



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FORMACIÓN DE HIDRATOS, MÉTODOS PARA PREVENIR  
SU FORMACIÓN DURANTE LAS OPERACIONES  
DE PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS  
EN AGUAS PROFUNDAS Y MÉTODOS CORRECTIVOS  
PARA SU DISOLUCIÓN**

**TESIS MANCOMUNADA**

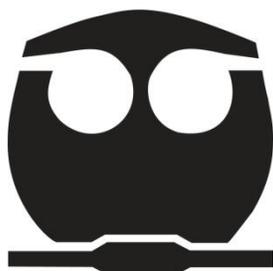
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTAN**

**LAURA NATALIA HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**

**GUADALUPE JAQUEBET VARGAS BUSTAMANTE**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**            **Profesor: Dr. Jesús Gracia Fadrique**

**VOCAL:**                   **Profesor: M. en C. Margarita Chávez Martínez**

**SECRETARIO:**           **Profesor: Ing. Cristina Avilés Alcántara**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: M. en C. María Guadalupe Lemus Barajas**

**2° SUPLENTE:**         **Profesor: M. en C. Gerardo Omar Hernández Segura**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**ING. CRISTINA AVILÉS ALCÁNTARA**

**SUSTENTANTE (S):**

**LAURA NATALIA HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**

**GUADALUPE JAQUEBET VARGAS BUSTAMANTE**

## Agradecimientos:

*A mis padres que me han heredado el tesoro más valioso que puede darse a una hija, por su inmenso apoyo y confianza que en mi depositaron. Con admiración y respeto.*

*Un agradecimiento especial a nuestra asesora Cristina Avíles por apoyarnos en esta etapa especial de nuestra vida.*

*A nuestros sinodales por su apoyo brindado...Jaquet*

*Quiero agradecer a los docentes que me brindaron sus conocimientos y orientación, acompañaron durante todo el camino con profesionalismo, afianzando así mi formación*

*Igualmente a nuestra asesora Ing Cristina Aviles quien nos orientó en todo momento durante la realización de este proyecto*

*Natalia*

## Dedicatorias:

*Este trabajo se lo dedico a mi familia quienes su mayor ilusión ha sido convertirme en persona de provecho, que con su apoyo, confianza y amor lo han logrado...*

*Jaquetbet.*

*Quisiera dedicar la siguiente tesis a mis padres y hermano por su apoyo, confianza y amor que siempre me brindan, gracias a ustedes he llegado a esta meta.*

*A mi novio, Francisco, por quererme, aceptarme, cuidarme y motivarme.*

*A mi Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos y habilidades que me permitieron forjarme como profesional.*

*Natalia*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	xii
JUSTIFICACIÓN.....	xii
OBJETIVOS.....	xiii
RESUMEN.....	xiii

### **CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO**

1.1 Historia de los hidratos de metano.....	1
1.2 ¿Que son los hidratos?.....	2
1.3 Tipos de hidratos.....	5
1.3.1 Estructura I.....	5
1.3.2 Estructura II.....	6
1.3.3 Estructura H.....	7
1.4 Condiciones de formación para hidratos de metano.....	9
1.4.1 Condiciones de estabilidad de los hidratos.....	9
1.4.2 Temperatura y presión.....	11
1.5 Propiedades físicas de los hidratos.....	12
1.5.1 Masa molar.....	12
1.5.2 Densidad.....	13
1.5.3 Entalpia de fusión.....	14
1.5.4 Entalpia de vaporización.....	16
1.5.5 Capacidad calorífica.....	17
1.5.6 Conductividad térmica.....	18
1.5.7 Volumen de gas en un hidrato.....	18
1.6 Formación de hidratos en aguas profundas.....	19
1.6.1 Métodos de identificación de depósitos de hidratos de metano.....	19
1.6.2 Formación de hidratos en operaciones de aguas profundas.....	23
1.6.3 Bloqueos de hidratación dominados por fluido condensado.....	28

