⁴.

Barker y Gómez (1989) citan dos experiencias sobre los hidratos en los lodos de perforación en aguas profundas costa fuera Santa Bárbara (1977) y en Barranca Verde del Golfo de México (1985). Las líneas de estrangulación y matar del pozo y preventores fueron taponados. Este taponamiento del equipo de control de pozo ha conducido a la seguridad y problemas económicos. La pérdida de tiempo en perforación alcanzó los 70 días (Barker, 1988)²⁴.

Las sales (cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio) y los glicoles son extensamente usados como inhibidores termodinámicos. De éstos, el cloruro de sodio proporciona la mejor inhibición como concentraciones que acercan a la saturación. El fluido que mas comúnmente se usa para la perforación en aguas profundas contiene del 20-23% de sistemas de NaCl/polímero. En operaciones de aguas ultra-profundas, la inhibición completa no es posible con las sales solas.

Aunque la inhibición mejorada puede ser alcanzada usando mezclas de sales y glicol de etileno, algunos operadores han sido renuentes para utilizar los aditivos del glicol, por los altos costos unitarios de los otros y las altas concentraciones (> 15% por el peso) necesarias.

Las pruebas mostraron que los lodos base sintético (SBMs) y lodos base aceite (OBMs) con el 30% en peso de cloruro de calcio en la fase del agua pueden prevenir la formación de hidratos de gas. Sin embargo, los hidratos pueden formarse a concentraciones mas bajas del cloruro de calcio en la fase interna. Cuando usamos SBMs y OBMs en las operaciones en aguas profundas, concentraciones de cloruro de calcio no son recomendables menos de 25%^{12,25}.

1.5.3 Riesgos relacionados con los Hidratos

Los hidratos de gas son una preocupación para las compañías de petróleo y gas en cualquier lugar donde el agua y gas natural entren en contacto entre sí. Los hidratos presentan restricciones para el flujo de petróleo y gas, ocasionando riesgos de perforación y terminación submarina e inducen riesgos a la estabilidad de las plataformas marinas⁴.

En la década de 1930, los hidratos de gas fueron identificados como los responsables de bloquear los ductos superficiales en la ex-Unión Soviética. Cuando el petróleo o el gas son conducidos a través de ductos presurizados en climas fríos, puede existir suficiente agua y metano en la mezcla para formar hidratos sólidos, los cuales pueden obstruir el ducto.

La remoción de un taponamiento formado por hidratos puede ser peligroso. Un taponamiento de hidratos despresurizado puede viajar a velocidades de impacto de una bala, lesionando a trabajadores y ocasionando la ruptura de ductos. Una forma de evitar la obstrucción de los ductos es a través del calentamiento de los mismos, pero la extracción del agua antes de la compresión de los hidrocarburos puede ser un tratamiento más efectivo desde el punto de vista de los costos. Para evitar la formación de hidratos en los ductos, se puede utilizar una combinación efectiva de técnicas; eliminar el agua por debajo del punto de rocío, mantener la temperatura por encima de punto de formación de hidratos y utilizar inhibidores para evitar que la mezcla se solidifique.

Para los operadores que perforan en aguas profundas, el encuentro de hidratos de gas sólidos formados naturalmente, puede ocasionar un problema de control en el pozo, en particular si grandes cantidades de hidratos entran en el hueco y se despresurizan. Además, la circulación del líquido caliente dentro del hueco puede reducir la temperatura en los sedimentos circundantes ricos en hidratos, conduciendo a derretimiento de los hidratos y la desestabilización de los sedimentos que sostienen el pozo. El calor liberado durante la solidificación del cemento también puede desestabilizar la formación de hidratos. Algunos sistemas especiales de cemento diseñados para minimizar el calor liberado pueden ayudar a prevenir la disociación de los hidratos^{4,26}.

En las operaciones que se llevan a cabo en aguas profundas, la formación de hidratos sólidos en el pozo que resulta de la combinación de líquidos presenta un problema importante de control del pozo. Si entra gas en el pozo, la alta presión hidrostática y la baja temperatura del fondo del mar pueden ocasionar la formación de hidratos en fluidos a base de agua, así como también en la salmuera de lodos a base de petróleo y de lodos sintéticos²⁶. Las repercusiones de la formación de hidratos son el taponamiento de las

líneas de estrangulación y de control del pozo, de los preventores de reventón, (BOP, por su siglas en Ingles), las dificultades en el monitoreo de la presión del pozo, la restricción del movimiento de la sarta de perforación y el deterioro en las propiedades del lodo debido a la deshidratación²⁴. Las líneas de estrangulación y de control del pozo y el conjunto de preventores (BOPs) son particularmente susceptibles, ya que se encuentran ubicados en lugares donde la temperatura es la más baja y ésta cae rápidamente cuando se detiene la circulación.

Una manera práctica de detener la formación de hidratos es agregando sales, glicoles u otros inhibidores químicos que ayudan a reducir la cantidad de agua libre. El mantener alta temperatura en el cabezal del pozo y circular líquidos de perforación puede ayudar hasta profundidades de agua de 1000 pies (305 m), pero a profundidades mayores, es difícil transmitir suficiente calor mediante la circulación del lodo. El precalentamiento de fluidos también puede ser útil, así como también la reducción de la densidad del lodo a valores tan bajos como sea posible ya que las bajas presiones reducen la estabilidad de los hidratos. La solución correcta para el tratamiento de los riesgos relacionados con los hidratos está íntimamente relacionada con la habilidad de prever el encuentro de los mismos⁴.

El principal problema de la formación de los hidratos es cuando el gas que se encuentra en el fondo marino se infiltra a través del espacio sin sellar en las cubiertas del cabezal que se abre dentro del preventor BOP para prevenir el funcionamiento de la desconexión hidráulica; los acontecimientos de este tipo de problemas es muy común, pero puede ser eliminado o reducido enormemente, insertando un “sello de hidratos” hacia dentro del fondo del conector del cabezal/BOP (ver fig. 1.10) o instalando algún tipo de herramienta de desvío, como puede ser el “Mud mat” que hace que el gas se desvíe lejos del área donde se puede infiltrar y formar hidratos (ver fig. 1.11)²⁷.

Conector de sellos de hidrato

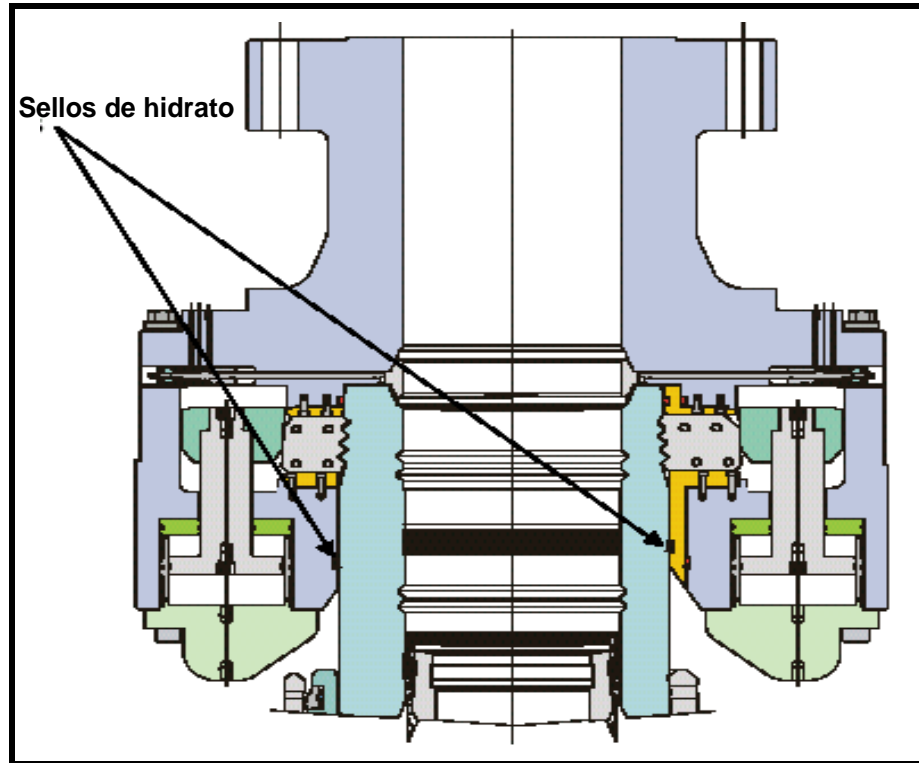


Figura 1.10 Elastómero de sello de hidrato²⁷.

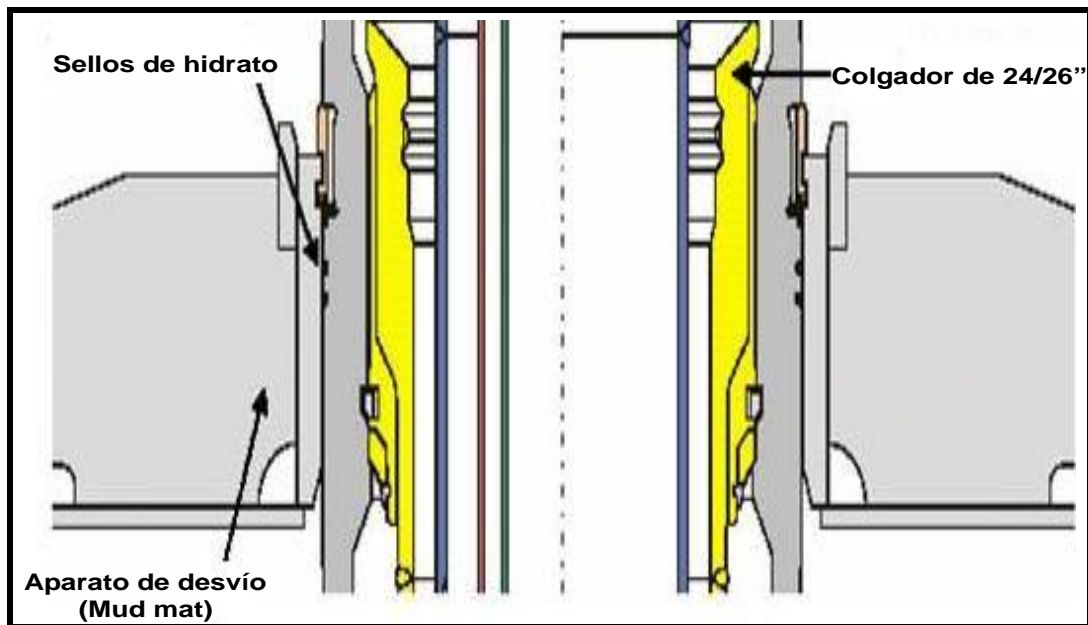


Figura 1.11 Sellos de hidrato Mud Mat²⁷.

CAPÍTULO 2. SALMUERAS

2.1 INTRODUCCIÓN

El fluido de perforación es un fluido de circulación que se utiliza en las operaciones de perforación de pozos, formado por una mezcla de aditivos químicos que proporcionan propiedades físico-químicas idóneas a las condiciones operativas y a las características de la formación litológica a perforar. Un fluido de perforación que es fundamentalmente líquido, se denomina también lodo de perforación. Se trata de una suspensión de sólidos, líquidos o gases en un líquido. El líquido en el cual todos los aditivos químicos están suspendidos se conoce como **fase continua** del fluido de control y las partículas sólidas o líquidos suspendidos dentro de otro constituyen la **fase dispersa**.

Las funciones del fluido de perforación usado en el proceso de perforación son:

- ▲ Limpiar el fondo del pozo de fragmentos de roca que la barrena genera y acarrearlos a la superficie
- ▲ Proporcionar suficiente presión hidrostática previniendo flujos de la formación
- ▲ Mantener la integridad del pozo hasta que pueda ser revestido
- ▲ Enfriar y lubricar la sarta de perforación y la barrena
- ▲ Ayudar a la toma de registros geofísicos
- ▲ Minimizar la corrosión de las tuberías
- ▲ Mejorar la velocidad de penetración²⁸.

El fluido de perforación juega un papel importante en todas las operaciones de perforación en aguas profundas. Muy a menudo, la operación fracasa cuando no se programa adecuadamente el fluido por utilizar, que puede ocasionar altos costos, deficiente programación del tiempo, actividades innecesarias con altos riesgos, y mal desarrollada. En algunos casos, el impacto en los ambientes de aguas profundas es la causa principal de los problemas relacionados con los fluidos; en otros casos, el lodo es el origen del problema por su sensibilidad y ajustes que se hacen durante las operaciones de perforación¹².

Los fluidos base agua (WBMs) usados en la perforación en aguas profundas generalmente contienen altas concentraciones de cloruro de sodio, utilizado para inhibir la formación de los hidratos de gas. Sin embargo, la alta concentración de salinidad también proporciona algunos grados de inhibición de hidratación de lutitas, especialmente en combinación con glicoles, gliceroles, o aditivos de silicato.

Los fluidos de perforación base sintética (SBMs) tienen características que proporcionan mayor inhibición de hidratación de lutitas que los fluidos base agua (WBMs) y son frecuentemente elegidos para perforación en aguas profundas, porque tienen la capacidad de estabilizar las lutitas. También SBMs proporcionan más ventajas en la protección al ambiente durante la perforación en lutitas, pero la pérdida de circulación puede incrementar los ya altos costos del pozo.

En las secciones superiores e intermedias de la formación rica en lutitas de los pozos en aguas profundas del Golfo de México (GoM), sistemas de fluidos basados en cloruro de calcio/polímero son efectivos, y menos-costosos. El sistema de cloruro de calcio (CaCl_2) está probado su efectividad que inhibe a las lutitas a las profundidades de los pozos en aguas profundas¹².

La producción y la vida de los pozos petroleros pueden mejorarse mediante la aplicación de fluidos y técnicas de terminación y/o reparación apropiadas, de acuerdo a las características de las formaciones.

Actualmente, la industria considera los fluidos de perforación, terminación y/o reparación, más ventajosos a las salmueras libres de sólidos porque protegen la formación productora y proveen un amplio rango de densidades para controlar las presiones de formación sin emplear materiales densificantes que pueden producir daño a la formación como la barita²⁸.

Los fluidos de terminación y reparación son fluidos especializados que se usan durante las operaciones de terminación de pozos. Además de controlar la presión subsuperficial

con la densidad, estos fluidos también minimizan los daños a la formación durante las operaciones de terminación y reparación.

La mayoría de los yacimientos son sensibles a cualquier fluido que no sean los fluidos contenidos naturalmente en ellos. Por lo tanto, cualquier fluido introducido que sea química y/o físicamente diferente de los fluidos naturales de la formación puede causar daños al yacimiento. Todos los pozos son vulnerables en cierta medida a los daños causados a la formación, desde una reducción ligera de la velocidad de producción al taponamiento completo de zonas específicas. El objetivo es usar un fluido que cause la menor cantidad posible de daños a la zona productiva, ya que las posibilidades de daños permanentes son mayores durante las operaciones de terminación y reparación que durante la perforación.

Los fluidos de terminación son colocados dentro del espacio anular de un pozo y permanecen encima del empaque durante toda la vida del pozo. Los fluidos de empaque son generalmente salmueras de terminación modificadas o fluidos de perforación acondicionados. Estos son seleccionados y formulados por las siguientes razones:

- ▲ Para que no sean corrosivos para la tubería de revestimiento o los materiales tubulares de producción.
- ▲ Para que los materiales densificantes (u otros sólidos) no se sedimenten encima del empaque.
- ▲ Para que permanezcan estables y no se solidifiquen después de largos periodos²⁹.

2.2 DEFINICIÓN

Una salmuera puede ser definida como una mezcla homogénea de dos o más sustancias llamadas solventes y solutos. En la figura 2.1 se indica las curvas de solubilidad para algunas sales, las cuales son utilizadas en la industria petrolera³⁰.

El solvente presente en las salmueras empleadas como fluidos de perforación, reparación y terminación es agua y los solutos en el caso de las salmueras son las diferentes sales empleadas en su elaboración ³⁰.

Las salmueras claras sin sólidos son los fluidos de terminación y reparación no dañinos más comunes. Las salmueras usadas en aplicaciones de terminación/reparación son mezclas de dos o tres compuestos de diferentes sales. Las salmueras claras son soluciones absolutas, o sea que sólo contienen agua y sales disueltas (iones), sin sólidos no disueltos. Las soluciones absolutas pueden ser filtradas sin eliminar la sal disuelta o los sólidos disueltos.

Las sales usadas comúnmente incluyen: mezclas de cloruro de sodio (NaCl), bromuro de sodio (NaBr), cloruro de amonio (NH₄Cl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl₂), bromuro de calcio (CaBr₂) y bromuro de Zinc (ZnBr₂). Estas sales pueden ser usadas solas o mezcladas en combinaciones específicas para formar una salmuera con las propiedades requeridas. Cada sal es soluble en agua y produce una salmuera clara al disolverse siempre y cuando esté por debajo del punto de saturación. Las mezclas de la solución de sal deben ser seleccionadas de manera que sean químicamente compatibles unas con otras ²⁹.

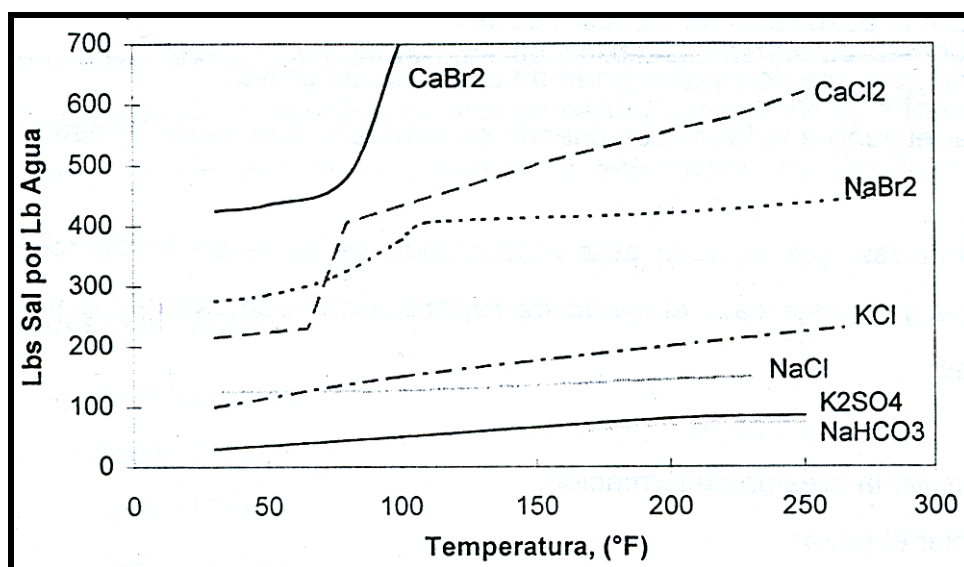


Fig. 2.1 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de diferentes sales ³⁰.

El término de fluido claro se refiere al agua conteniendo una sal disuelta y sin sólidos presentes en el sistema. Los fluidos son preparados por la mezcla de sales con agua con el propósito principal de incrementar su densidad.

Las propiedades importantes de un fluido claro son la densidad, temperatura de cristalización, y la compatibilidad del fluido limpio contra los fluidos de formación³⁰.

2.3 APLICACIONES DE LAS SALMUERAS

Los fluidos de terminación son colocados en la zona productiva seleccionada una vez que el pozo ha sido perforado, pero antes de ponerlo en producción. Los fluidos de reparación son usados durante las operaciones de reparación realizadas en pozos productivos, generalmente para tratar de aumentar o extender la vida económica del pozo.

Las funciones de los fluidos de terminación y reparación son las siguientes:

- ▲ Controlar las presiones subsuperficiales.
- ▲ Minimizar los daños a la formación.
- ▲ Mantener la estabilidad del pozo.
- ▲ Controlar el filtrado hacia la formación.
- ▲ Transportar los sólidos a la superficie.
- ▲ Mantener propiedades estables del fluido²⁹.

Los fluidos de terminación se utilizan con diferentes propósitos en el campo. Una de las aplicaciones puede ser la de servir como fluido de perforación. En este caso el fluido desempeñará las siguientes funciones:

- ▲ Controlar la presión de formación
- ▲ Remover los recortes del pozo
- ▲ Lubricar la barrena
- ▲ Enfriar la barrena
- ▲ No dañar la formación³⁰.

Una vez que el pozo está produciendo se debe dejar un fluido de empaque entre el revestimiento y la tubería de producción. La función de este revestimiento y la formación, al ser utilizada una salmuera como fluido de empaque, cumplirá con las siguientes funciones:

- ▲ Controlar la presión hidrostática.
- ▲ Equilibrar las presiones entre las tuberías de revestimiento y la de producción.
- ▲ Servir como medio a través del cual se utilizan los inhibidores de corrosión.
- ▲ Evitar la depositación de sólidos³⁰.

2.4 CLASIFICACIÓN DE LAS SALMUERAS

Los fluidos de terminación pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- ▲ Salmueras claras sin sólidos.
- ▲ Salmueras viscosificadas por polímeros con agentes puenteantes /densificantes.
- ▲ Otros fluidos: base aceite, base agua, lodos convertidos, espuma.

2.5 SALMUERAS CLARAS

Las salmueras claras sin sólidos son los fluidos más comunes y más usados en terminación y reparación de pozos. Las salmueras también son viscosificadas con polímeros y pueden incorporar sólidos que pueden ser disueltos más tarde, tal como carbonato de calcio soluble en ácido o sal de cloruro de sodio de granulometría determinada, para aumentar la densidad o el puenteo a fin de limitar las fugas (filtrados e invasión del yacimiento). Las salmueras inorgánicas a base de cloruros y bromuros son las salmueras de terminación y reparación más usadas. Recientemente se han introducido salmueras orgánicas a base de formiato como alternativas. Los otros fluidos que pueden ser utilizados están generalmente relacionados con lodos más convencionales, aunque éstos también pueden ser formulados con agentes puenteantes/densificantes solubles en ácido²⁹.