### **CAPÍTULO 2. INHIBIDORES: MÉTODO PREVENTIVO**

2.1 Tipos de inhibidores.....	31
2.2 Diseño de Inhibidores térmicos.....	31
2.2.1 Profundidad de inyección.....	34
2.2.2 Capacidad máxima de flujo de la línea de inyección química.....	35
2.2.3 Inyección química.....	36

2.2.4 Bombeo de inyección.....	37
2.2.5 Aislamiento.....	38
2.2.6 Métodos para lograr el aislamiento en tubos.....	38
2.2.7 Precipitación de sales.....	39
2.2.8 Casos de aplicación de inhibidores termodinámicos en pozos de aguas profundas.....	40
2.2.8.1 Caso I Pozo de aguas profundas en el Golfo de México.....	41
2.2.8.2 Caso II Prueba de producción en el Golfo de México.....	42
2.2.8.3 Caso III Producción de gas en la plataforma Alabaster.....	45
2.2.8.4 Caso IV Prueba de producción de gas en el Golfo de México.....	46
2.3 Inhibidores cinéticos o no térmicos.....	47
2.3.1 Evolución de los LDHI.....	48
2.4 Ventajas y desventajas.....	50
2.5 Estudio del NaNO <sub>2</sub> (nitrito de sodio) y NH <sub>4</sub> Cl (Cloruro de amonio) como inhibidores.....	53
2.6 Estudio de la estabilidad de la salmuera de CaCl en el pozo Lakach....	62

### **CAPÍTULO 3. FLUIDOS DE PERFORACIÓN**

3.1 ¿Qué es un fluido de perforación? .....	77
3.2 Clasificación de los Fluidos de Perforación.....	80
3.3 Propiedades fundamentales de los fluidos de perforación.....	83
3.3.1 Densidad del lodo.....	83
3.3.2 Reología.....	85
3.3.3 Viscosidad plástica.....	87
3.3.4 Viscosidad aparente.....	87
3.3.5 Resistencia a la gelatinización.....	88
3.3.6 Punto cedente.....	89
3.3.7 Perdida de filtrado.....	89
3.3.8 Contenido de sólidos.....	92

### **CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DE MÉTODOS CORRECTIVOS PARA REMOVER TAPONES DE HIDRATOS**

4.1 Circunstancias comunes en la formación de hidratos.....	95
4.2 Localización del tapón.....	97
4.3 Determinación del tamaño del tapón.....	98

4.4 Opciones para remover un bloqueo.....	99
4.4.1 Presión.....	99
4.4.2 Proceso químico.....	101
4.4.3 Mecánico.....	104
4.4.4 Térmico.....	105
4.4.5 Calefacción eléctrica.....	107
4.4.6 Paquete de calor.....	109
4.4.7 Tienda de calor.....	109
4.4.8 Lodo o fluido de circulación.....	109
4.4.9 Calor externo de seguimiento.....	110
4.5 Guía de remediación térmica.....	111
4.6 Ventajas y desventajas de los métodos correctivos.....	111
4.7 Discusión de estrategias recomendadas para remoción de tapones....	115

## **CAPÍTULO 5. CASOS DE FORMACIÓN DE HIDRATOS EN AGUAS PROFUNDAS**

5.1 Caso I Formación de Hidratos en la costa de Sudamérica.....	126
5.2 Caso II Formación de hidratos en Pozo Satélite.....	128
5.3 Caso III Ducto de exportación de gas en Pompano.....	131
5.4 Caso IV Formación de hidratos en una tubería de gas condensado.....	134
5.5 Caso V Formación de hidratos en un Pozo (Gas condensado).....	135
5.6 Caso VI Obstrucción en equipo (Golfo de México BP).....	136