Actualmente, la industria considera los fluidos de terminación y/o reparación, más ventajosos a las salmueras libres de sólidos porque protegen la formación productora y proveen un amplio rango de densidades para controlar las presiones de formación sin usar sustancias dañinas como la barita.

Las sales usadas comúnmente incluyen: mezclas de cloruro de sodio (NaCl), bromuro de sodio (NaBr), cloruro de amonio (NH₄Cl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl₂), bromuro de calcio (CaBr₂) y bromuro de cinc (ZnBr₂). Estas sales pueden ser utilizadas solas o mezcladas en combinaciones específicas para formar una salmuera con las propiedades requeridas. Cada sal es soluble en agua y produce una salmuera clara al disolverse, siempre y cuando esté por debajo del punto de saturación. Las mezclas de la solución de sal deben ser seleccionadas de manera que sean químicamente compatibles unas con otras.

Las ventajas del uso de salmueras claras son que estas soluciones:

- ▲ No contienen sólidos.
- ▲ Son inhibidoras.
- ▲ Están disponibles en un amplio rango de densidades.
- ▲ Tienen capacidad de ser recuperadas para reutilizarlas.
- ▲ Son muy utilizadas y muy conocidas.

2.5.1 Selección de salmuera clara

Los factores que deben ser considerados para la selección de una salmuera clara adecuada para las operaciones de terminación y reparación incluyen:

- ▲ Densidad del fluido.
- ▲ Temperatura del pozo.
- ▲ Temperatura de cristalización.
- ▲ Compatibilidad de los fluidos de la formación.
- ▲ Control de corrosión²⁹.

- ▲ Características relacionadas con la Salud, la Seguridad y el Medio Ambiente (HSE).
- ▲ Aspectos económicos²⁹.

2.5.2 Clasificación de las salmueras claras

Clase I salmueras de una sal (orgánica o inorgánica)

Clase II salmueras de dos sales

Clase III salmueras de tres sales

2.5.2.1 salmueras de una sal

Como su nombre lo indica, las salmueras se formulan solubilizando una sola sal en agua fresca. Salmueras que caen en esta categoría son:

- ▲ Cloruro de sodio (NaCl).
- ▲ Bromuro de Sodio (NaBr).
- ▲ Cloruro de amonio (NH₄Cl).
- ▲ Cloruro de potasio (KCl).
- ▲ Cloruro de calcio (CaCl).
- ▲ Bromuro de calcio (CaBr₂).
- ▲ Bromuro de cinc (ZnBr₂).

- ▲ **Salmueras a base de formiatos**
 - ◆ Formiato de sodio (NaCOOH).
 - ◆ Formiato de potasio (KCOOH).
 - ◆ Formiato de cesio (CsCOOH).

Debido a que contienen una sola sal en su formulación, su composición es fácil de entender, siendo ajustada la densidad agregando sal o agua²⁹.

Cloruro de sodio (NaCl)

El cloruro de sodio, o sal de cocina, un producto químico comercial fácil de conseguir, es un producto económico para la formulación de fluidos claros de terminación y reparación con densidades de hasta 10 lb/gal (1.20 gr/cm³). Las salmueras de cloruro de sal y la sal en sacos son fáciles de conseguir por todo el mundo. En general se puede obtener una salmuera líquida básica de cloruro de sodio con una densidad de 10 lb/gal (1.20 gr/cm³) y una temperatura absoluta de cristalización (TCT) de aproximadamente 23°F (-5°C). En áreas donde las soluciones de salmuera no son fáciles de conseguir, éstas pueden ser preparadas a partir de sal de cloruro de sodio seca en sacos, de alta calidad. Las aplicaciones del cloruro de sodio en los fluidos de perforación incluyen: aumentar la densidad, aumentar la inhibición de lutitas reduciendo la actividad del agua, reducir la disolución de sal durante la perforación de secciones de sal de halita, reducir el punto de congelación de los fluidos base agua y reducir el potencial de formación de hidratos de gas²⁹.

Bromuro de sodio (NaBr)

La salmuera de bromuro de sodio se usa como salmuera clara de terminación y reparación para una densidad de hasta 12.8 lb/gal (1.53 gr/cm³). Aunque sea más costosa, se usa como alternativa a las salmueras a base de calcio cuando las aguas de la formación tienen altas concentraciones de iones bicarbonato y sulfato. Se puede obtener una amplia gama de densidades mezclando la salmuera de bromuro de sodio con otras salmueras. El bromuro de sodio suele ser mezclado con cloruro de sodio para producir salmueras de densidad intermedia (10 a 12.5 lb/gal).

Cloruro de amonio (NH₄Cl)

El cloruro de amonio en polvo es una sal inorgánica, cristalina, seca, de alta pureza, usada ocasionalmente debido a sus capacidades de estabilización e inhibición de hinchamiento de arcillas, durante las operaciones de reparación y terminación. Está disponible comercialmente como material seco en sacos, y puede formular fluidos claros

con una densidad de hasta 9.0 lb/gal (1.08 gr/cm³). Se usa con mayor frecuencia (de 2 a 7%) en otros fluidos de terminación de agua clara, como estabilizador de arcillas y lutitas en filtros de grava y operaciones de acidificación, donde su compatibilidad con el ácido fluorhídrico es beneficiosa.

Cloruro de potasio (KCl)

El cloruro de potasio es de uso extendido, debido a su capacidad para inhibir las lutitas. Está disponible comercialmente como sal inorgánica cristalina, seca, de alta pureza. Puede ser usado para formular fluidos claros con una densidad de hasta 9.7 lb/gal (1.16 gr/cm³). Se usa frecuentemente (de 2 a 7%) en otros fluidos de terminación de agua clara tales como los fluidos de agua salada o de cloruro de sodio, como estabilizador de arcillas y lutitas.

Cloruro de calcio (CaCl₂)

El cloruro de calcio puede ser usado para preparar fluidos claros con una densidad de hasta 11.8 lb/gal (1.41 gr/cm³) o puede ser mezclado con salmueras más pesadas para aplicaciones de mayor densidad. La salmuera líquida de cloruro de calcio está disponible a 11.6 lb/gal (1.39 gr/cm³) con una TCT de aproximadamente 34 °F, o puede ser formulada a partir de granos o polvo seco en sacos. En general debería usarse cloruro de calcio anhidro (94 a 97% de granos o 95% de polvo). Estos productos secos deberían ser seleccionados con esmero, para asegurarse de que no contienen contaminantes como el hierro u otros metales pesados.

El cloruro de calcio tiene un calor de solución positivo; esto significa que se produce calor cuando se agrega cloruro de calcio seco al agua. En realidad, el calor producido puede ser suficiente para hacer hervir el agua. Por lo tanto, la cantidad de cloruro de calcio requerida para obtener la densidad deseada debería ser determinada antes de preparar la solución, ya que la densidad resultante será inferior a temperaturas altas. Durante la preparación de salmueras de cloruro de calcio con sal seca, ésta debe ser añadida muy lentamente para evitar la ebullición^{29,30}.

Además, se debe proteger la piel contra el contacto y la deshidratación que puede causar quemaduras graves. Las soluciones de cloruro de calcio recién preparadas son ligeramente alcalinas y son consideradas ligeramente corrosivas. Un inhibidor de corrosión ayudará a reducir la velocidad de corrosión. Debido al calcio divalente, deberían tomarse medidas para asegurar la compatibilidad con los fluidos del yacimiento.

Bromuro de calcio (CaBr₂)

Las soluciones de bromuro de calcio pueden ser preparadas hasta una densidad de 15.5 lb/gal (1.85 gr/cm³). El bromuro de calcio está generalmente disponible como producto líquido de base de 14.2 lb/gal (1.40 gr/cm³), con una TCT de aproximadamente 0°F (-18°C). También está disponible como sal en polvo en sacos. El bromuro de calcio suele ser mezclado con líquido de cloruro de calcio, o se le agrega sal de cloruro de calcio seco para mejorar su flexibilidad y sus características económicas. Como el cloruro de calcio, el bromuro de calcio tiene calor. Deberían tomarse precauciones similares^{29,30}.

Salmueras a base de formiatos.

El término de salmuera de formiato se refiere en general a tres componentes primarios disueltos en agua, los cuales son: formiatos de sodio (NaCOOH), formiato de potasio (KCOOH) y los formiatos de cesio (CsCOOH), cada uno de estos es químicamente clasificado como una sal metal-álkali de ácido fórmico. Estas sales ofrecen propiedades que en muchos aspectos son superiores a sus predecesoras como los bromuros de zinc y bromuros de calcio, sobre todo en el aspecto ambiental.

Las principales ventajas de estas salmueras de formiatos son las siguientes:

- ▲ No provocan daño ambiental y son rápidamente biodegradables.
- ▲ No son peligrosas y son compatibles con la empaquetadura más común en los equipos de perforación.
- ▲ Tienen un poder anti-oxidante y su estructura puede ayudar a proteger a los polímeros viscosificantes o de pérdida de fluido contra la degradación térmica a temperatura arriba de 150°C.

- ⤴ Son probablemente compatibles con el agua de la formación conteniendo sulfatos y carbonatos, por lo tanto reducen la posibilidad de daño a la permeabilidad por la precipitación de sales.
- ⤴ Presentan una alta solubilidad en agua^{31,32,33,34}.

Formiato de sodio (NaCOOH)

El formiato de sodio es un producto químico comercial que ha logrado ser aceptado como alternativa a las salmueras de cloruro. Puede ser usado en operaciones de terminación y reparación que requieren fluidos claros con una densidad de hasta 11.0 lb/gal (1.32 gr/cm³) y como líquido de base para los fluidos de perforación. Para muchas aplicaciones, se considera que las salmueras a base de formiato tienen mejores características de HSE (Salud, Seguridad y Medio Ambiente) que las salmueras de cloruro y bromuro. Las salmueras de formiato también proporcionan una excelente estabilización térmica a los polímeros naturales usados como viscosificadores. El formiato de sodio está disponible como material seco en sacos y como líquido de base.

Formiato de potasio (KCOOH)

El formiato de potasio está disponible como fluido claro de base que puede ser usado en operaciones de reparación y terminación que requieren una densidad de hasta 13.2 lb/gal (1.58 gr/cm³), y como líquido de base para los fluidos de perforación. El formiato de potasio es un producto de disponibilidad limitada que fue introducido como alternativa a las salmueras de cloruro o bromuro. Se considera que las salmueras a base de formiato tienen mejores características de Salud, Seguridad y Medio Ambiente (HSE) que las salmueras de cloruro y bromuro, para muchas aplicaciones. Aunque sean más costosas que otras salmueras, las salmueras de formiato de potasio tienen excelentes efectos de estabilización térmica sobre los polímeros naturales, y el ion potasio proporciona excelentes características de estabilización de las arcillas e inhibición del hinchamiento de las lutitas³⁰.

Formiato de cesio (CsCOOH)

Se está produciendo formiato de cesio como líquido de base de 19.7 lb/gal (2.36 gr/cm³). Se considera que las salmueras a base de formiato tienen mejores características de Salud, Seguridad y Medio Ambiente (HSE) que las salmueras de cloruro, bromuro y zinc, para muchas aplicaciones. Aunque sean muy costosas, las salmueras de formiato de cesio presentan ciertas ventajas con respecto al bromuro de zinc, tal como la reducción de la corrosión. El formiato de cesio también produce excelentes efectos de estabilización térmica en los polímeros naturales, y produce la estabilización de las arcillas y la inhibición del hinchamiento de las lutitas. El cesio se puede considerar como producto tóxico para las descargas marinas³⁰.

2.5.2.2 Salmueras de dos sales

Como su nombre lo indica, las salmueras se formulan solubilizando dos sales en agua fresca. Las salmueras que caen en esta categoría son:

- ▲ Bromuro de zinc/Bromuro de Calcio (ZnBr₂/CaBr₂),
- ▲ Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio (CaCl₂ /CaBr₂).

Bromuro de zinc/bromuro de Calcio, (ZnBr₂/CaBr₂)

La salmuera de bromuro de zinc/bromuro de calcio, generalmente llamada bromuro de zinc, está disponible como líquido de base con un peso de 19.2 lb/gal (2.29 gr/cm³). Se compone al 54.5% de bromuro de zinc y al 19.5% de bromuro de calcio, con una TCT de aproximadamente 10°F. Es muy costosa y se mezcla frecuentemente con cantidades adicionales de bromuro de calcio o cloruro de calcio para mejorar su flexibilidad y sus características económicas. La densidad máxima para las mezclas de bromuro de zinc es de 20.5 lb/gal (2.46 gr/cm³). El bromuro de zinc tiene un potencial de hidrógenos (pH) muy bajo de 4.5 para una mezcla de 16.0 lb/gal (1.92 gr/cm³) hasta aproximadamente 1.5 para la mezcla de base de 19.2 lb/gal (2.29 gr/cm³); por lo tanto debe ser manejada con mucho cuidado. También es muy corrosiva. La descarga de zinc al medio ambiente suele estar limitada, de acuerdo con los reglamentos locales sobre el medio ambiente. Debido a la alta

concentración de sales disueltas y pH bajo, las salmueras de bromuro de zinc deben ser manejadas con muchísimo cuidado, usando los mismos equipos de protección personal que son requeridos para los productos químicos corrosivos³⁰.

Salmueras de Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio (CaCl_2 / CaBr_2)

Los ingredientes básicos del sistema son CaCl_2 y CaBr_2 . El rango de pH de la salmuera es entre 7-9. La base, la forma una solución de CaBr_2 de 1.69 a 1.72 gr/cm^3 (14.1 a 14.3 lb/gal) y se incrementa la densidad agregando CaCl_2 en forma de polvo. Como la regla general cada 1.80 gr/cm^3 (15 lb/gal) de CaCl_2 producirá un incremento de la densidad de 0.1 lb/gal por barril de salmuera. La salmuera de este grupo de 1.81 gr/cm^3 (15.1 lb/gal) cristaliza a una temperatura de 18.3°C (65°F), por lo que hace que su uso sea muy limitado y de acuerdo a los requerimientos de la temperatura se pueden formular salmueras de verano e invierno.

Salmueras de verano son aquellas que tienen un punto de cristalización de más de 7.2°C (45°F) siendo las de invierno las que tienen el punto de cristalización por debajo de -3.9°C (25°F). Se debe tener en cuenta al momento de diseñar el tipo de salmuera a emplear, que el punto de cristalización de cualquier salmuera es inversamente proporcional a su costo. La corrosión producida por la salmuera es reducida ya que el pH esta por debajo de 7. Como en las salmueras anteriores se recomienda el uso de un inhibidor de corrosión si la temperatura no es muy elevada. La viscosidad de las salmueras de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$ se debe incrementar con aditivos. No existen problemas de cristalización en los rangos de densidades entre 1.40 y 1.62 gr/cm^3 (11.7 y 13.5 (lb/gal)². En la figura 2.2 se representan las diferentes densidades que se pueden preparar con estas sales en función de su porcentaje en peso³⁰.

2.5.2.3 Salmueras de tres sales

Las salmueras de cloruro de calcio/bromuro de calcio/bromuro de zinc pertenecen a esta clase. A temperaturas altas la corrosión de la salmuera es elevada y se requiere la presencia de inhibidores de corrosión para controlarla. En la fig. 2.3 se presentan las

diferentes densidades que se pueden obtener al preparar una salmuera con tres sales, en función de su porcentaje en peso³⁰.

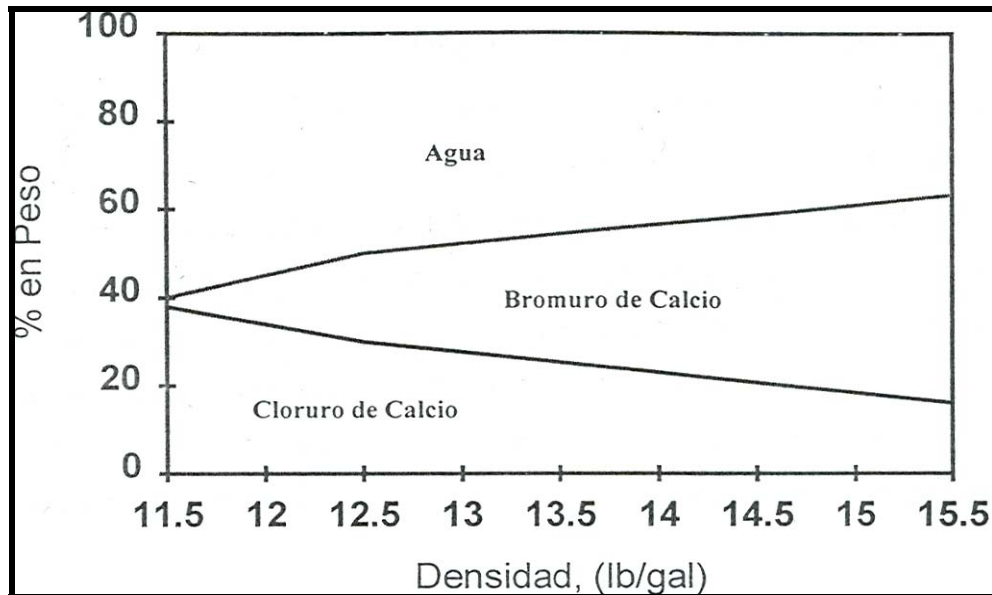


Figura 2.2 Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de dos sales @ 60°F³⁰.

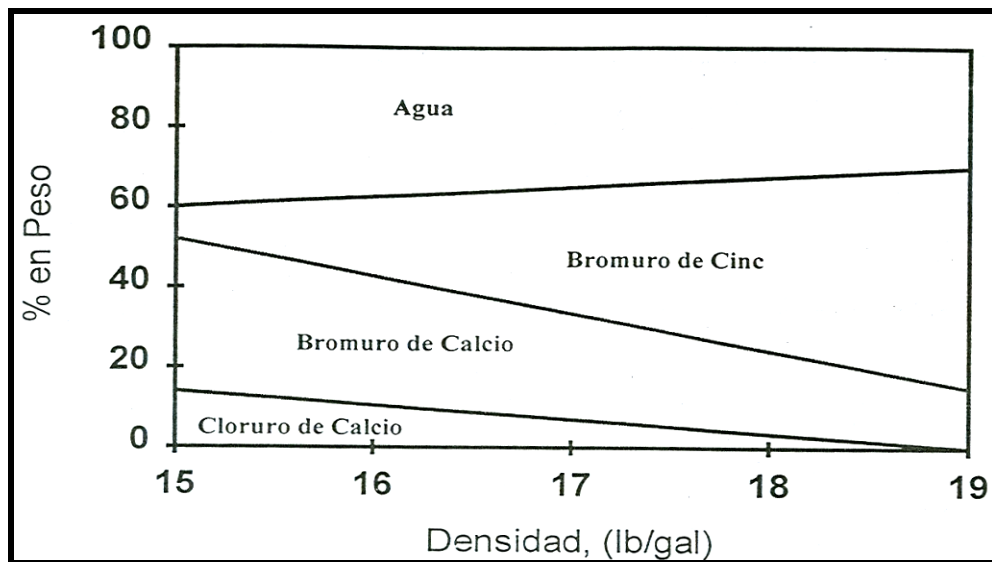


Figura 2.3 Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de tres sales @ 60°F³⁰.

En la tabla 2.1 se presenta una clasificación de las salmueras pesadas, así como su definición química y la máxima densidad que se puede alcanzar al utilizar cada una de estas sales³⁰.

Tabla 2.1 Clasificación de salmueras pesadas ³⁰.

Clase	Definición química	Máxima densidad (lb/gal)	Máxima densidad (gr/cm ³)
Clase 1	NaCl	10	1.20
	KCl	9.7	1.16
	KCl ₂	11.8	1.41
	CaCl ₂ /NaCl	11.1	1.33
	NaBr	12.4	1.49
	NaCOOH	11.0	1.32
	KCOOH	13.2	1.58
	CsCOOH	19.7	2.36
Clase II	Estas salmueras contienen CaCl ₂ y CaBr ₂ , es decir cationes de Ca ²⁺ y aniones de Cl ⁻ y Br ⁻ .	Las densidades máximas son: Salmueras de verano 15.1 lb/gal (1.81 gr/cm ³) Salmueras de invierno 14.6 lb/gal (1.75 gr/cm ³)	
Clase III	Contienen CaCl ₂ , CaBr ₂ y ZnBr ₂	La densidad máxima es de 19.2 lb/gal (2.30 gr/cm ³). La máxima densidad práctica es de 18.5 lb/gal (2.22 gr/cm ³).	

2.6 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SALMUERAS

Las Propiedades físico-químicas de las salmueras dependen de la composición química. Para elegir el tipo correcto de salmuera, se considera las interacciones potenciales del fluido de terminación o de reparación con los sólidos, agua y gases de la formación.

DENSIDAD

El criterio principal para la selección del fluido es la densidad. La presión y la temperatura de la formación deben ser determinadas o calculadas antes de seleccionar un fluido o cualquier otro producto químico para el mantenimiento del pozo. La densidad del

fluido suele ser seleccionada de manera que exceda la presión del yacimiento más un margen de seguridad predeterminado.

En algunos casos, los pozos son perforados en condiciones de desbalance de presión. El nivel de presión diferencial es importante para crear perforaciones abiertas sin daños. La experiencia de campo anterior constituye la mejor guía para seleccionar el balance óptimo de densidades. Si la terminación está desbalanceada, no es necesario que el fluido controle toda la presión subsuperficial, sino solamente la que sea necesaria para permitir que el equipo de superficie controle la porción desbalanceada de la presión del yacimiento. Si la terminación está balanceada o sobrebalanceada, entonces la densidad del fluido debe ser igual o mayor que la presión de la formación^{28,29}.

VISCOSIDAD

La viscosidad: Es la medida de la resistencia interna al flujo, que tiene un líquido. La viscosidad se mide en segundos marsh, que es el tiempo que un litro de sustancia tarda en fluir. La viscosidad normal de una salmuera es función de la concentración y naturaleza de las sales disueltas y temperatura. Algunos valores típicos de la densidad y viscosidad de la salmuera se muestran en la tabla 2.2.

Se puede modificar la viscosidad de la salmuera mediante el uso de un aditivo viscosificante como el hidroxietilcelulosa (HEC) o polímeros los cuales dan la capacidad para mantener los sólidos en suspensión y llevarlos a la superficie²⁸.

Tabla 2.2 Viscosidad de salmueras²⁸.

Salmuera	Densidad (gr/cm ³)	Densidad (lb/gal)	Viscosidad cp
NaCl	1.20	10	2
CaCl ₂	1.39	11.6	9
CaBr ₂	1.70	14.2	32
CaCl ₂ /CaBr ₂	1.81	15.1	50
CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.30	19.2	41

TEMPERATURA

La temperatura de fondo, durante condiciones estáticas y de circulación, es un factor importante durante la selección de un fluido y productos químicos para el mantenimiento del pozo. Todos los fluidos de mantenimiento del pozo serán afectados por la temperatura. La densidad de una salmuera disminuye cuando la temperatura aumenta, debido a la expansión volumétrica térmica del fluido. Como soluciones absolutas, las salmueras son especialmente vulnerables a los cambios de densidad con la temperatura. Si la presión hidrostática de una columna de fluido disminuye debido a la expansión térmica, puede que sea difícil controlar el pozo. La densidad de la salmuera debe ser corregida para tomar en cuenta la temperatura y la presión. La temperatura también afecta la estabilidad de varios aditivos, así como la velocidad de corrosión. Puede que sea necesario cambiar los aditivos o Inhibidores de corrosión estándar, según la temperatura de fondo y el periodo de exposición anticipado. A fines de ilustración, la fig. 2.4 muestra el efecto de la temperatura sobre la densidad de CaCl_2 a la presión atmosférica²⁹.

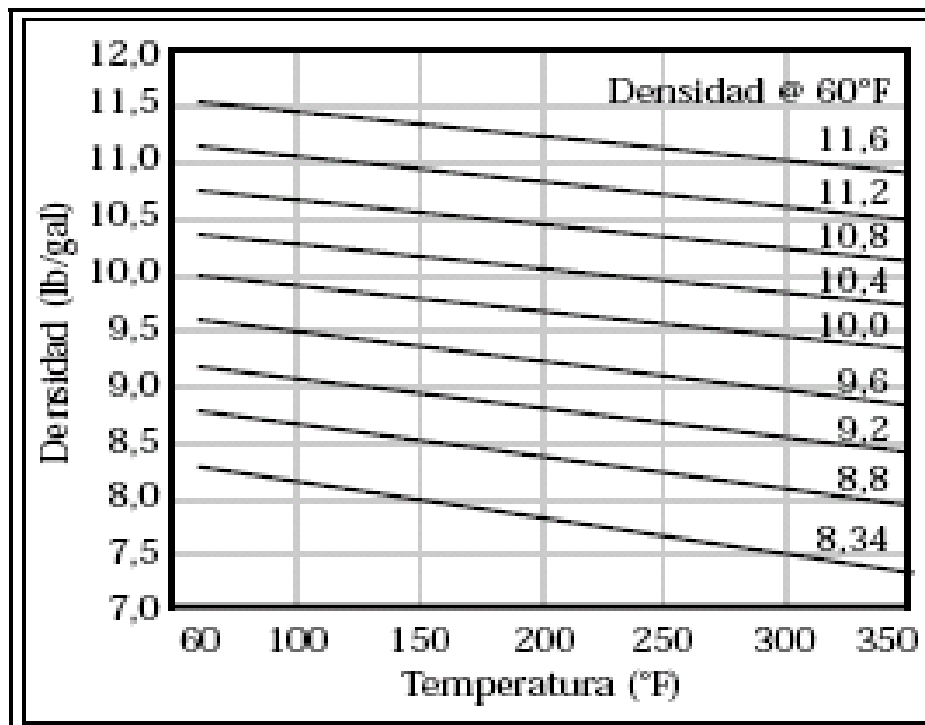


Figura 2.4 Reducción de la densidad debido a la expansión térmica (CaCl_2)²⁹.

Cristalización

Una salmuera con alta densidad, diseñada con un punto de cristalización muy alto incrementa los costos del fluido, debido a las pérdidas día-equipos que son resultado de la cristalización del fluido en las líneas de bombeo o en los tanques de almacenamiento. A la inversa, el diseño de una salmuera con un punto de cristalización excesivamente bajo puede incrementar los costos del fluido en un 40%.

El punto de cristalización de una salmuera de dos o tres sales de alta densidad, puede ser modificado por medio del ajuste en la concentración de las sales. Por lo tanto, salmueras de una densidad dada, pueden diseñarse con numerosos puntos de cristalización a diferentes costos. El punto de cristalización más bajo generalmente implica un incremento en los costos para obtenerlo. Por lo anterior, para diseñar una salmuera pesada es necesario entender el proceso de cristalización, entendiendo por cristalización como el límite de solubilidad. Todas las sales tienen una solubilidad específica en agua que varía con la temperatura.

Cuando la salmuera pesada se enfría bastante, se alcanzará una temperatura a la cual la solución estará saturada. Posteriormente al disminuir la temperatura resultará en la precipitación de sales en la solución. La temperatura a la cual esto ocurre se le conoce como el punto de cristalización para un sistema en particular, sin que haya ocurrido un súper enfriamiento. El súper enfriamiento se presenta cuando la temperatura alcanzada está varios grados abajo del punto de cristalización, sin la formación de cristales.

Los procesos involucrados en la cristalización de una solución de sal, tienen varias etapas y dependen de algunas variables tales como el tipo y contenido de sal, la velocidad de enfriamiento y el grado de agitación. En la práctica, los cristales empiezan a formarse en el líquido conforme los cristales se comportan inestablemente a una temperatura abajo del punto de cristalización^{35,36,37}.

TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN

La temperatura ambiente estacional debe ser considerada cuando se selecciona un fluido de terminación o reparación. Si la temperatura disminuye demasiado para el fluido seleccionado, éste se cristalizará o se congelará. Cada solución de salmuera tiene un punto de cristalización o congelación. Se usan tres métodos de prueba y medidas diferentes del punto de cristalización diferente (fig. 2.5).

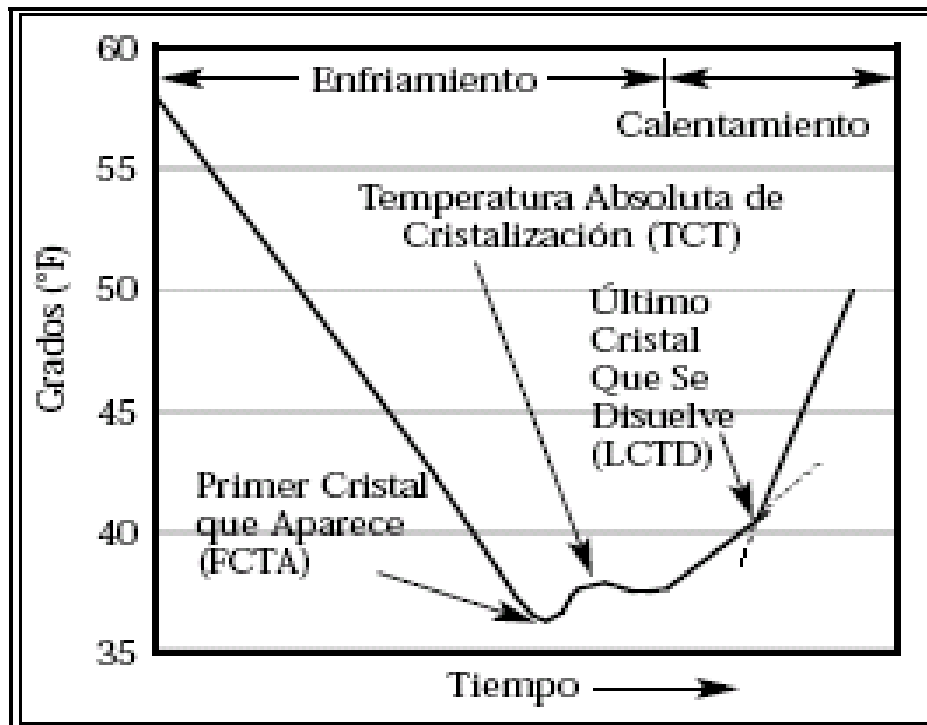


Figura 2.5 Designaciones del punto de cristalización²⁹.

▲ Primer Cristal que Aparece (first crystal to appear FCTA).

Es la temperatura a la cual el primer cristal visible se forma al enfriar la salmuera y se denomina punto de congelamiento o temperatura a la cual los primeros cristales visibles empiezan a formarse a medida que la solución se enfría. Se trata del punto más bajo de la curva de cristalización. Esto incluye generalmente el "sobreenfriamiento" o enfriamiento por debajo de la temperatura de cristalización efectiva²⁹.

▲ **Temperatura Absoluta de Cristalización (true crystallization temperatura TCT).**

Tiene lugar durante el ciclo de enfriamiento, y es la temperatura máxima alcanzada después de sobrecalentamiento mínimo, o es el punto de inflexión en los casos en que no exista sobrecalentamiento. Cuando se produce la cristalización, la temperatura de la solución aumenta bruscamente, estabilizándose a un valor constante antes de seguir enfriándose (mostrando un cambio en la pendiente de la curva de cristalización). Esta mayor temperatura “más plana” que ocurre una vez que los cristales se han formado durante el ciclo de enfriamiento, está relacionada con la termodinámica de la cristalización.

▲ **Último Cristal Que Se Disuelve (last crystal to dissappear LCTD).**

Después de que los cristales se forman, si se permite que la solución se caliente, la curva de calentamiento mostrará un cambio de pendiente cuando los últimos cristales absorbentes de calor desaparecen a la temperatura de LCTD. La temperatura de LCTD es fuertemente afectada por la contaminación con trazas de otras sales.

Una vez que se ha determinado el punto de cristalización de un fluido, es razonable suponer que el fluido no se cristalizará o congelará a una temperatura más alta que la temperatura de LCTD. Muchos operadores especifican una TCT de 15 a 20°F por debajo de la temperatura más baja a la cual una salmuera estará expuesta. Como los cristales de sal tienen un volumen específico más pequeño que la salmuera, las salmueras no se expanden durante la cristalización. Por lo tanto, las líneas de flujo, las válvulas o los cabezales de las bombas no se romperán, como pueden hacerlo cuando el agua se congela.

Varias mezclas de sal pueden ser formuladas para una densidad en particular, cada una teniendo una temperatura de cristalización diferente. En general, las salmueras de temperatura de cristalización más baja serán más costosas. La salmuera más económica suele ser la formulación que tiene el punto de cristalización más alto.

Se usan formulaciones especiales de salmuera para tomar en cuenta los cambios estacionales de la temperatura. Las mezclas de verano son fluidos que pueden ser usados en climas más cálidos. Sus puntos de cristalización varían de aproximadamente 45°F a 68°F (7°C a 20°C). Las mezclas de invierno se usan en climas más fríos y tienen puntos de cristalización que varían desde aproximadamente 20°F a menos de 0°F (-7°C a -18°C). A veces se requieren formulaciones especiales para proporcionar una mezcla intermedia con un punto de cristalización comprendido entre los puntos de cristalización de las mezclas de verano y de invierno.

Las salmueras preparadas correctamente están esencialmente libres de sólidos y su densidad depende exclusivamente de las sales disueltas. Una medida de la limpieza (falta de sólidos) de una salmuera es su *turbidez* (lo contrario de *claridad*). La turbidez se mide con instrumentos fotodispersores llamados turbidímetros, y la unidad de medición de la turbidez es la Unidad de Turbidez Nefelométrica (NTU)^{29,30}.

pH

El potencial de Hidrogeno (pH) es la medida de la acidez o alcalinidad de un fluido.

En la ausencia de hidrólisis, soluciones diluidas de sales neutras muestran un pH neutro. Sin embargo las sales utilizadas en la industria petrolera muestran valores de pH distinto debido principalmente a las concentraciones altas. El pH de salmueras con densidades cerca de 1.39 gr/cm³ es casi neutro y disminuye progresivamente con el aumento de densidad²⁸.

Tabla 2.3 Variación de pH con la densidad y composición de las salmueras²⁸.

Salmuera	Densidad (gr/cm ³)	Densidad (lb/gal)	pH
NaCl/NaBr ₂	1.08 – 1.50	9.01 – 12.5	7.0 – 8.0
CaCl ₂	1.39	11.6	6.5-7.5
CaBr ₂	1.70	14.2	6.5-7.5
CaCl ₂ /CaBr ₂	1.81	15.1	6.0-7.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	1.92	16	4.5-5.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.16	18	2.5-3.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.28	19	1.5-2.0

El pH es considerado uno de los factores más importantes de corrosión causados por fluidos de terminación y reparación. Las salmueras que contiene bromuro de zinc muestran los valores más bajos de pH debido a la hidrólisis de esta sal y son las más corrosivas. Las salmueras que contienen cloruro, tienden a ser más corrosivas que las que tienen bromuros. La tasa de corrosión de las salmueras de alta densidad pueden ser disminuidas agregando aditivos como: inhibidores de corrosión, secuestrantes de oxígeno y/o bactericidas. Dado que las salmueras pesadas tienen valores de pH ácido, las medidas de seguridad usadas en el manejo de estos fluidos son más detallados²⁸.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los equipos utilizados en el desarrollo del proyecto y las diferentes consideraciones que se siguen para obtener el mejor procedimiento experimental deseado.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El experimento se desarrolló a través de la celda JEFRI PVT automatizada de laboratorio termodinámica de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo, el diagrama esquemático del equipo se muestra en la fig. 3.1.

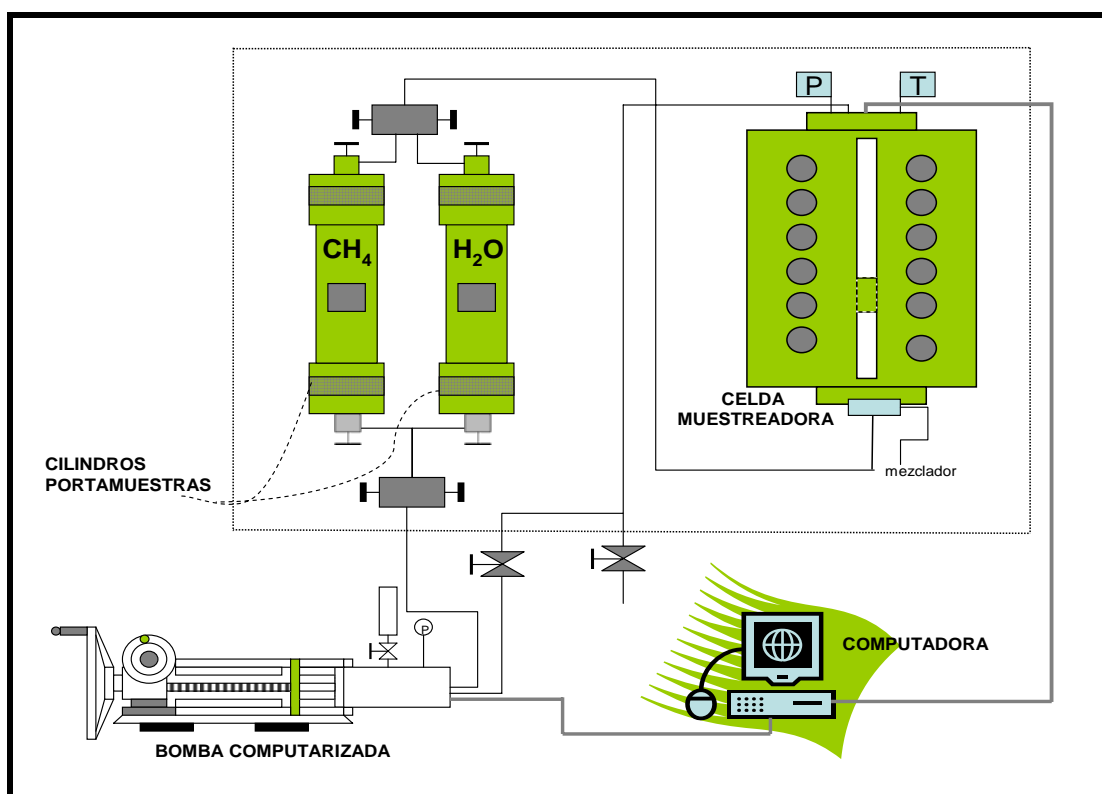


Figura 3.1 Diagrama esquemático del equipo utilizado

La celda JEFRI PVT es un equipo de altas presiones y altas temperaturas, presenta características de diseño que hacen que las mediciones y observaciones sean más precisas, además facilita la operación y mantenimiento. La celda muestreadora donde se

llevó a cabo el experimento es un cilindro de vidrio transparente que se encuentra protegido por dos ventanas de vidrio. El espacio alrededor del tubo se llena con un fluido transparente y no dañino (Marcol-72), que se utiliza para soportar un esfuerzo de sobrecarga en el vidrio; esta tensión es de igual magnitud y opuesta a la presión en el fluido, esto permite que la visibilidad de los contenidos en la celda no se deteriore significativamente. Las ventanas de vidrio y sus respectivos sellos se encuentran únicamente en contacto por medio del fluido de sobrecarga, por lo tanto, la frecuencia de limpieza y el reemplazamiento de sellos en estas partes se reducen a un mínimo. La tensión de corte del cilindro de tubo de vidrio es alrededor de 1000 psi, por lo tanto, se recomienda no exceder una presión diferencial de 500 psi.

La celda JEFRI PVT consta principalmente de un cilindro de tubo de vidrio que tiene una capacidad de volumen de 150 cm^3 , un manómetro digital integrado a la celda muestreadora especificando que la presión máxima de trabajo es de 15000 psi, un indicador digital unido a un termómetro de resistencia de platino indica que el rango de temperatura dentro de la celda es de -30°C a 200°C , usando un dispositivo automatizado para controlarla con una resolución de centésima de grado centígrado, la celda muestreadora está conectada a una computadora integrada con software llamado "Solid Detection System", este software aparte de controlar la bomba registra los datos de tiempo, temperatura, volumen, presión y potencia; Por otra parte con la ayuda de un catetómetro con cámara digital independiente de la celda PVT, permite monitorear y visualizar la formación o la disociación de los hidratos.

Para las muestras se ocupan cilindros porta-muestras de acero inoxidable a presión alta, los cilindros son diseñados específicamente para transferir y almacenar muestras de fluidos a presión alta que han sido preparados para estudios de laboratorio. Estos cilindros ofrecen la ventaja de fácil acceso para la limpieza y servicio de mantenimiento, son fabricados con buena precisión en el interior para acomodar un pistón libre de flujo para separar el fluido trabajado. Están disponibles en diferentes tamaños de 40 cm^3 a 10000 cm^3 , con una presión máxima de trabajo de 15000 psi, y un rango de temperatura de -29°C a 200°C .

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La validación del estudio experimental para determinar la formación de hidratos de metano se desarrolló tomando como referencia los resultados reportados en el artículo “*Hydrates of Carbon Dioxide and Methano Mixtures*”, publicado por Sanggono Adisasmito y colaboradores³⁸, esto con el fin de verificar los resultados experimentales y comprobar su validación y de esta manera encontrar un procedimiento válido para el estudio de la formación de los hidratos de metano.

El estudio se llevó a cabo en dos etapas:

Primera etapa sistema gas metano-agua.

La prueba de formación de hidratos de metano para el sistema gas metano-agua pura se trabajó con un volumen de 60 ml. de la mezcla, 33% (19.8 ml) de agua pura y 67% (40.2 ml) de gas metano, con el objetivo de identificar el procedimiento más apropiado.

Segunda etapa sistema gas metano - salmuera

Para la prueba de formación de hidratos de metano para el sistema gas metano - salmuera se trabajó con el mismo volumen del primer estudio que fue de 60 ml. de la mezcla, 33% (19.8 ml) de salmuera y 67%(40.2 ml) de metano. Con el objetivo de estudiar la formación de hidratos de metano bajo las mismas condiciones de prueba del procedimiento seleccionado en la primera etapa.

El sistema de salmuera utilizado en este trabajo fue preparado en los laboratorios de fluidos de control de pozos del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Un factor importante previo al desarrollo del experimento es la verificación de las propiedades de las muestras a utilizar, ya que dependiendo de las características de las muestras así serán los resultados del estudio que se desean obtener; es decir, si no se tiene el cuidado necesario con las muestras, los análisis o pruebas no aportaran buenos resultados; es por eso que para el gas metano que se usó en este experimento fue analizado a través de un cromatógrafo de gas modelo 5890 de Hewlett-Packard con

integración matemática, en la que se obtuvo una pureza del gas de 99.98%, y el agua que se utilizó fue agua bidestilada.