## **6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....**

## **GLOSARIO.....**

## **BIBLIOGRAFÍA.....**

## INDICE DE FIGURAS

### Capítulo I. Marco Teórico

Figura 1.1	En la imagen se ilustra la distribución de depósitos de hidratos de metano	3
Figura 1.2	Contenido de carbono de los hidrocarburos conocidos en el mundo	4
Figura 1.3	Estructura poliédrica tipo I	6
Figura 1.4	Estructura poliédrica tipo II	7
Figura 1.5	Gráfico de estabilidad de hidratos de metano	10
Figura 1.6	Punto normal de ebullición de alcoholes.	16
Figura 1.7	Condiciones para la existencia de depósitos de hidratos en sedimentos porosos en la tierra y debajo del mar	20
Figura 1.8	Representación del proceso de BSR	21
Figura 1.9	Sección sísmica con un BSR en el golfo de México	21
Figura 1.10	La velocidad sónica (carril 2) aumenta a lo largo de la zona de hidrato, como lo haría en una capa de hielo	22
Figura 1.11	Exploración y explotación de yacimientos en “aguas profundas”	23
Figura 1.12	Condiciones favorables para hidratos de gas en agua dulce	24
Figura 1.13	Límite de formación de hidratos de metano en pozos de aguas profundas	25
Figura 1.14	Zona potencial de formación de hidratos durante la fase de perforación	26
Figura 1.15	Ejemplo de tapones de hidrato de gas.	26

## Capítulo II Inhibidores: Método preventivo

Figura 2.1	Requerimiento de inhibidor como una función de la temperatura del pozo	32
Figura 2.2	Presión de bombeo superficial como una función de velocidad de inyección del inhibidor.	36
Figura 2.3	Límite de solubilidad de sal NaCl en soluciones agua/alcohol	39
Figura 2.4	Solubilidad límite de $\text{CaCl}_2$ en soluciones de agua/metanol	39
Figura 2.5	Ejemplo de campo 1: Historia de inyección de metanol	40
Figura 2.6	Ejemplo de campo 2: Levantamiento de temperatura durante el seguimiento de producción	43
Figura 2.7	Ejemplo de campo 2: Bajo enfriamiento al seguir el cierre de la producción	43
Figura 2.8	Ejemplo de campo 2: Levantamiento de temperatura durante el seguimiento de la producción	44
Figura 2.9	Ejemplo de campo 2: Bajo enfriamiento al seguir el cierre de la producción	44
Figura A1	Concentración vs. Tiempo	59
Figura A2	Obtención de k mediante ajuste de datos	60
Figura B1	Curva de enfriamiento del agua destilada	67
Figura B2	Curvas de enfriamiento de agua- $\text{CaCl}_2$ a diferentes concentraciones	67
Figura B3	Zonas de posible precipitación de $\text{CaCl}_2$	72

## Capítulo IV Remoción de tapones (Correctivo)

Figura 4.1	Sistema de despresurización seguida de un proceso de inyección térmica	98
Figura 4.2	Inyección de metanol como inhibidor	100

Figura 4.3	Curva de equilibrio de hidratos que muestra el aumento de temperatura	104
Figura 4.4	Sistemas de calentamiento eléctrico: Resistivo a baja frecuencia y electromagnético de alta frecuencia	105
Figura 4.5	Sistema propuesto de alta frecuencia	106

**Capítulo V Casos de formación de hidratos en operaciones de producción en aguas profundas.**

Figura 5.1	Bosquejo del pozo perforado para el caso I	124
Figura 5.2	Pozo satélite de aguas profundas en el Golfo de México	126
Figura 5.3	Esquema del arreglo de la válvula Atlántida.	134
Figura 5.4	Atlantis lateral a Cleopatra sistema de recolección de gas	135
Figura 5.5	Distribución de sólidos en el Puente	137