Acondicionamiento del equipo “celda JEFRI PVT” previamente a su operación:

Antes de iniciar el experimento se lavó perfectamente cada una de las piezas (cilindros porta muestras, líneas de acero con diámetros de 1/16 pulg. y 1/8 pulg., válvulas HIP con presión de trabajo de hasta 15000 psi y un cilindro de vidrio), una segunda fase de limpieza del equipo antes mencionado se realizó con tolueno a presión utilizando una bomba de desplazamiento positivo (bomba computarizada de la fig. 3.1) con presión de trabajo de hasta 15000 psi, con un volumen total de 150 cm³ y opera con impulsión de motor de pasos controlada desde una PC, haciendo énfasis que las líneas de carga y descarga (fig. 3.1) deben estar completamente limpias y evacuadas, esto se logra con la ayuda de una bomba de vacío que se conecta a las líneas hasta alcanzar un vacío apropiado (20 minutos) se apaga y se desconecta, con el propósito de garantizar que no se contaminen las muestras a ocupar.

Una vez montados los cilindros porta-muestras (fig. 3.1) se procedió a desplazar las muestras hacia la celda muestreadora, ocupando una bomba computarizada que ocupa un fluido desplazante (Los fluidos de desplazamiento usado para mover el pistón en la celda PVT, generalmente son transparentes y no corrosivos, para este experimento se usó aceite mineral limpio, denominado MARCOL 72.)

Una vez cargada la celda muestreadora se probó con una presión de 400 psi en las líneas para detectar que no se tuviera fugas, esto con el objetivo de no parar el equipo durante la corrida de las pruebas. Una vez probadas las líneas se acondicionó el equipo a rangos de operación requeridos para el inicio de la prueba, dejando tres horas de estabilización para precisarlo.

Para favorecer el equilibrio y la formación o disociación de hidratos de metano se utilizó un mecanismo de agitación mecánica controlable ubicada en la parte inferior de la celda

muestreadora, la ubicación de la celda es vertical, por lo que el movimiento del agitador es horizontal sobre los ejes longitudinales.

El estudio experimental consistió en buscar la formación de hidratos de metano, dejando constante una variable, como presión, volumen ó temperatura para la selección del procedimiento experimental apropiado para el seguimiento de la formación de hidratos.

En cada prueba se trabajó con volúmenes de muestras de 19.8 cm^3 de agua pura/salmueras y 40.2 cm^3 de gas metano, variando presión, volumen y temperatura, dependiendo del caso mencionado, es decir, se probó de distintas formas; primero se mantuvo constante el volumen y se varió la temperatura dejando libre la presión, segundo se mantuvo constante la presión y se varió la temperatura dejando libre el volumen y finalmente, se mantuvo constante la temperatura y se varió la presión dejando libre el volumen, para cada caso se realizaron dos corridas, en las cuales se obtuvieron sus respectivos resultados, éstos se analizaron y se compararon con los resultados teóricos esperados, el procedimiento que arrojó los resultados mas aproximados es el que se seleccionó para otras pruebas.

Etapas que se llevó a cabo para la selección del procedimiento:

Para el primer caso se obtuvo una gráfica de Presión vs Temperatura.

Para el segundo caso se obtuvo una gráfica de Volumen vs Temperatura.

Para el tercer caso se obtuvo una gráfica de Presión vs Volumen.

A continuación se analizaron cada una de las curvas obtenidas experimentalmente tomando en cuenta que el cambio de pendiente (ver figuras del capítulo de análisis de resultados) presenta el fenómeno de formación o disociación de los hidratos de metano.

En base al análisis de resultados de las curvas experimentales (ver figuras del capítulo de análisis de resultados) se encontró que manteniendo la temperatura constante y haciendo una depresurización controlada, es el mejor procedimiento por la facilidad para identificar las condiciones de formación de hidratos.

Desarrollo experimental del artículo³⁸:

- ⤴ El equilibrio de la celda fue hecho con el Modelo de Jerguson con vista de Cristal con una presión de 2000 psi a 100°F.
- ⤴ El volumen de la celda fue aproximadamente de 150 ml. incluyendo 50 ml. de agua líquida.
- ⤴ Mezclar el gas y el agua por un mecanismo mecánico de agitación en el fondo de la celda.
- ⤴ Medir la temperatura dentro de la celda con un termómetro, con un rango de temperatura de 0 a 30 °C.
- ⤴ Controlar la temperatura, sumergiendo la celda en un baño de temperatura constante en una ventana de vidrio para permitir el monitoreo de la formación y disociación de los hidratos.
- ⤴ Equilibrar la celda cargando una mezcla de metano y dióxido de carbono.
- ⤴ Enfriar el sistema cerca de 5°C debajo de la temperatura anticipada de formación de hidratos, para inducir la formación del cristal inicial.
- ⤴ Elevar la temperatura una vez formado los hidratos para disociarlos.
- ⤴ Mantener la temperatura constante hasta por un tiempo mínimo de 8hrs. después de la presión estabilizada.
- ⤴ Las lecturas de temperatura y presión son los puntos de equilibrio de formación de los hidratos.

Tabla 3.1 Resultados obtenidos por Sanggono y sus colaboradores, puntos de equilibrio de formación de hidratos de metano.

T (°K)	T (°C)	P(Mpa)	P(psi)
273.4	0.4	2.68	388.70115
274.6	1.6	3.05	442.36512
276.7	3.7	3.72	539.54041
278.3	5.3	4.39	636.71570
279.6	6.6	5.02	728.08947
280.9	7.9	5.77	836.86778
282.3	9.3	6.65	964.50100
283.6	10.6	7.59	1100.83648
284.7	11.7	8.55	1240.07271
285.7	12.7	9.17	1329.99611
286.4	13.4	10.57	1533.04895

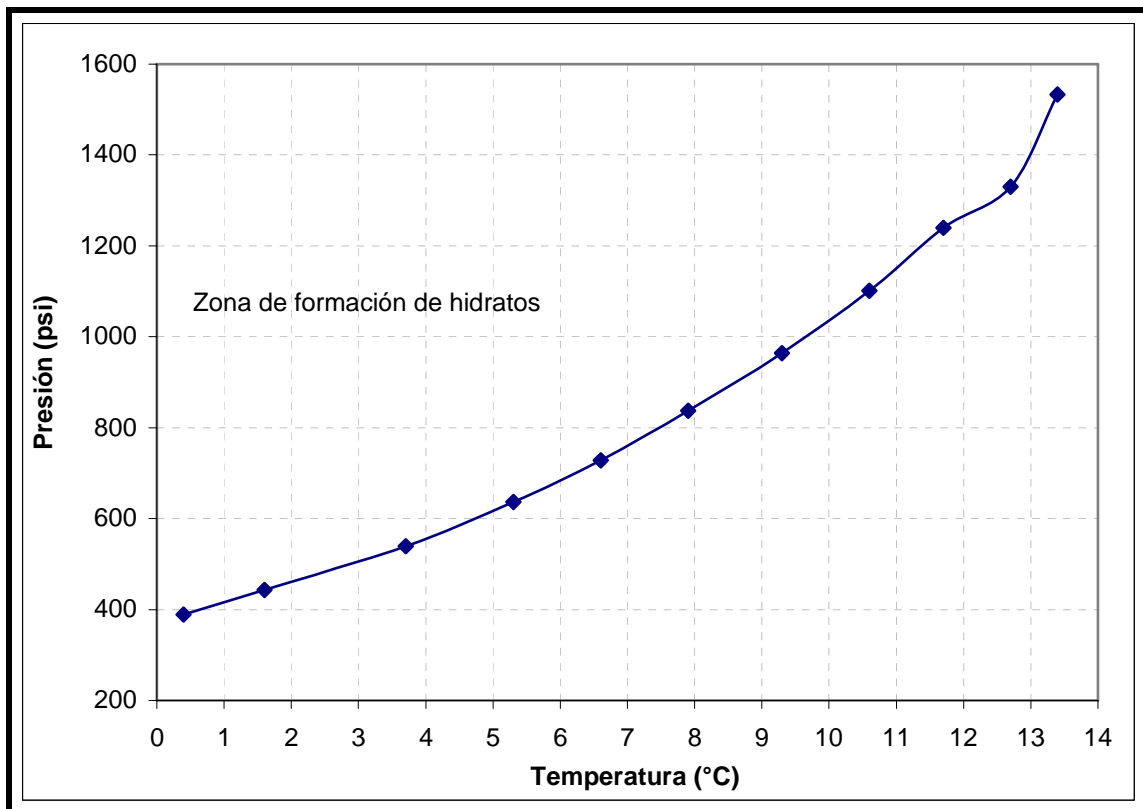


Fig. 3.2 Gráfica de resultados para el Sistema Gas Metano – Agua obtenidos por Sanggono y sus colaboradores³⁸.

ETAPA I

Sistema Gas Metano – Agua.

En esta etapa se estudió experimentalmente la formación de hidratos de metano a través de la variación de presión, volumen y temperatura, en tres diferentes casos;

3.2.1 Volumen constante

Para este caso se corrieron seis pruebas de las cuales cuatro son con incrementos y dos con decrementos de temperatura. Manteniendo constante el volumen, variando la temperatura y dejando libre la presión.

Las pruebas se realizaron con una mezcla de 33% de volumen de agua pura y 67% de gas metano, con gastos de desplazamiento de pistón de la bomba computarizada de 10 cm³/hr., manteniendo constante el volumen a un punto de interés que permite encontrar el punto de equilibrio de formación de hidratos de metano, se efectuó un barrido de temperatura al sistema, efectuando una agitación mecánica variable de 400 rpm a 1500 rpm, dejando libre la presión se observó que hubo una variación de éste al incrementar/disminuir la temperatura de manera uniforme, debido a los efectos que sufre el sistema por los cambios de condiciones por el incremento/decremento de la temperatura, el tiempo que duraron estas pruebas es de aproximadamente de 6 hrs. incluyendo el tiempo de estabilización. Con estas corridas se logró encontrar en cada una de ellas un punto de equilibrio, que permite elaborar la curva de equilibrio correspondiente.

En cada una de las corridas se graficó Presión vs Temperatura para obtener el punto de formación o disociación de los hidratos.

3.2.2 Presión constante

Para este caso se efectuaron dos pruebas; una con incremento y otra con decremento de temperatura. Manteniendo constante la presión, variando la temperatura y dejando libre el volumen.

Las pruebas se realizaron con una mezcla de 33% de volumen de agua pura y 67% de gas metano, con gastos de desplazamiento de pistón de la bomba computarizada de 10 cm³/hr., manteniendo constante la presión a un punto de interés que permite encontrar el punto de equilibrio de formación de hidratos de metano, se hizo un barrido de temperatura alrededor de la presión seleccionada, efectuando una agitación mecánica variable de 400 rpm a 1000 rpm, dejando libre el volumen en el que al incrementar/disminuir la temperatura de manera uniforme se observó los mismos efectos de temperatura en el volumen de manera notable de forma automática, debido a los efectos que sufre el sistema por los cambios de condiciones por el incremento/decremento de la temperatura, el tiempo que duraron estas pruebas fue aproximadamente de 6 hrs. incluyendo el tiempo de estabilización. Con estas corridas se logró encontrar en cada una de ellas un punto de equilibrio.

En cada una de las corridas se graficó Volumen vs Temperatura para obtener el punto de formación o disociación de los hidratos.

3.2.3 Temperatura constante

Se corrió la primera prueba para esta condición manteniendo constante la temperatura, variando la presión y dejando libre el volumen con una mezcla de 33% de volumen de agua y 67% de gas metano, con gastos de desplazamiento de pistón de la bomba computarizada de 10 cm³/hr., manteniendo constante la temperatura que permite encontrar el punto de equilibrio de formación de hidratos de metano, se hizo un barrido de presión alrededor de la temperatura seleccionada, efectuando una agitación constante de 400 rpm, dejando libre el volumen en el que al decrementar la presión de manera uniforme se observó la disminución del volumen de manera notable de forma automática, debido a

los efectos que sufre el sistema por los cambios de condiciones por el decremento de presión, el tiempo que duró esta prueba fue aproximadamente de 5 hrs. incluyendo el tiempo de estabilización. Con esta corrida se logró encontrar un punto de equilibrio.

El procedimiento anterior se repitió a diferentes condiciones de temperatura con la finalidad de encontrar los diferentes puntos para elaborar la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano.

En cada una de las corridas se graficó Presión vs Volumen para obtener el punto de formación o disociación de los hidratos.

ETAPA II

En esta etapa se trabajó con gas metano y salmuera binaria con densidad de 1.06 gr/cm³ compuesta de un porcentaje de NaCl, CaCl₂ y agua.

Sistema Gas Metano – Salmuera.

Para la corrida de este sistema se utilizó el procedimiento del tercer caso que resultó ser el más apropiado (por la facilidad para identificar las condiciones de formación de hidratos) que fue cuando el sistema se mantuvo a temperatura constante, variando de manera controlada la presión y permitiendo la variación libre del volumen.

Para estas corridas se utilizó una salmuera con densidad de 1.06 gr/cm³, para la formación de hidratos de metano en el sistema gas metano-salmuera con una mezcla de 33% de volumen de salmuera y 67% de gas metano, con gastos de desplazamiento de pistón de la bomba computarizada de 10 cm³/hr., manteniendo constante la temperatura que permite encontrar el punto de equilibrio de formación de hidratos de metano, se hizo un barrido de presión alrededor de la temperatura seleccionada, efectuando una agitación mecánica constante de 400 rpm, dejando libre el volumen en el que al decrementar la

presión de manera uniforme se observó la disminución del volumen de manera notable de forma automática, debido a los efectos que sufrió el sistema por los cambios de condiciones por el decremento de presión, el tiempo que duraron estas pruebas fue aproximadamente de 5 hrs. incluyendo el tiempo de estabilización. Con estas corridas se logró encontrar los puntos de equilibrio para la elaboración de la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en salmuera.

En cada una de las corridas se graficó Presión vs Volumen para obtener el punto de formación o disociación de los hidratos.

Con el propósito de comparar los valores experimentales de los puntos de formación de los hidratos de metano, obtenidos en cada uno de los casos con los obtenidos a través del artículo publicado por Sanggono y sus colaboradores, se utilizaron la desviación porcentual promedio absoluta (AAD), la desviación porcentual máxima (DMAX) y la desviación porcentual promedio (Bias), términos que son definidos como³⁹,

$$\begin{aligned} \text{AAD} &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{lit}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \\ \text{DMAX} &= \max \left(100 \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{lit}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \\ \text{Bias} &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{lit}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \end{aligned}$$

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados se presentaron en dos etapas, la primera consistió en encontrar un procedimiento para obtener los mejores resultados para encontrar las condiciones de equilibrio de formación de hidratos de metano en sistema gas metano-agua.

Como una segunda etapa se estudiaron las condiciones de formación de hidratos de metano en salmuera ocupando el procedimiento seleccionado en la primera etapa.

4.1 Volumen Constante

De la figura 4.1 a la figura 4.4 se muestran las curvas de calentamiento del sistema y las figuras 4.5 y 4.6 son curvas de enfriamiento del sistema a Volumen constante ($V_{cte.}$), a composición constante en un sistema cerrado, las curvas son las gráficas de Presión vs Temperatura para cada una de las pruebas o corridas, los puntos de formación o disociación de los hidratos fue detectado por el cambio de pendiente en las curvas graficadas, para este caso se nota en algunas gráficas con mas de una pendiente de forma notable, debido a los efectos que sufre el sistema por el aumento o la disminución de agitación ya que esto afecta la velocidad de equilibrio de formación de hidratos de metano, por otra parte al inicio de las pruebas se nota todavía la estabilización del sistema, también si se mueve la potencia de la bomba durante la prueba afecta en la trayectoria de la curva apareciendo un escalonamiento o una interrupción por el cambio, esto se puede observar en la fig. 4.4.

En la tabla 4.1 se resumen valores de temperatura y presión de la formación de hidratos de metano en sistema gas metano – agua pura y la gráfica de estos puntos comparados con los de literatura tomado como referencia se muestra en la figura 4.7, estos puntos fueron obtenidos a través de las figuras 4.1 a la 4.6, comparados con los resultados de literatura, se puede observar claramente que solamente dos puntos que se obtienen de las figuras 4.1 y 4.4 son los que más se aproximan a los resultados esperados, sin embargo como se observa en la fig. 4.1 aparecen dos pendientes y en la fig. 4.4 aparece un escalonamiento debido al incremento de potencia durante la corrida, este procedimiento

tiene una desviación porcentual máxima de 167% en comparación con los resultados de literatura tomada como referencia (artículo publicado por Sanggono y sus colaboradores), por lo tanto no puede ser utilizado para obtener los puntos de formación de hidratos de metano, debido a que la desviación es muy grande.

V cteC(exp): Volumen constante a través de calentamiento del sistema, experimental.

V cteE(exp): Volumen constante a través de enfriamiento del sistema, experimental.

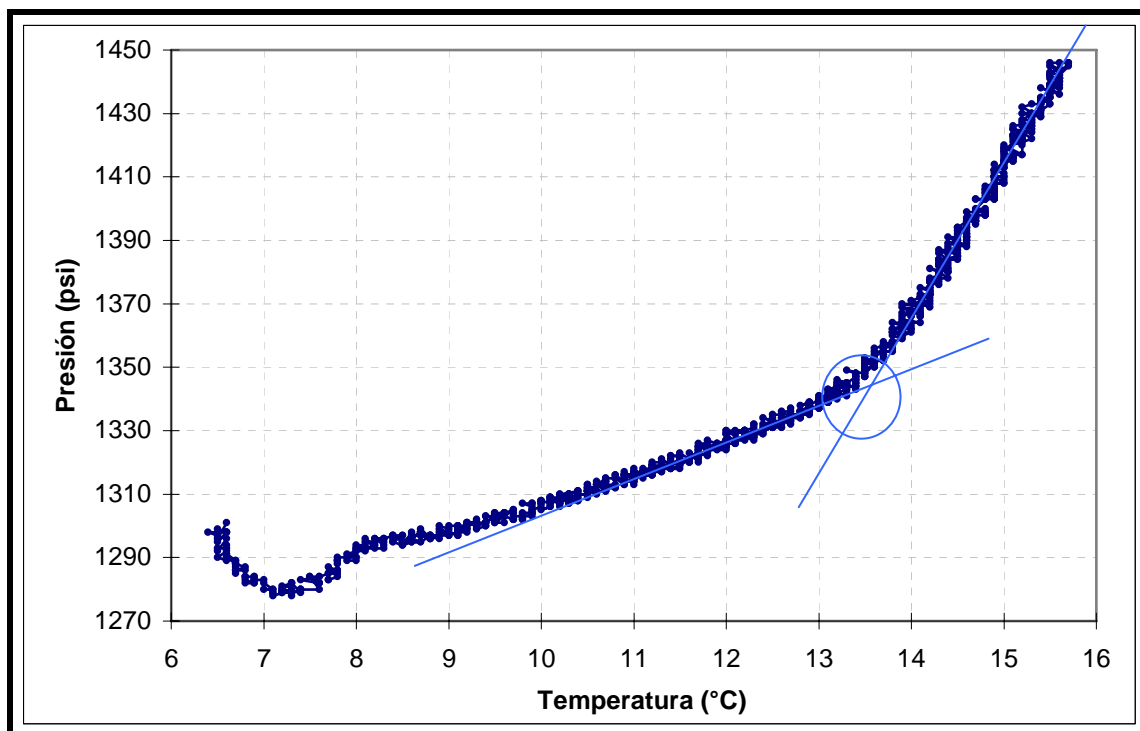


Fig. 4.1 Curva de calentamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 6.5°C a 15.5°C.

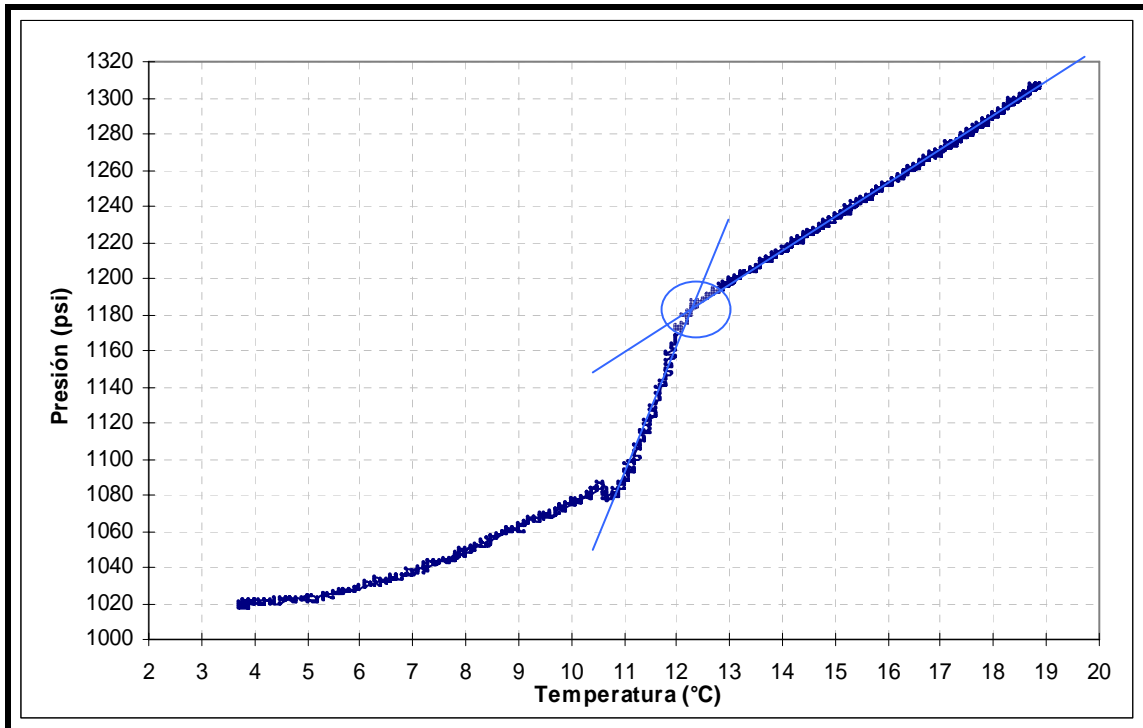


Fig. 4.2 Curva de calentamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 3.5°C a 19°C.

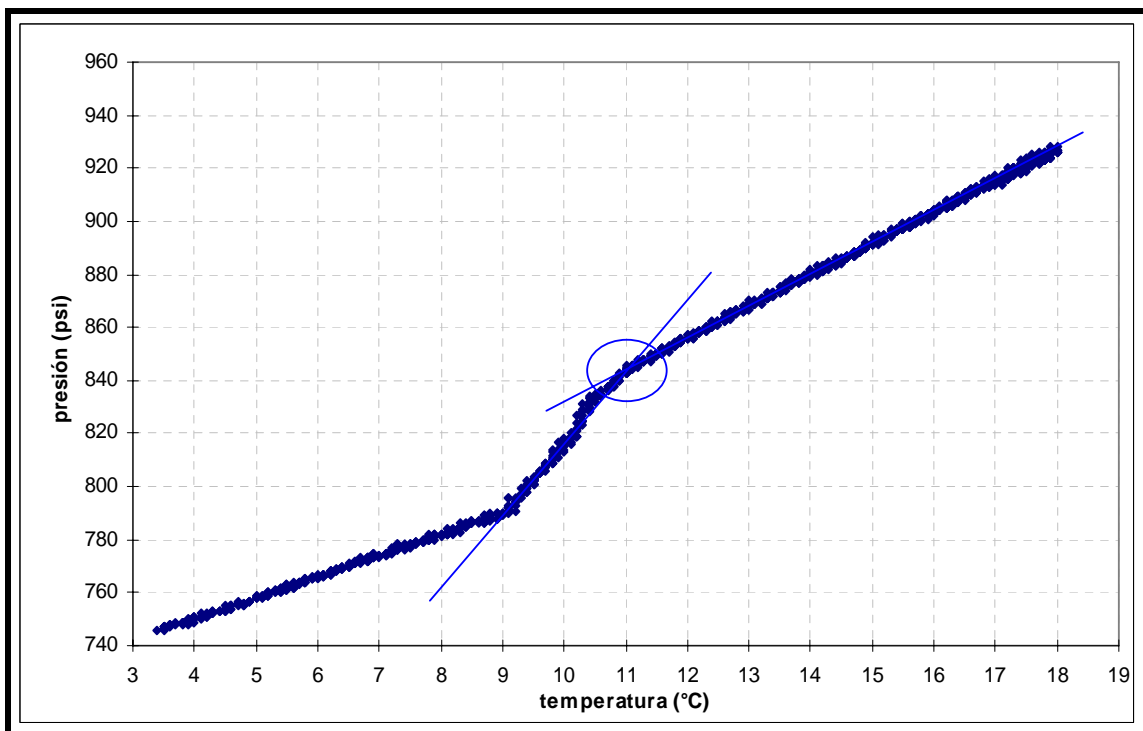


Fig. 4.3 Curva de calentamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 3.5°C a 18°C.

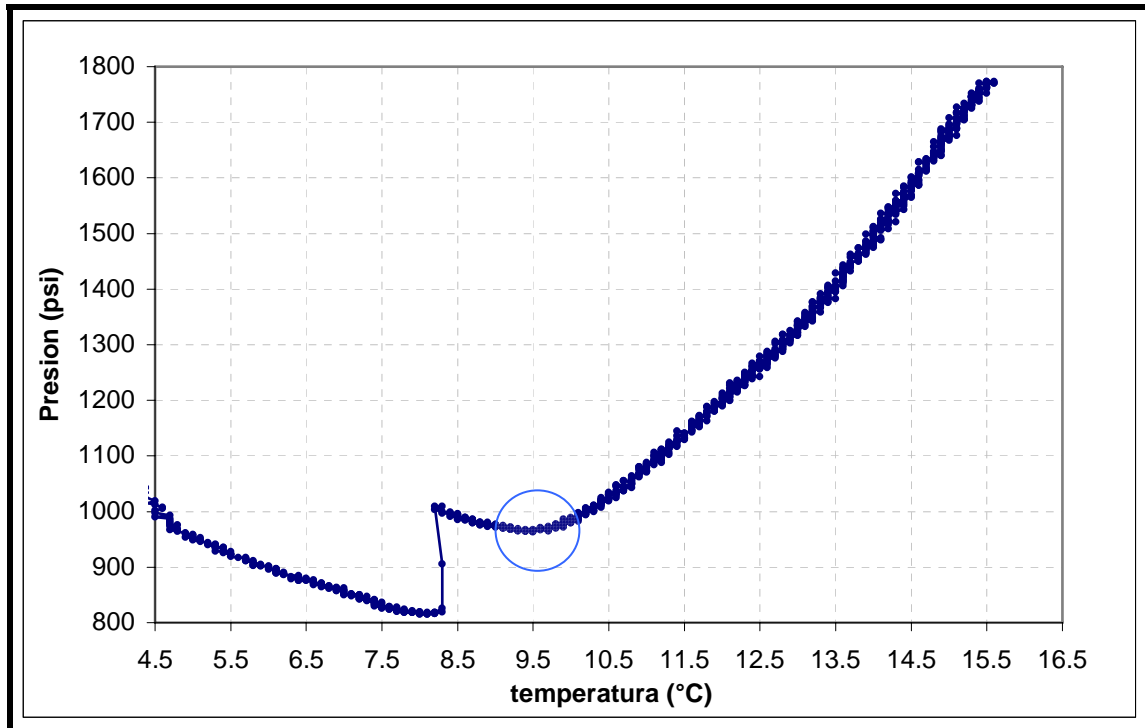


Fig. 4.4 Curva de calentamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 4.5°C a 15.5°C.

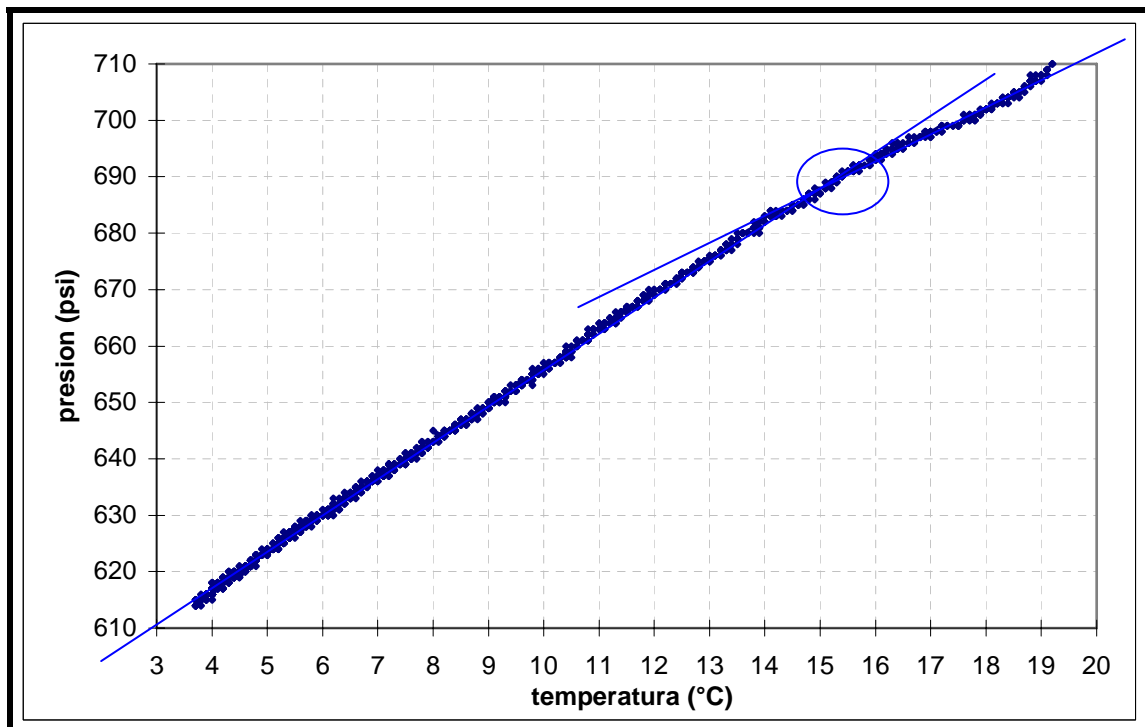


Fig. 4.5 Curva de enfriamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 19°C a 4°C.

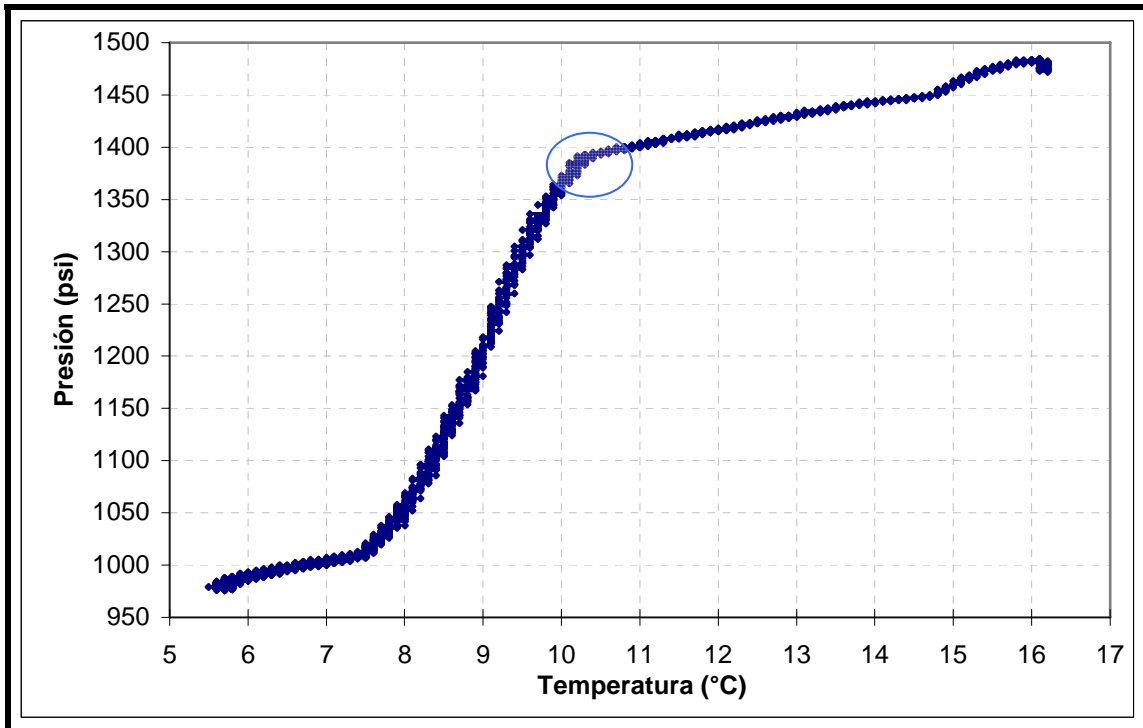


Fig. 4.6 Curva de enfriamiento del sistema a V cte., con un barrido de temperatura de 16.5°C a 5.5°C .

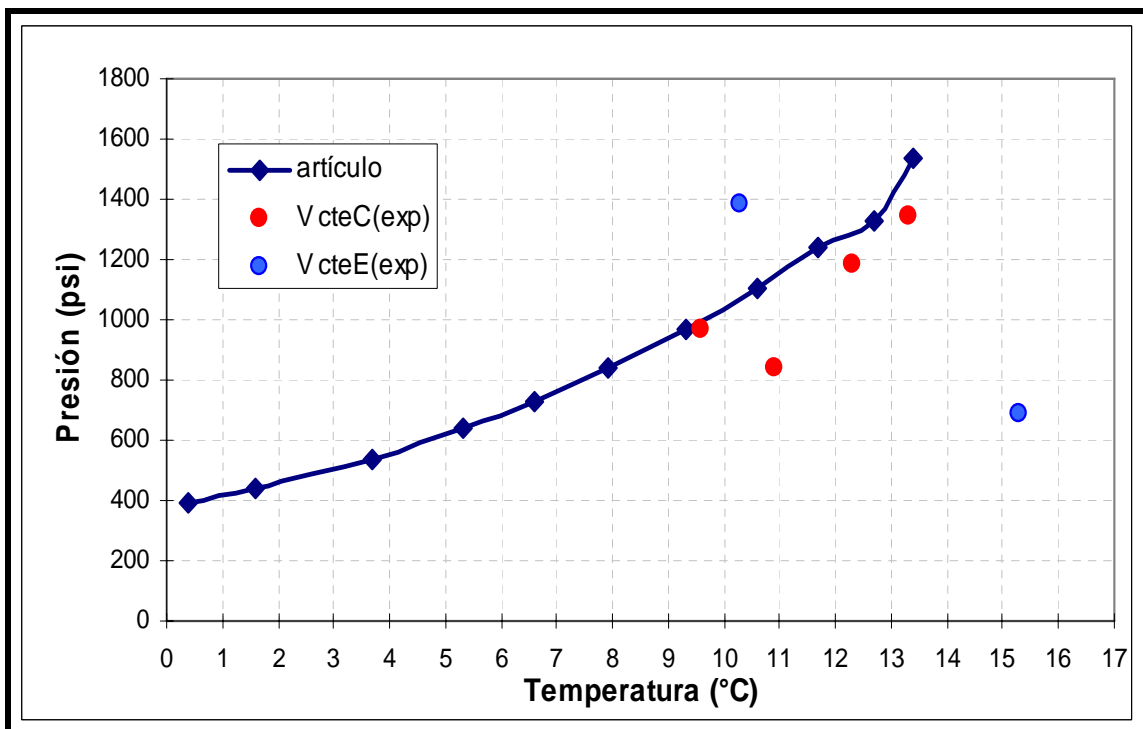


Fig. 4.7 Resultados experimentales a V cte. comparados con los resultados del artículo publicado por Sanggono y sus colaboradores.

Tabla 4.1 Valores experimentales en el experimento realizado a volumen constante.

Condición	P (psi)	T (°C)
Calentamiento	1343	13.3
	1185	12.3
	842	10.9
	969	9.6
Enfriamiento	690	15.3
	1383	10.3

Tabla 4.2 Valores experimentales comparados con valores de literatura y sus desviaciones en el experimento realizado a volumen constante.

T(°C)	P _{exp} (psi)	P _{lit} (psi)	$\frac{ P^{\text{exp}} - P^{\text{lit}} }{P^{\text{exp}}}$	AAD (%)	DMAX (%)	$\frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{lit}}}{P^{\text{exp}}}$	Bias (%)
15.3	690	1847.99	1.678	41.549	167.8247	-1.678	-33.8514
13.3	1343	1478.39	0.101			-0.101	
12.3	1185	1323.09	0.117			-0.117	
10.9	842	1134.83	0.348			-0.348	
10.3	1383	1063.62	0.231			0.231	
9.6	969	987.08	0.019			-0.019	

4.2 Presión Constante

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestra la curva de calentamiento y enfriamiento respectivamente a presión constante ($P_{cte.}$) del sistema a composición constante en un sistema cerrado, las curvas se obtuvieron al graficar Volumen vs Temperatura para cada una de las pruebas, los puntos de formación o disociación de los hidratos fueron detectados por el cambio de pendiente en las curvas graficadas, para este caso en la curva de calentamiento se nota claramente la pendiente, pero al compararla con la curva reportada en la literatura, no se tiene la aproximación esperada, en lo que respecta a la curva de enfriamiento se logra identificar una pendiente, sin embargo el resultado no es significativo ya que se pueden encontrar diferentes pendientes y los resultados de este proceso no se aproximan al valor esperado, debido a los efectos que sufre el sistema por la alta velocidad de agitación y por no mantener constante completamente la presión.

En la tabla 4.3 se resumen valores de temperatura y presión de la formación de hidratos de metano en sistema gas metano – agua y la gráfica de estos puntos comparados con los de literatura tomada como referencia (artículo publicado por Sanggono) se muestra en la figura 4.10, estos puntos fueron obtenidos a través de las figuras 4.8 y 4.9. Comparados con los resultados de literatura, se puede observar claramente que ningún punto corresponde al resultado esperado es por eso que solamente se corrieron dos pruebas. Este procedimiento no puede ser utilizado para obtener los puntos de formación de hidratos de metano por que la desviación porcentual máxima es de 23.85% lo cual comparado con los resultados presentados en la literatura es muy grande; aunque esta desviación es más pequeña comparado con el caso de Volumen constante se descarta como posible para obtener resultados válidos ya que el error todavía es muy representativo.

$P_{cteC(exp)}$: Presión constante a través de calentamiento del sistema, experimental.

$P_{cteE(exp)}$: Presión constante a través de enfriamiento del sistema, experimental.

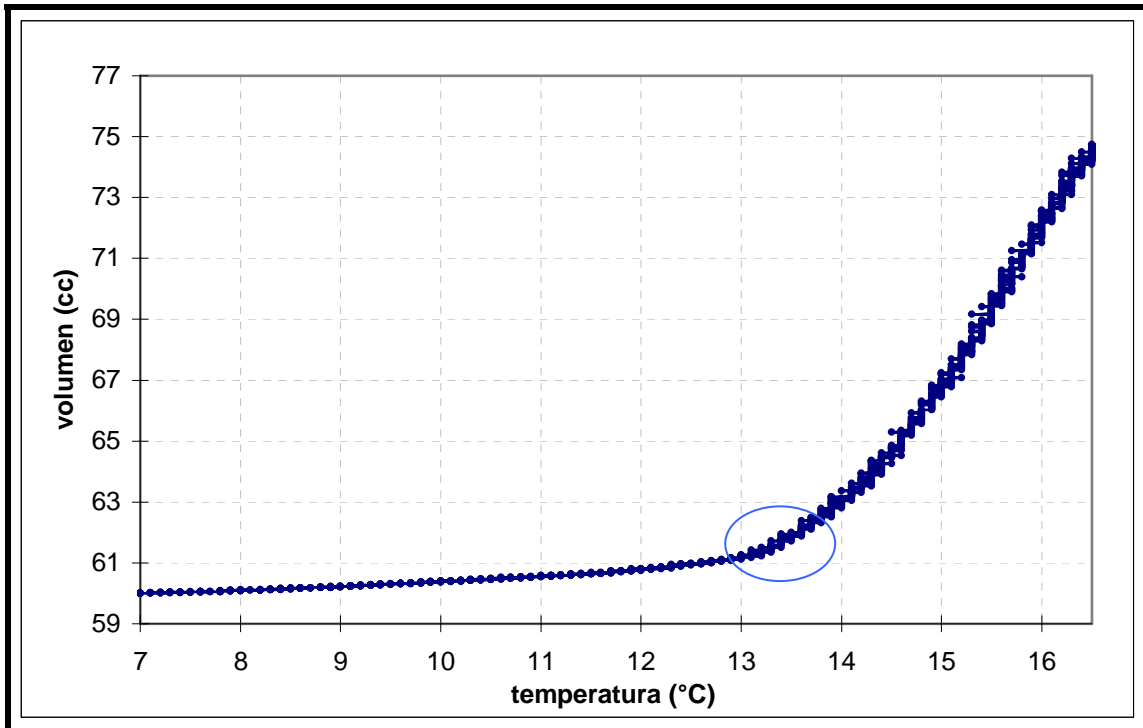


Fig. 4.8 Curva de calentamiento del sistema a P cte.=1308 psi, con un barrido de temperatura de 7°C a 16°C.

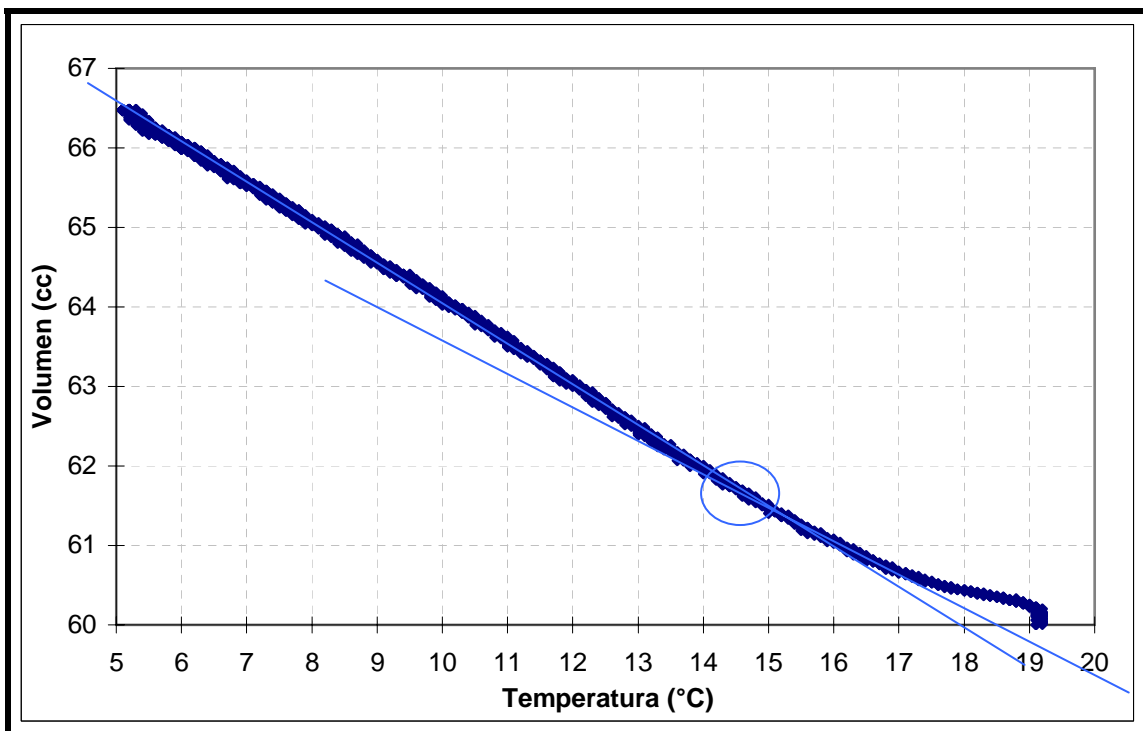


Fig. 4.9 Curva de enfriamiento del sistema a P cte.=1306 psi, con un barrido de temperatura de 19°C a 5°C.