## INDICE DE TABLAS

### Capítulo I. Marco teórico

Tabla 1	Características de los hidratos Tipo I, Tipo II y Tipo III	8
Tabla 2	Condiciones de formación para el hidrato de metano	11
Tabla 3	Masa molar de algunos hidratos a 0° C	13
Tabla 4	Densidades de algunos hidratos a 0°C	14
Tabla 5	Entalpías de fusión de algunos hidratos de gas	15
Tabla 6	La entalpía de vaporización de varias sustancias en su punto normal de ebullición.	17
Tabla 7	Capacidad calorífica para algunos hidratos	18

### Capítulo II Inhibidores

Tabla 8	Comparación de inhibidores de Hidrato de gas	31
Tabla 9	Comparación de las ventajas y desventajas en el uso de los inhibidores termodinámicos vs los LDHI	50
Tabla 10	Variación de la concentración de reactivo limitantes con respecto al tiempo, velocidad de reacción y conversión.	58
Tabla 11	Propiedades típicas de la salmuera CaCl <sub>2</sub>	62
Tabla 12	Datos de disoluciones de agua destilada y agua-CaCl <sub>2</sub> a diferentes concentraciones.	66
Tabla 13	Resultados de Kps del CaCl <sub>2</sub>	69
Tabla 14	Propiedades termodinámicas del CaCl <sub>2</sub>	70
Tabla 15	Valores de kps a diferentes temperaturas	70
Tabla 16	Valores de Qps para cada concentración	71
Tabla 17	Resumen de propiedades del Pozo Lakach, matutino	73
Tabla 18	Resumen de propiedades del Pozo Lakach, vespertino	74

### Capítulo V. Remoción de tapones

Tabla 19	Ventajas y desventajas de los métodos correctivos	110
----------	---	-----

## **I INTRODUCCIÓN**

El petróleo es la fuente de energía más importante de la actualidad, la gama casi infinita de productos derivados le convierten en uno de los protagonistas más importantes en el desarrollo económico y social del mundo. La economía mundial y su desarrollo está regida por los combustibles y derivados del petróleo. En México, cerca del 88% de la energía primaria que se consume proviene de este recurso.

Los fenómenos que ocurren relacionados con los hidratos durante la producción, transporte, procesamiento y refinación pueden ser entendidos como un problema sino se logran inhibir y controlar a tiempo. En México, el problema de formación de hidratos y de otros bloqueadores durante el proceso de extracción de petróleo, ofrecen en conjunto la necesidad de investigación en diversas áreas debido a la problemática que dichos tapones de hidrato generan, como son cortes en producción, paro de operaciones o hasta cierre de pozos que se traduce en grandes pérdidas económicas. Este problema se agrava en pozos de aguas profundas debido a la combinación de baja temperatura y alta presión que conlleva a ciclos de temperatura en el pozo, precipitación de la sal o la formación de asfáltenos, parafina o hidratos bloqueadores; cualquiera de los anteriores casos puede poner en circunstancias peligrosas todo un proyecto.

### **ii. JUSTIFICACIÓN**

Para combatir este problema, se han utilizado métodos de inhibición, remediación e inhibidores como el metanol, el etilenglicol y de baja dosificación, para impedir la formación de hidratos, pero las condiciones de producción más desafiantes, como las tuberías en aguas profundas, presentan retos mayores como se estudiara a lo largo de este trabajo.

El presente trabajo enfatiza la importancia que tienen los hidratos de gas en la industria petrolera. Nuestro país concentra grandes depósitos de hidratos y a su vez su desarrollo económico depende en gran medida de la producción de petróleo, por lo tanto es trascendental empezar a generar información acerca de ellos. Tales estimaciones de este recurso, está conduciendo a varios países a iniciar programas de investigación y exploración para entender mejor su comportamiento, sin embargo el terreno conocido sobre ellos a un es incierto, por el momento sólo se puede evitar y reducir los problemas que ocasionan los hidratos al depositarse en pozos y equipos de perforación.

### **iii. OBJETIVOS**

Esta tesis tiene como objetivo presentar una recopilación bibliográfica sobre los hidratos de gas y las consecuencias de su formación en lugares estratégicos y de alto riesgo en la explotación de hidrocarburos; y conocer alternativas de soluciones para inhibir, remover y corregir de manera estratégica, segura y controlada la formación de hidratos, así mismo estudiar el efecto que tiene la temperatura y presión en la solubilidad del  $\text{CaCl}_2$ , conocer el límite permisible de concentración evitando la precipitación de sal en la salmuera en condiciones de operación de aguas profundas y proponer las zonas seguras y de riesgo en el sistema de perforación.

### **iv. RESUMEN**

En los siguientes capítulos se expondrá los antecedentes y el marco teórico en los que se basó el desarrollo de este trabajo. En el capítulo dos se presenta una descripción general de los hidratos de gas, sus condiciones de formación, el tipo de estructura que se forma y se detallaran aspectos relevantes de sus propiedades físicas, así mismo el desafío que llegan a ser en operaciones de aguas profundas.

El capítulo tres tiene como objetivo en esta tesis dar posibles soluciones en la prevención de formaciones de estructuras cristalinas de hidrato, ofreciendo alternativas para una mejor selección de inhibidores según la situación y circunstancias de acuerdo a sus propiedades y características. Se estudiara una nueva alternativa de inhibidores de  $\text{NaNO}_2$  (nitrito de sodio) y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Cloruro de amonio). En esta sección también se incluye el tratamiento de la salmuera de  $\text{CaCl}_2$  proponiendo una mejora en la administración de sus concentraciones y prevenir así la precipitación de la sal en la salmuera, que sino es controlada a tiempo puede provocar tapones líneas y dañar el equipo.

En el capítulo cuatro se define que es un fluido de perforación, su clasificación, características y propiedades respectivamente. En caso que el método preventivo no logre inhibir y evitar la formación de hidratos, el capítulo cinco ofrece una serie de opciones para remover y corregir tapones de hidratos en distintas circunstancias y lugares en aguas profundas. El capítulo seis expone casos de campo donde se usaron otra serie de estrategias para remediar bloqueos de hidratos. Para finalizar se presentan conclusiones y recomendaciones, respectivamente, sobre el tema planteado en esta tesis.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Historia de los hidratos de metano

Los hidratos de gas fueron descubiertos por Sir Humprey Davy en 1811 al observar que bajo ciertas condiciones el agua y el cloro forman una sustancia cristalina, el hidrato de cloro [15]. En 1888 Paul Villard logró demostrar experimentalmente que los hidrocarburos (Metano, etano, etileno y acetileno) pueden formar hidratos de gas. Hasta principios de 1930 estos compuestos eran solo una curiosidad científica. Pero fue en esta década, cuando la industria del petróleo se empezó a interesar en los hidratos, cuando se encontró que cristales de hielo eran responsables de bloquear ductos superficiales en Kazakstán de la ex Unión Soviética [1]. Al analizar su estructura y composición, se concluyó que se trataba de jaulas cristalinas de agua congelada en las que se depositaban átomos de gases, como metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno hasta formar una estructura ordenada similar a un cristal.

En el año de 1960, los soviéticos reconocen los hidratos de metano como una posible fuente de energía. Años después en 1964, al realizar perforaciones en el permafrost<sup>1</sup> de Siberia y Norteamérica se descubrió que los hidratos pueden formarse de manera natural; este acontecimiento se logró corroborar en la década de los 80, cuando George Bryan y Jhon Ewin descubrieron hidratos de metano en el lecho marino de EEUU [15].

En el año de 1995 Japón estableció un programa de exploración para localizar depósitos de hidratos, posteriormente se unió la India logrando ser el segundo país en establecer un programa destinado a investigar hidratos de gas [15].

---

<sup>1</sup> **Permafrost:** Capa que permanece permanentemente congelada a profundidades variables por debajo de la superficie, en las regiones heladas de la tierra.