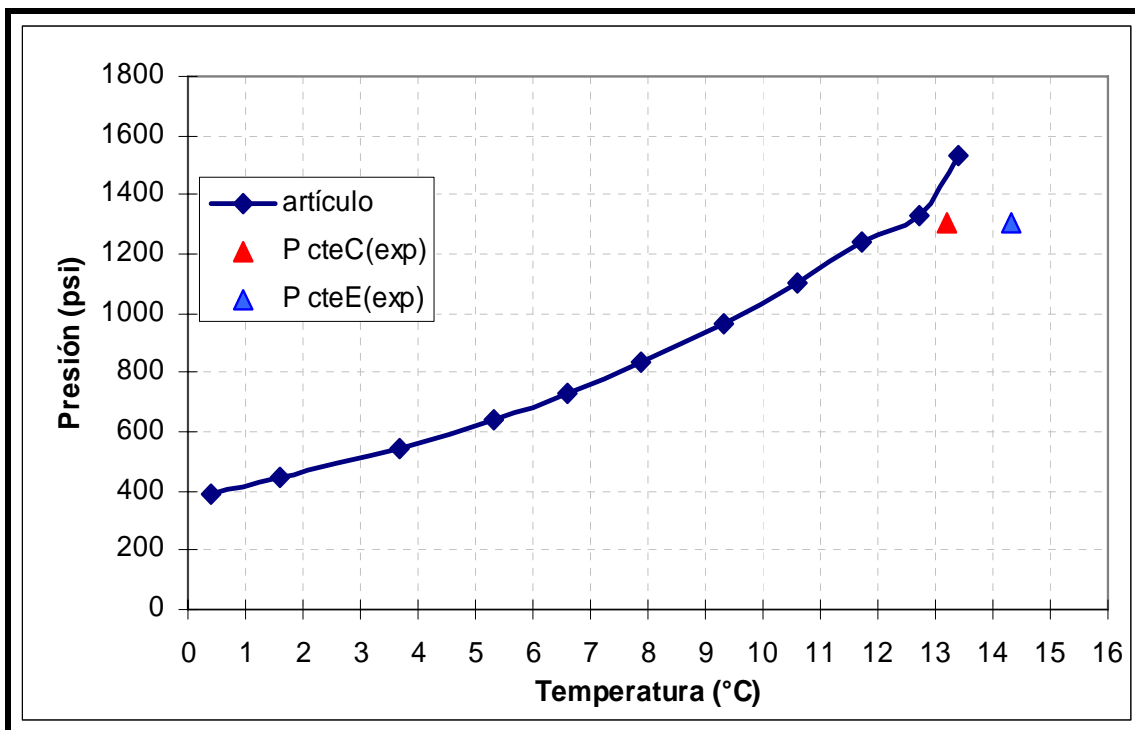


Fig. 4.10 Resultados experimentales a P cte. comparados con los resultados del artículo publicado por Sanggono y sus colaboradores.

Tabla 4.3. Valores experimentales obtenidos en los experimentos realizados a presión constante.

Condición	P (psi)	T (°C)
Calentamiento	1308.63	13.2
Enfriamiento	1306.98	14.3

Tabla 4.4. Valores experimentales comparados con valores de literatura y sus desviaciones en experimento realizado a presión constante.

T (°C)	P _{exp} (psi)	P _{lit} (psi)	$\frac{P^{exp} - P^{lit}}{P^{exp}}$	AAD(%)	DMAX(%)	$\frac{P^{exp} - P^{lit}}{P^{exp}}$	Bias (%)
13.2	1308.63	1445.37699	0.10450	17.15292	23.85620	-0.10450	-17.15292
14.3	1306.98	1618.77579	0.23856			-0.23856	

4.3 Temperatura Constante

De la figura 4.11 a la figura 4.16 se muestran las curvas de calentamiento del sistema a temperatura constante ($T_{cte.}$), a composición constante en un sistema cerrado, con agitación controlada, las curvas son las gráficas de Presión vs Volumen para cada una de las corridas de las pruebas, los puntos de formación o disociación de los hidratos fue detectado por el cambio de pendiente en las curvas graficadas, en cada una de las curvas se observa claramente un cambio de pendiente, al inicio de las corridas no se nota ningún cambio drástico debido a que se logra estabilizar completamente el sistema dejando la temperatura y la presión constante. También se puede ver en cada una de las figuras que los intervalos de variación de presión solamente son de hasta 300psi máxima. Por lo tanto esto facilita mucho más el trabajo ya que las pruebas se corren en menor tiempo.

En la tabla 4.5 se resumen los valores de temperatura y presión de la formación de hidratos de metano en sistema gas metano – agua pura y la gráfica de estos puntos comparados con los resultados de literatura tomada como referencia se muestra en la figura 4.17, estos puntos fueron obtenidos a través de las figuras 4.11 a la 4.16. Los resultados experimentales comparados con los resultados de literatura, se puede observar que todos los puntos son casi iguales excepto el punto que se obtiene de la figura 4.11, aunque esto no afecta mucho ya que haciendo el cálculo de la desviación porcentual máxima de los resultados experimentales comparado con los valores presentados en la literatura tomada de referencia se obtiene que es de 6.14% que es muy aceptable tomando en cuenta que se cometen otros errores al momento de realizar las pruebas así para la primera prueba que es donde tenemos mayor desviación posiblemente faltó estabilizar el sistema. Este procedimiento es el mejor debido a los resultados que se obtienen y el tiempo en que se lleva a cabo las corridas, así como la facilidad con que se identifica los puntos en las curvas por tener solamente un cambio de pendiente.

En figura 4.18 se muestra la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en el sistema gas metano – agua, obtenida experimentalmente con el procedimiento de temperatura constante, variando la presión, en intervalos de temperatura de 4 a 12 °C.

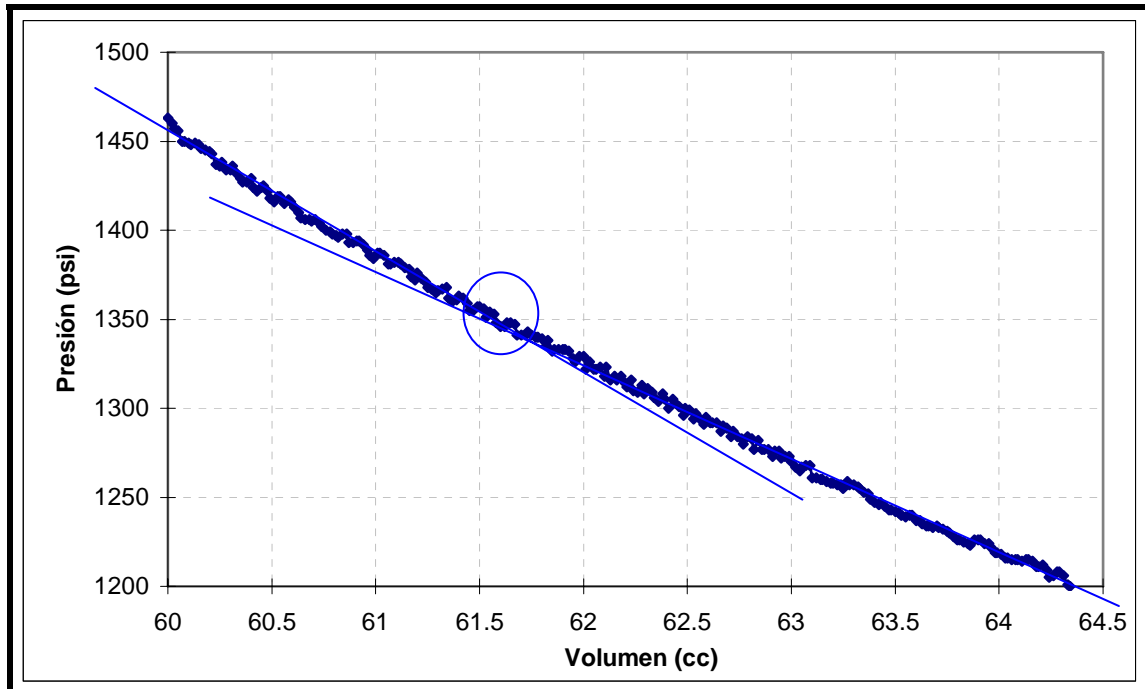


Fig. 4.11 Curva de despresurización del sistema a $T_{cte.}=11.9^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 1460 psi a 1200 psi.

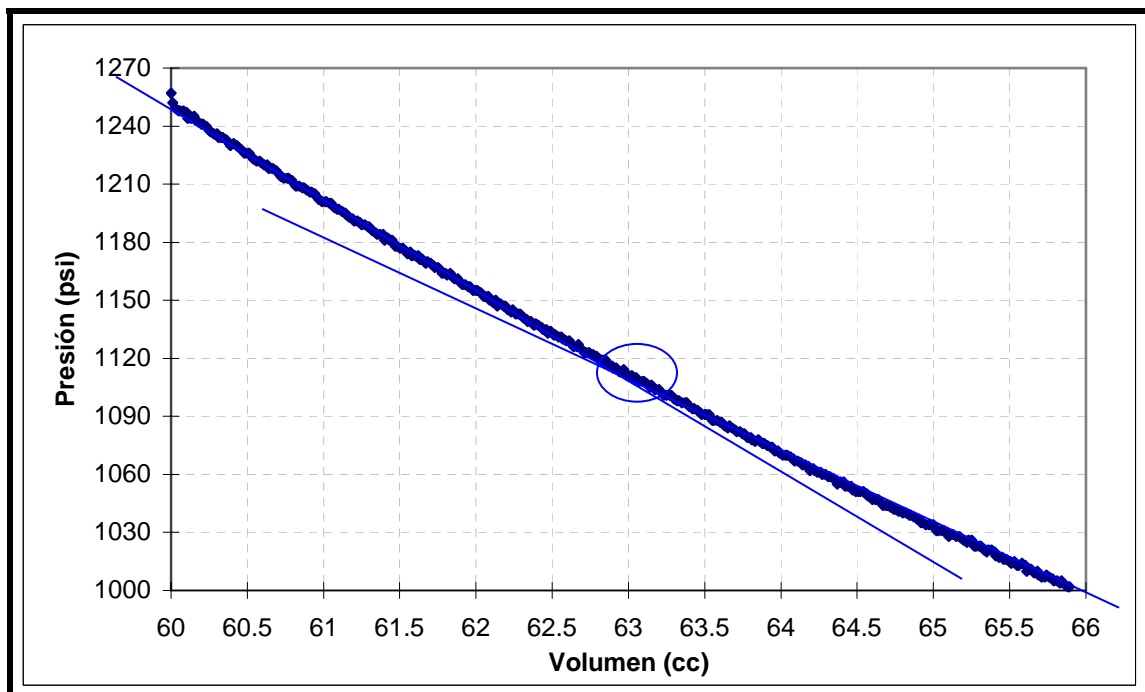


Fig. 4.12 Curva de despresurización del sistema a $T_{cte.}=10.4^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 1260 psi a 1000 psi.

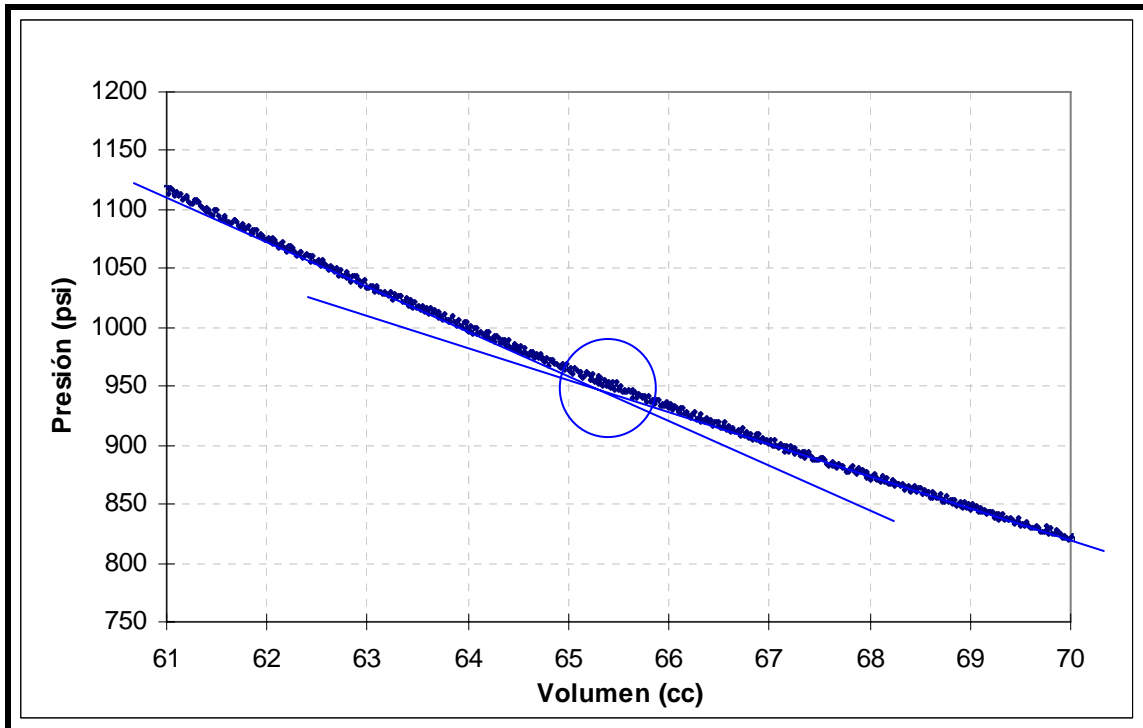


Fig. 4.13 Curva de despresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 9^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 1130 psi a 810 psi.

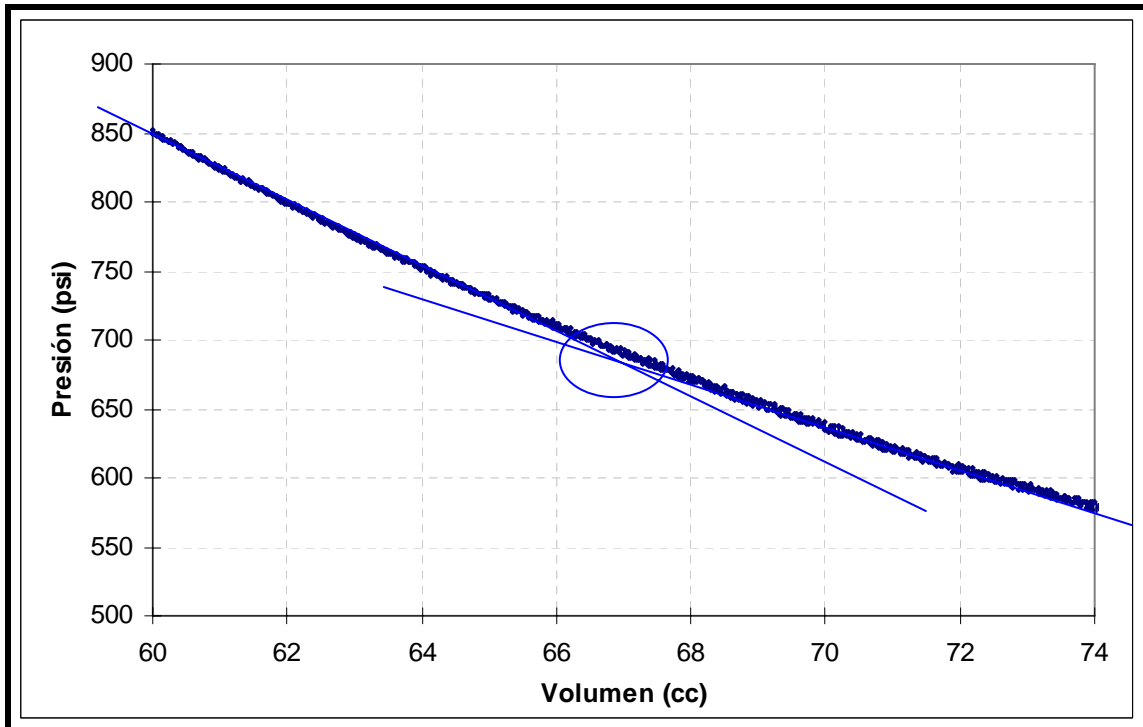


Fig. 4.14 Curva de despresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 6^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 850 psi a 570 psi.

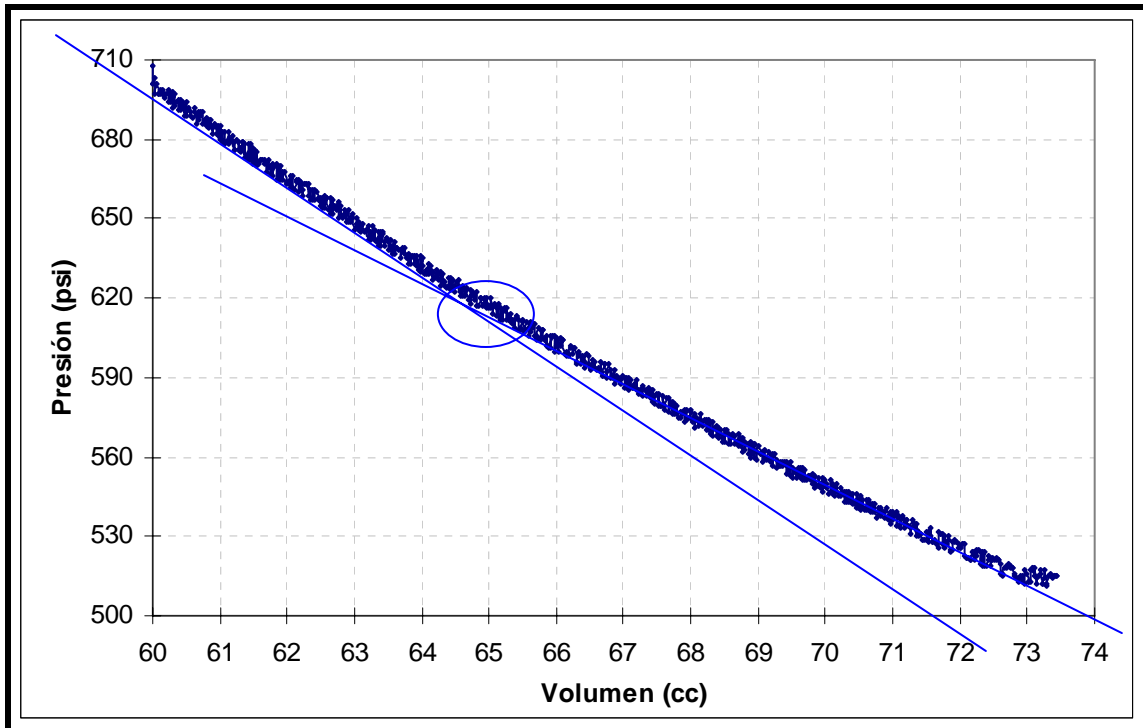


Fig. 4.15 Curva de depresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 5.1^\circ\text{C}$, con variación de presión de 710 psi a 510 psi.

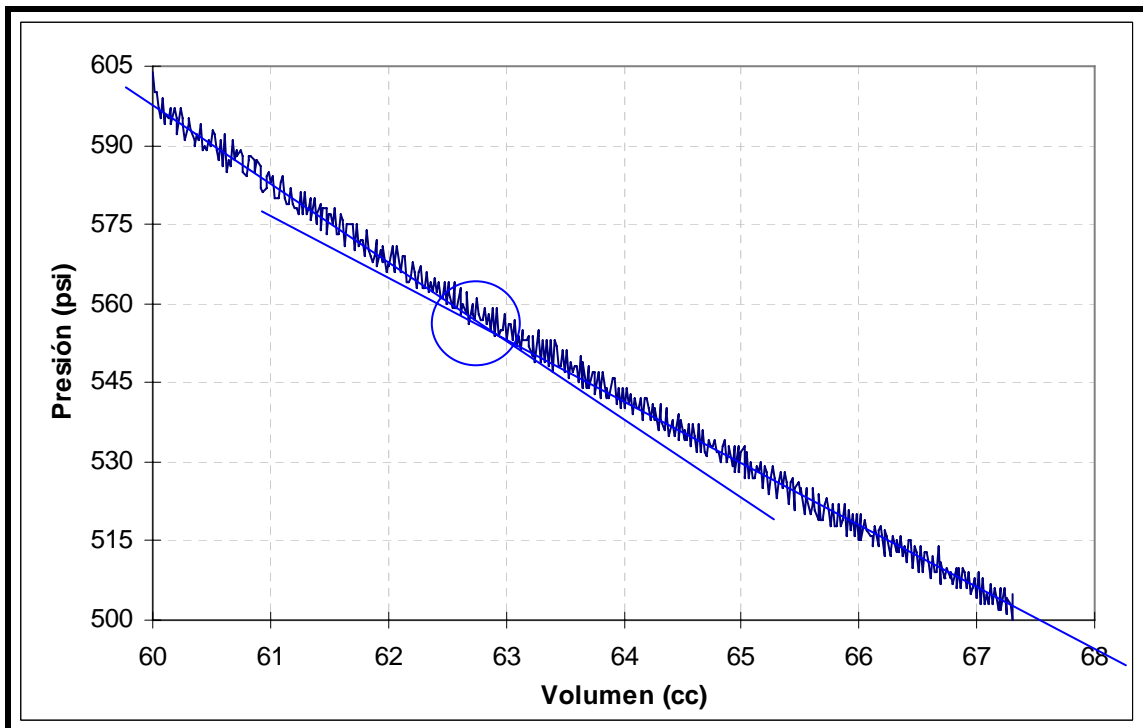


Fig. 4.16 Curva de depresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 4^\circ\text{C}$, con variación de presión de 600 psi a 500 psi.

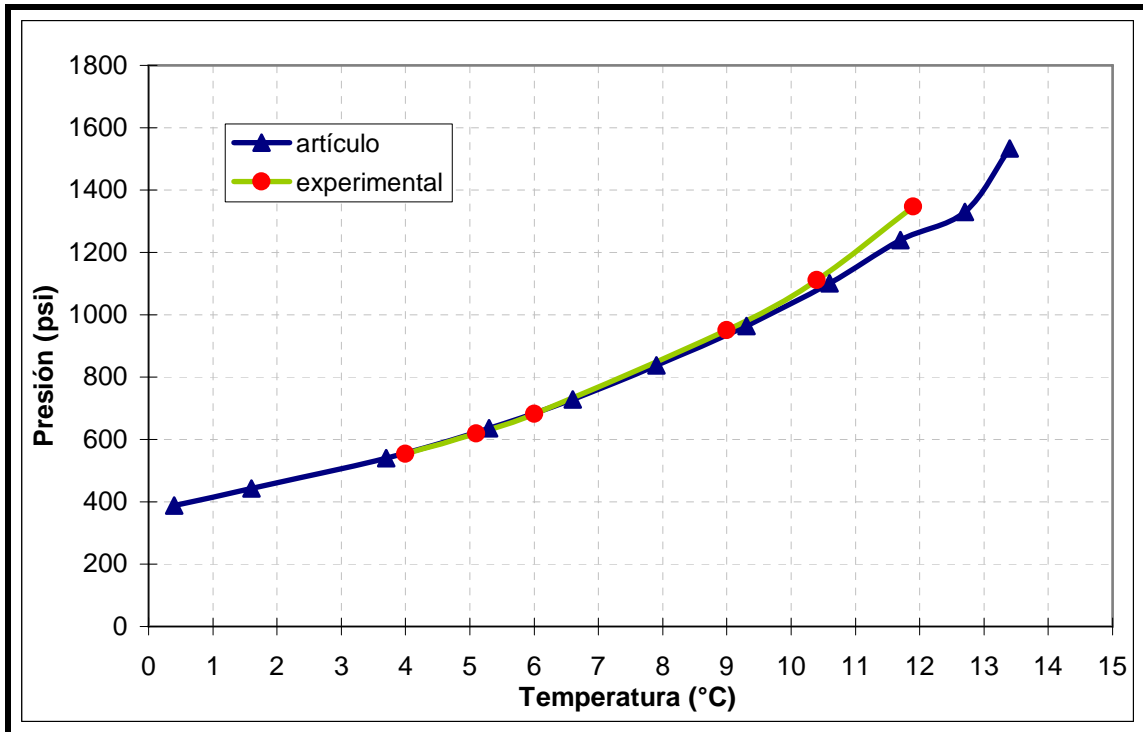


Fig. 4.17 Resultados experimentales a T cte. comparados con los resultados del artículo publicado por Sanggono y sus colaboradores.

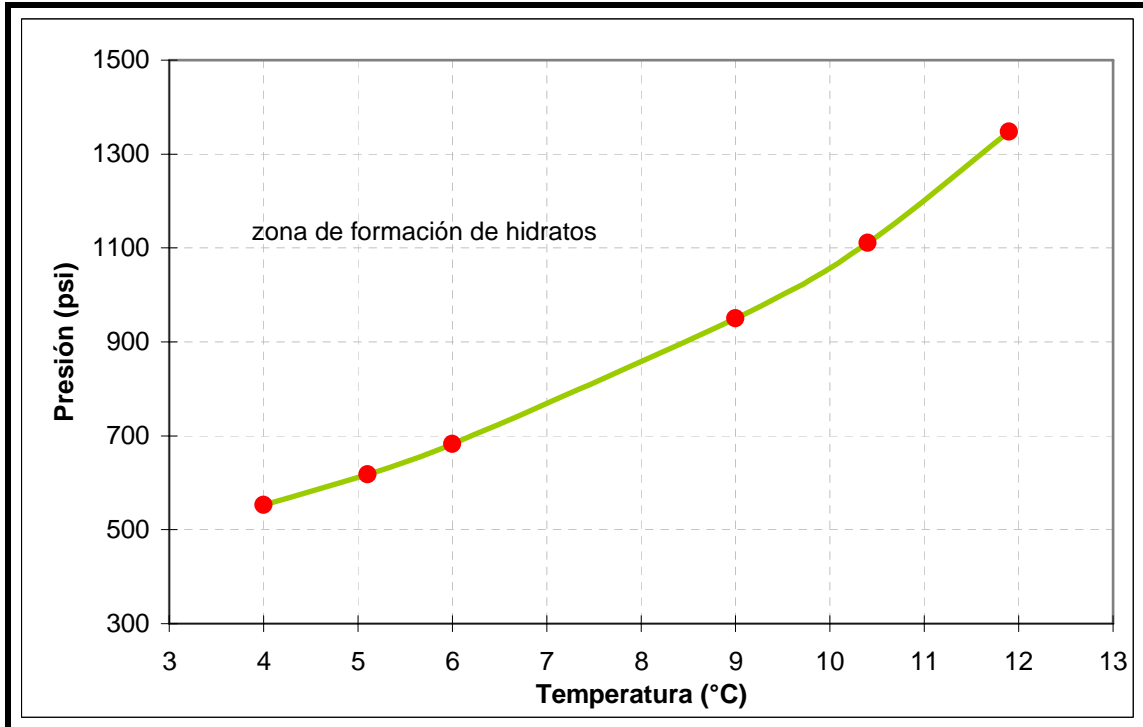


Fig. 4.18 Curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en sistema gas metano - agua.

Tabla 4.5. Valores experimentales obtenidos en el experimento realizado a temperatura constante.

Condición	P (psi)	T (°C)
Despresurización	1347	11.9
	1111	10.4
	950	9
	682	6
	618	5.1
	558	4

Tabla 4.6. Valores experimentales comparados con valores de literatura y sus desviaciones en el experimento realizado a temperatura constante.

T (°C)	P _{exp} (psi)	P _{lit} (psi)	$\frac{ p^{exp} - p^{lit} }{p^{exp}}$	AAD (%)	DMAX (%)	$\frac{p^{exp} - p^{lit}}{p^{exp}}$	Bias (%)
11.9	1347	1264.23877	0.06144	2.14065	6.14411	0.06144	1.16827
10.4	1111	1083.25477	0.02497			0.02497	
9	950	937.78945	0.01285			0.01285	
6	682	688.50698	0.00954			-0.00954	
5.1	618	627.55132	0.01546			-0.01546	
4	558	560.32976	0.00418			-0.00418	

ETAPA II

Con el objetivo de estudiar las condiciones de formación de hidratos de metano en salmueras se ocupa el procedimiento seleccionado en la primera etapa con los sistemas gas metano-agua; que consiste en mantener la temperatura constante y haciendo una depresurización se obtienen los puntos de equilibrio de formación de hidratos de metano, para esta etapa se emplean los sistemas Gas Metano-Salmuera, para obtener su curva de equilibrio de formación de hidratos de metano.

A continuación se muestran las figuras de la 4.19 a la 4.23 en las que se muestran los puntos de formación de hidratos de metano.

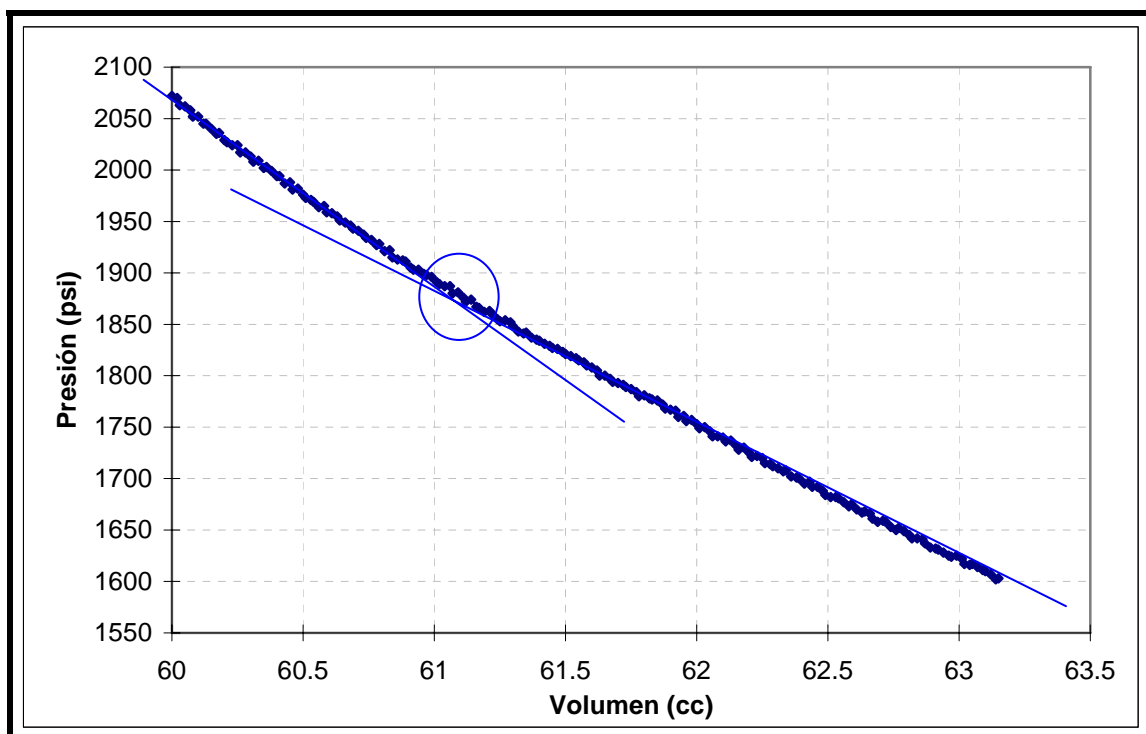
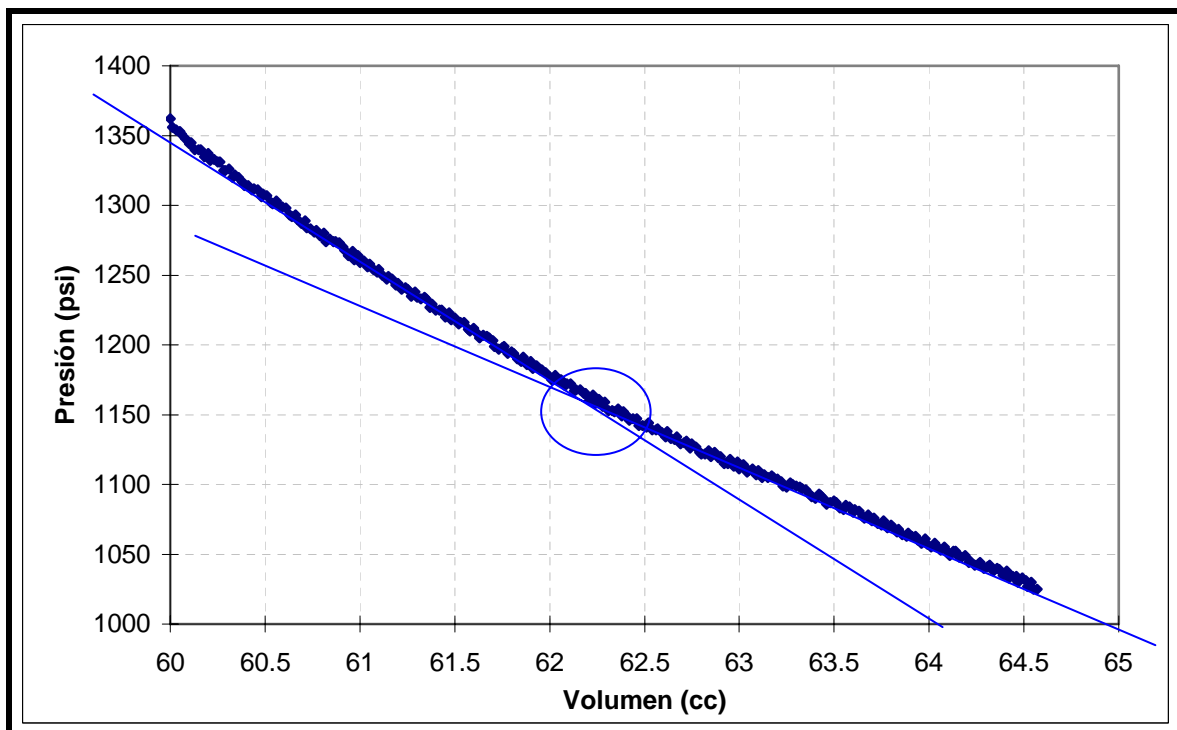
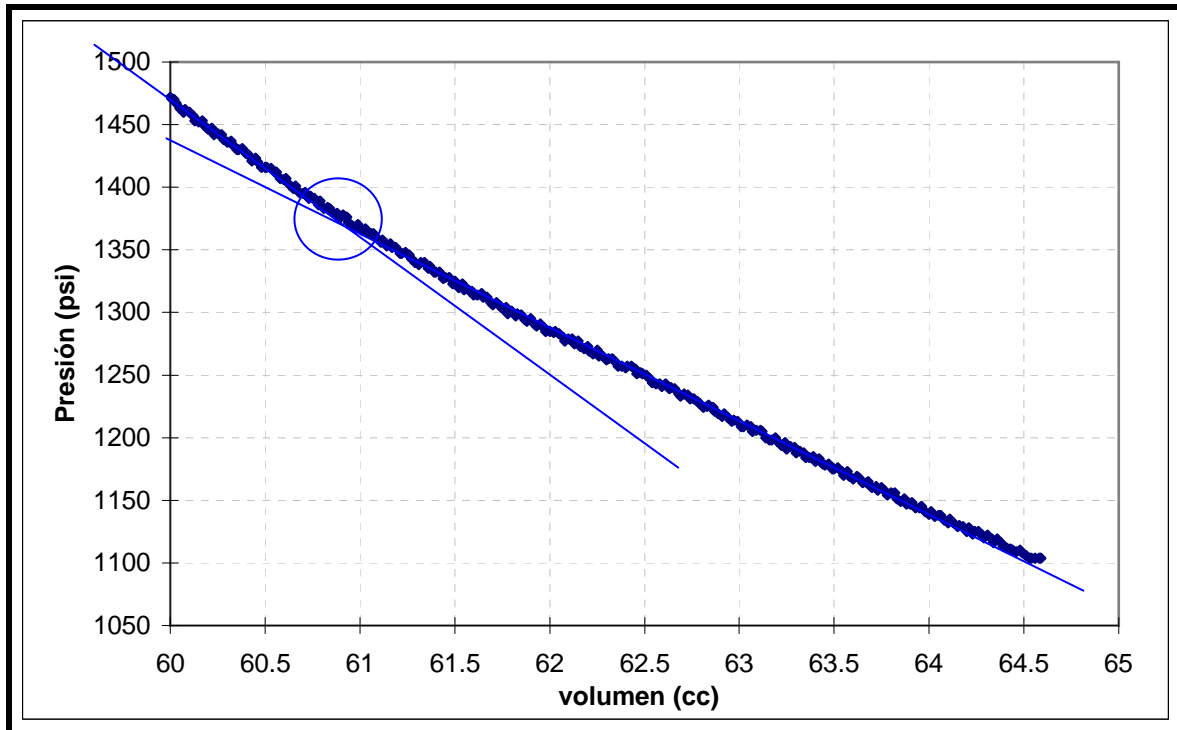


Fig. 4.19 Curva de depresurización del sistema a $T \text{ cte.}=11.7^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 2070 psi a 1600 psi.



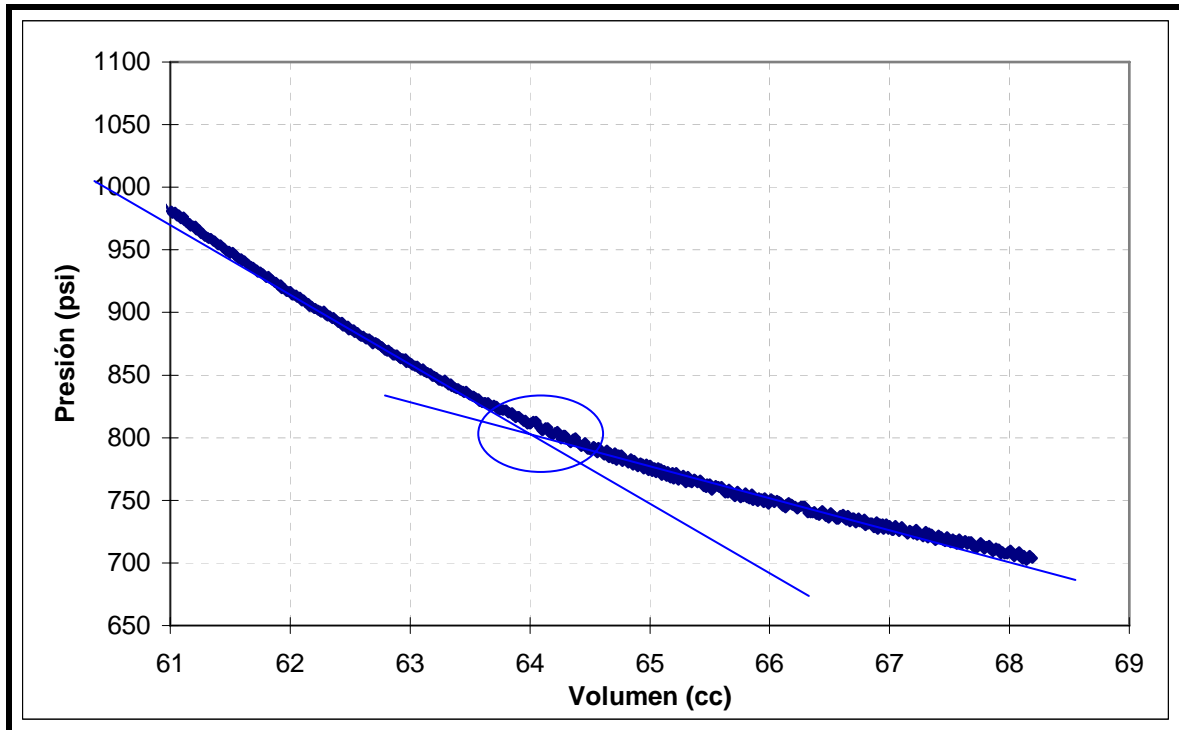


Fig. 4.22 Curva de despresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 3.9^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 990 psi a 700 psi.

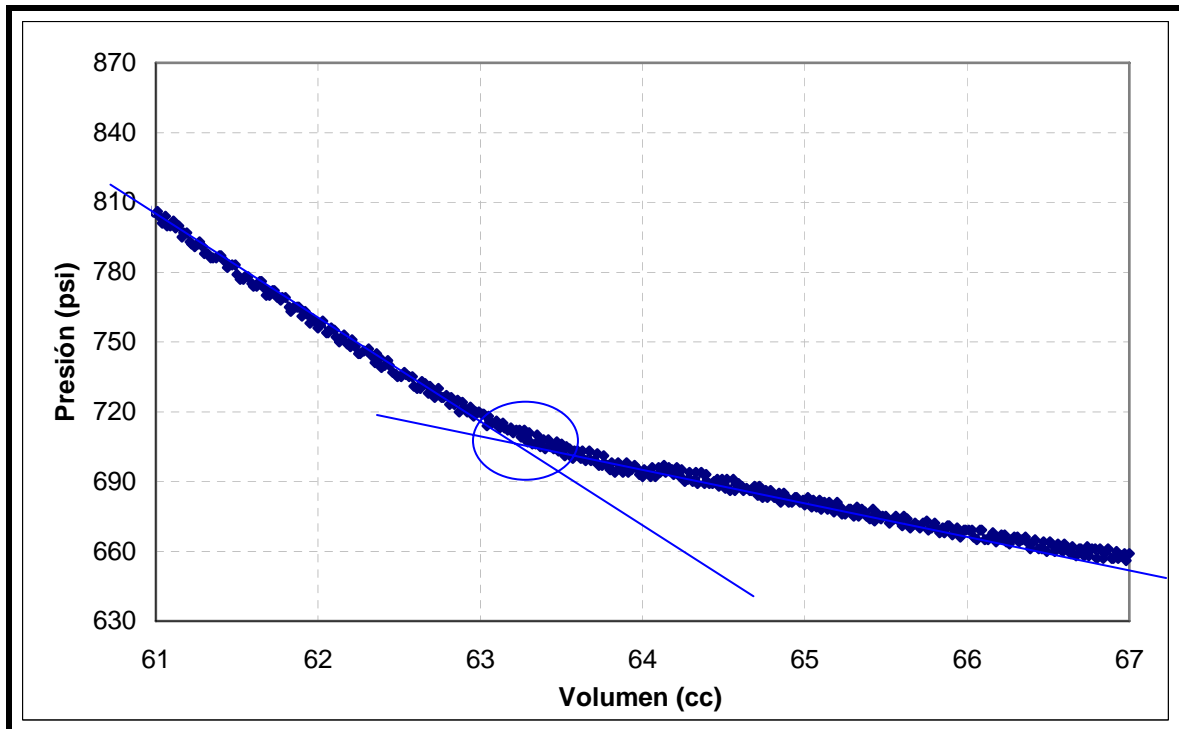


Fig. 4.23 Curva de despresurización del sistema a $T \text{ cte.} = 2.8^{\circ}\text{C}$, con variación de presión de 870 psi a 660 psi.

En la figura 4.24 se muestra la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en el sistema gas metano-salmuera.

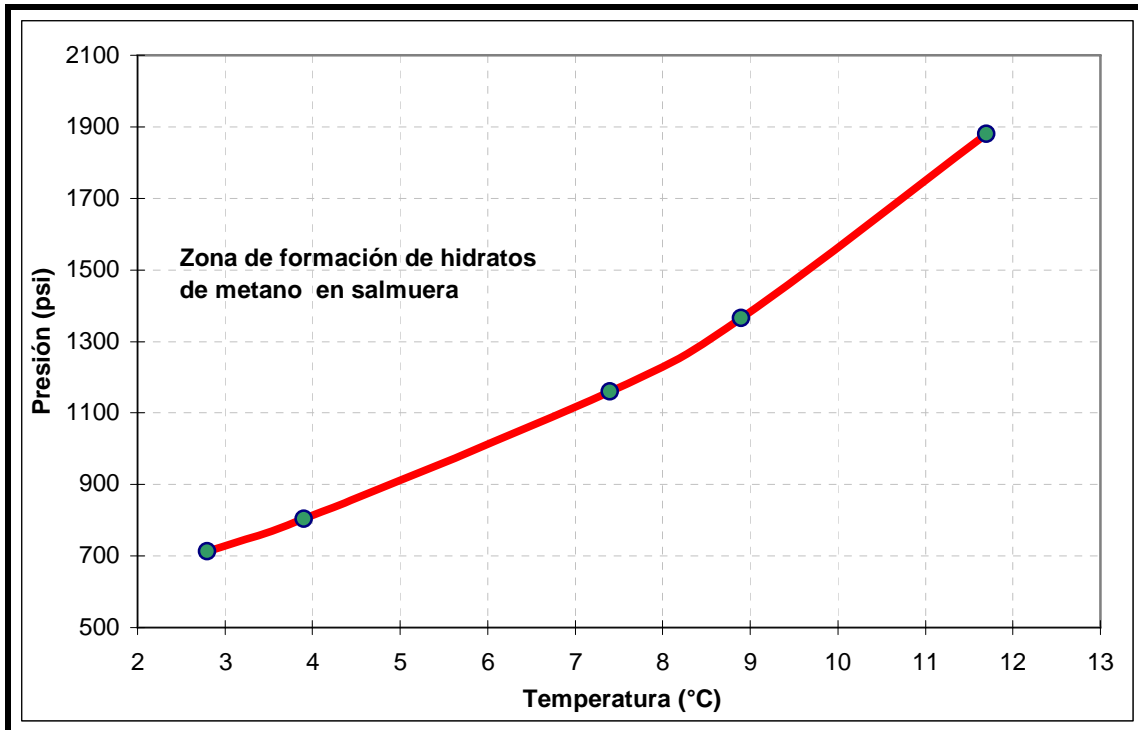


Fig. 4.24 Curva de equilibrio de formación de hidratos de metano en sistema gas metano - Salmuera.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas que son gas metano-agua y gas metano-salmuera.

Tabla 4.7. Resultados experimentales de formación de hidratos en los sistemas: agua+metano y salmuera+metano.

Sistema Gas metano-agua pura		Sistema Gas metano - Salmuera	
P (psi)	T (°C)	P (psi)	T (°C)
1347	11.9	1880	11.7
1111	10.4	1365	8.9
950	9	1159	7.4
682	6	804	3.9
618	5.1	712	2.8
558	4		

Los datos que se muestran en la tabla anterior se grafican en la siguiente figura.

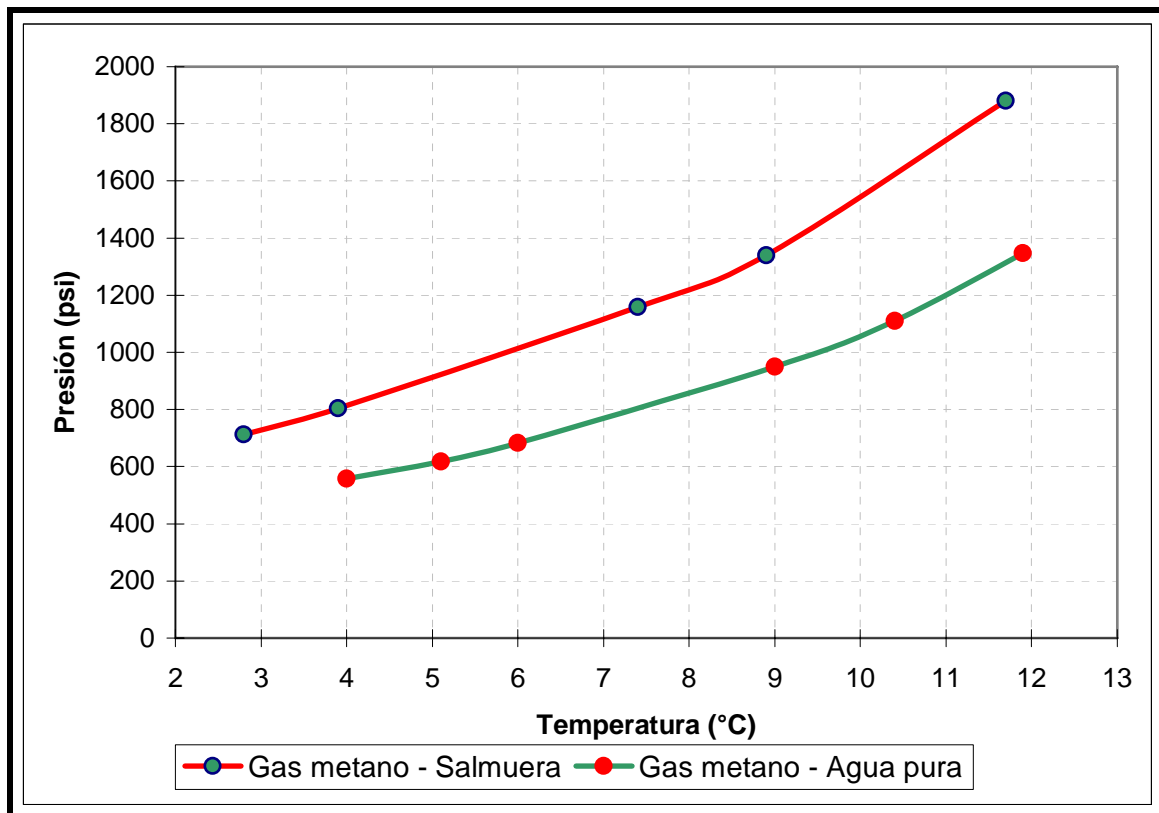
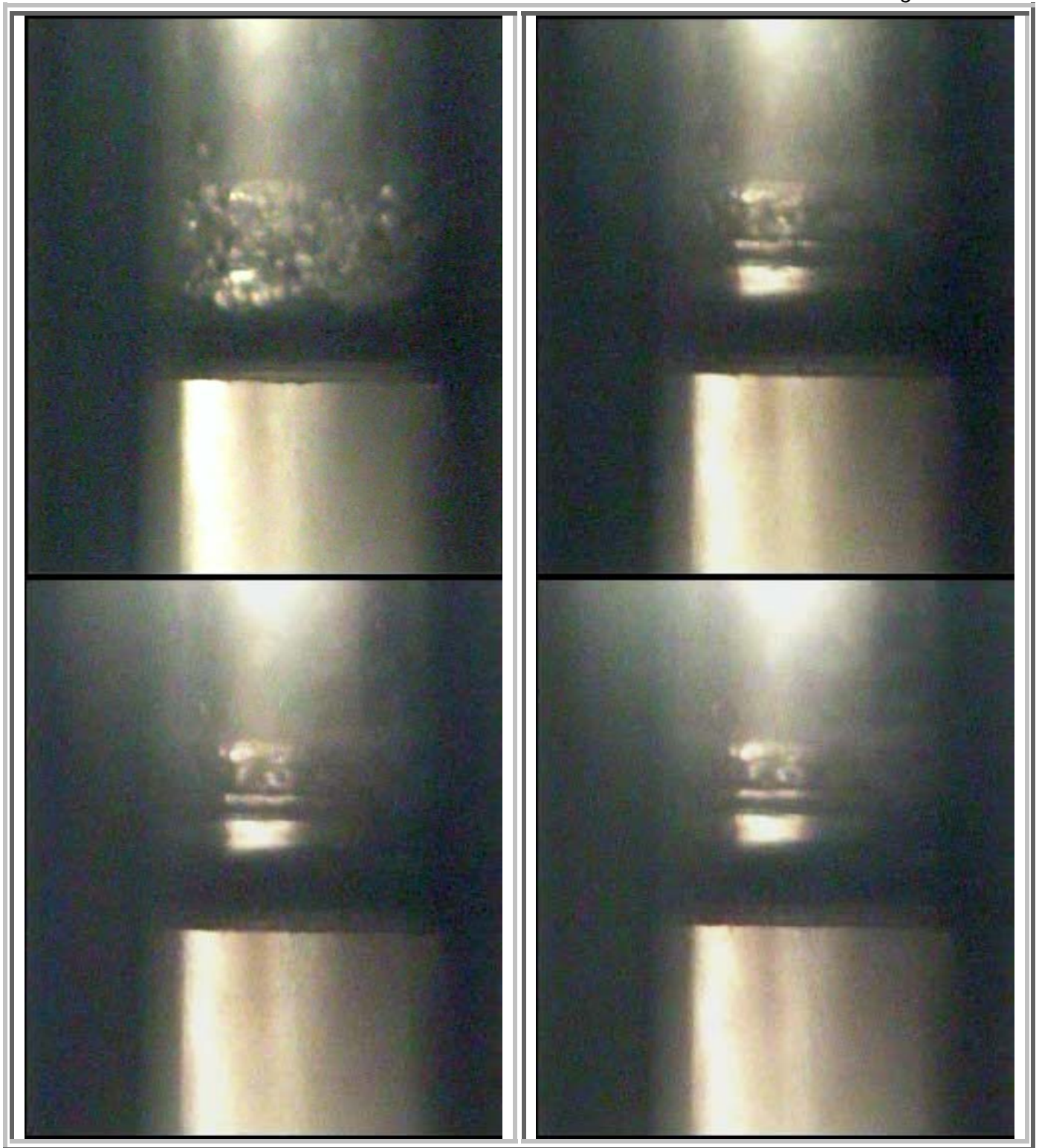


Fig. 4.25 Curvas de equilibrio de formación de hidratos de metano en agua y en salmuera.

Tabla 4.8. Evolución de la interfase durante la disociación de hidratos de metano sin agitación.



Disociación de hidratos de metano



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones:

1. El mejor procedimiento experimental para obtener la curva de equilibrio de formación de hidratos de metano, consistió en mantener la temperatura constante del sistema, variando la presión y permitiendo la variación libre del volumen con agitación mecánica controlada.
2. Los hidratos de gas se formaron en la interface entre el gas metano y agua/salmuera bajo condiciones de presión alta y temperatura baja.
3. La salmuera en la fase continua en un fluido de perforación base agua no previene la formación de hidratos de metano, pero la inhibe disminuyendo la temperatura de formación de los hidratos de gas sobre los intervalos de temperatura estudiada (3°C a 12 °C).
4. Los fluidos de perforación base agua preparados con salmuera, reducen el riesgo de la formación de hidratos de metano, pero cuando se trabaja en regiones de formación potencial de hidratos de gas, deben ser probados para condiciones de formación de hidratos.
5. La agitación mecánica controlada favorece las condiciones de equilibrio de la formación de hidratos de metano, debido a que facilita el contacto de interface entre el gas metano y el agua/ salmuera.
6. La reproducibilidad del estudio de formación de los hidratos de metano en agua y en salmuera, así como la elaboración de las curvas de equilibrio de formación de hidratos de metano empleando como fase continua el agua, resultó exitosa, con el procedimiento seleccionado (temperatura constante del sistema con despresurización).

Recomendaciones:

1. Para los trabajos posteriores relacionados con el estudio experimental sobre la formación de hidratos de metano, se recomienda seguir el procedimiento seleccionado que consistió en mantener la temperatura constante, variando la presión y permitiendo la variación libre del volumen, además al inicio de cada prueba dejar estabilizar la temperatura y la presión el mayor tiempo posible hasta que estén completamente constantes.
2. Es conveniente encontrar más puntos de formación o disociación de hidratos de metano para elaborar la curva de equilibrio de formación de hidratos con mejor apreciación.
3. También se recomienda variar la concentración de la salmuera y emplear fluidos de campo para estudiar su comportamiento y contar con una metodología para la evaluación de formación de hidratos de metano a condiciones de operación en aguas profundas.

NOMENCLATURA

Å	Amstrong, representación del tamaño de las moléculas de hidratos.	$1\text{Å}=1\times 10^{-10}\text{m}$.
BOP	(Blowout Preventer) Preventor de reventones.	
CaBr ₂	Bromuro de calcio.	
CsCOOH	Formiato de Cesio.	
FCTA	Primer Cristal que Aparece durante la cristalización de las salmueras.	
HSE	Salud, Seguridad y Medio Ambiente.	
HEC	Hidroxietilcelulosa, aditivo viscosificante	
KCOOH	Formiato de Potasio.	
LCTD	Último Cristal que se disuelve durante la cristalización de las salmueras.	
MM _{pc}	Millones de pies cúbicos.	
NaCOOH	Formiato de Sodio.	
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio	
NTU	Unidad de Turbidez Nefelométrica, unidad de medición de la Turbidez.	
OBMs	Fluidos de Control Base Aceite.	
P exp	Presión experimental.	
Q ₁ Q ₂	Puntos de referencia.	
SBMs	Fluidos de Control Base Sintético.	
TCT	Temperatura Absoluta de Cristalización.	
T _{pc}	Trillones de pies cúbicos.	
WBMs	Fluidos de control Base Agua.	
ZnBr ₂	Bromuro de cinc.	

BIBLIOGRAFÍA:

1. Sloan ED Jr: Clathrate Hydrates of Natural Gas, 2da ed. Nueva York, EUA. Marcel Dekker, Inc., 1998.
2. Bagirov E y Lerche I: "Hydrates Represent Gas Source, Drilling Hazard, "Oil & Gas Journal 95, no. 48 (Diciembre 1, 1997): 99-101,104.
3. Krajick K: "The Crystal Fuel," Natural History 106, no.4 (Mayo de 1997): 26-31.
4. http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish00/aut00/p42_57.pdf
5. <http://www.hydrates.ucv.cl/page12.html>
6. Collett TS y Kuuskraa VA: "Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources," Oil & Gas Journal 96, no. 19 (Mayo 11, 1998): 90-95.
7. "Hidratos de gas natural, predicción e inhibición", Tesis para obtener el título de Ingeniero Petrolero, Jaramillo González Penélope.
8. <http://sts.gsc.nrcan.gc.ca/page1/hydrat/hydrates.html>.
9. Gruy, H.J., H.J. Gruy and Associate Inc., National Gas Hydrates and The Mystery of the Bermuda Triangle. Hart's Petroleum Engineer International. March 1998.
10. http://tierra.rediris.es/TASYO/gases_hidratados.htm#Los%20gases%20hidratados%20en%20los%20fondos%20marinos:%20una.

11. "Modelo matemático para predecir condiciones de formación de hidratos de gas natural". Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Petrolera, Ing. Jesús Rubio Coronel.
12. The top 10 Mud-related Concerns in deepwater Drilling Operations, M, Zamora, SPE; P.N. Broussard and M.P. Stephens, SPE, M-I L. L. C. SPE 59019 .
13. Alves Santos José B. "Os Hidratos a Industria o Gas Natural". PETROBRÁS, Río de Janeiro. 10(2): 213-265. Abr/Jun 1967.
14. McCain, W.D.: The Properties of Petroleum. Pennwell, 1990.
15. Barker, J. W., and Gomez, R.K.: "Formation of Hydrates during Deepwater Drilling Operations." SPE/IADC 16130, 1987.
16. Van der Waals, J. H. And Platteeuw, J. C., 1959. "Clathrate solutions", Advances in chemical physics, Vol. 2. Edited by I, Prigogine, Interscience Publ., a Division of John Wiley & Sons, New York, 1-57.
17. Gas Reservoir Engineering, Jhon Lee and Robert A. Wattenbarger. Richardson, TX 1996.
18. FORMATION RATE OF NATURAL GAS HYDRATE, Reactor Experiments and Models. Marit Mork, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doktor Ingeniør of the Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, July 2002.
19. Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers, Jhon Carroll.
20. Mechanis of gas hydrate formation and inhibition ". C. A. Koh, R.E. westacott, W. Zhang, K. Hirachand, J.L. Creek, A.K. Soper, Department of chemistry, King's

College London , Strand , London WC2R2LS, UK, Chevron Petroleum Tecnology , Houston, TX77082, USA.

21. Sloan, E. D., Jr.: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, (1990) 12.
22. Hydrate Inhibition Design for Deepwater Completions, Janardhan Davalath, Exxon Production Research Co., and J.W. Barker, Exxon Co. Intl. SPE 26532.
23. Industrial Perspective on Natural Gas Hydrates, V. Lachet and E. Béhar, Paper presented at the third International Conference on Gas Hydrates (Salt Lake City, Utah, USA, July 18-22,1999).
24. Barker, J. W., and Gomez, R.K.: "Formation of hydrates During deepwater Drilling Operations," SPE, Exxon Co. U.S.A.
25. Felling, M.M. and Morris, C. W.: "Characterization of In-Situ Fluid Responses Using Optical Fluid Analysis," SPE 38649. SPE annual Technical Conference, San Antonio, Texas, 5-8 Oct 1997.
26. Brandt W, Dang As, Magne E, Crowley O, Houston K, Rennie A, Hodder M, stringer R, Juiniti R., Ohara S y Rushton S: "Deepening the search for Offshore Hydrocarbons," Oilfield Review 10, no. 1 (primavera de 1998): 2-21.
27. IADC Deepwater Well Control Guidelines, **Published by:** International Association of Drilling Contractors.
28. Un Siglo de la Perforación, Tomo 03, Fluidos de Control.
29. Manual de Fluidos de Control MI-Swaco, Fluidos de Completación y rehabilitación.
30. "Efecto de la Temperatura y la composición sobre la velocidad de corrosión de salmueras pesadas contenidas en espacios anulares (tubería de revestimiento-

-
- producción) de pozos petroleros”. Tesis de Maestría, UNAM-DEPFI, 1997, Ing. Guillermo García Ávila.
31. Downs.-“Formate Brines: Novel Drillings and Completion Fluids for Demanding Environments”. SPE 25177. March 1993.
 32. J.D. Downs. – “Formate Brines: New Solutions to Deep Slim-Hole Drilling”. SPE 24973. November 1992.
 33. Mark S. Ramsey and Jon A. Shipp.- “Formate Brines: New Fluids For Drilling and Completions”. Petroleum Engineer International. January 1996.
 34. Ojvind Svendsen, J. K. Toften, D.S. Marshall and C.L. Hermansson.- “Use of a Novel Drill-In Fluid Based on Potassium Formate Brine on the First Open Hole Completion in the Gullfakss Field”. SPE/IADC 29409. February 1996.
 35. Clark and J.T. Hubbard.- “Technique for Thermodynamic Crystallization Temperature of Brine Fluids”. SPE 11674, March 1983.
 36. Gary Poole.-“Clear Water Brines Minimize formation Damage “. Oil & Gas Journal, July 13, 1981 (151, 153, 155, 157,159 & 161).
 37. David E. Clark and Tim Hubbard.- “New Method cuts Cost of Finding Crystallization Point of Solids Free Heavy Brines”. Oil & Gas Journal, February 8, 1982 (124.126).
 38. Hydrates of Carbon Dioxide and Methano Mixtures, Sanggono Adisasmito, Robert J. Frank, III, and E. Dendy Sloan, Jr., Department of Chemical Engineering and Petroleum Refining, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401.
 39. Determinación de densidades liquidas de hidrocarburos mediante la técnica de densimetría de tubo vibrante. Proyecto terminal para obtener el titulo en Ingeniería Química, Dania Nayelli López Mercado.
-