En 1999, la Japan Oil Company realiza la primera perforación en Omaezaki. Estos sucesos encadenaron en los siguientes años unas series de exploraciones en Canadá, la India, China, EEUU, el Golfo de México y el resto del mundo con la finalidad de conocer las reservas disponibles y así encontrar los yacimientos más grandes de hidratos de metano.

## 1.2 ¿Qué son los hidratos de gas?

Los hidratos son compuestos de inclusión con un enrejado de moléculas de agua y moléculas huésped que ocupan las cavidades del enrejado proporcionando estabilidad al hidrato (Sloan, 1998). Estas formaciones se acumulan en estado sólido, bajo ciertas condiciones de alta presión y baja temperatura. Los hidratos asemejan al hielo, sin embargo, se pueden formar a temperaturas sobre el punto de congelación del agua.

Se ha comprobado que existen naturalmente hidratos de gas sólo en 2 tipos de áreas; la primera bajo tierra en latitudes extremas con bajas temperaturas como Siberia (en Rusia) y la segunda bajo el lecho del fondo marino [15]. Muchos estudios demuestran que el gas que se encuentra en los hidratos, formados naturalmente, se produce cuando bacterias anaeróbicas descomponen materia orgánica por debajo del fondo del mar, produciendo metano y otros subproductos gaseosos incluyendo dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, etano y propano[15]. Todos estos pueden incorporarse como moléculas huésped en los hidratos, pero entre ellos predomina el metano [2]. Existen evidencias que respaldan el argumento de que un limitado número de ambientes, el metano en los hidratos proviene también de fuentes termogénicas<sup>2</sup> ubicadas a mayor profundidad dentro de la tierra [23].

---

<sup>2</sup> **Metano termogénico:** Metano formado cuando la materia orgánica (restos de animales y plantas) son cubiertas por el sedimento marino y enterrado bajo el fondo de la mar.

La mayoría de los hidratos marinos parecen estar confinados en los límites de los continentes es decir en plataforma continental donde las aguas tienen una profundidad aproximada de 500 m pero su ubicación usual es en aguas profundas de 100 a 500 metros por debajo de este. [3]



Figura 1.1 Distribución de depósitos de hidratos en el mundo

En la figura 1.1 se ilustra la distribución de depósitos de hidratos de metano. La mayor parte de estos depósitos ocurren en sedimentos marinos en los márgenes continentales. Los hidratos recuperados (azul) fue descubierta a través de perforación científica y acumulaciones de hidrato de gas inferidas (naranja) fueron descubiertas mediante imágenes sísmicas, (Research New & Publications Office, Georgia Institute of Technology).

En regiones de permafrost, los hidratos de gas pueden formarse en zonas menos profundas debido a que la temperatura en la superficie es menor [7]. La formación de hidratos requiere de la a correcta combinación de temperatura y presión; pues los hidratos se forman solo en condiciones de bajas temperaturas y altas presiones.

La temperatura exacta de formación depende de la composición de gas, pero en general, estos se forman a temperaturas por debajo de los 0° C (32F). Además debe estar presente al menos un gas huésped formador de hidrato; se ha comprobado hasta el momento que cerca de cien moléculas distintas de gases pueden formar hidratos [8]; sin embargo los más abundantes en la naturaleza corresponden a los de metano; también es necesaria la presencia de agua libre, bien sea en estado líquido o vapor y de hidrocarburos livianos u otros gases capaces de formar los hidratos (Pickering 2001).

La naturaleza compacta de la estructura del hidrato contribuye a la altamente eficaz compactación del metano. Un volumen cúbico de hidrato contiene gas que se expandirá entre 150 y 180 volúmenes cúbicos a presión y temperatura estándar. Se piensa que se han encontrado cantidades suficientes de hidratos como para efectuar estimaciones sobre su volumen total. Existe un arduo consenso que aproximadamente 20,000 mil trillones de metros cúbicos [4].

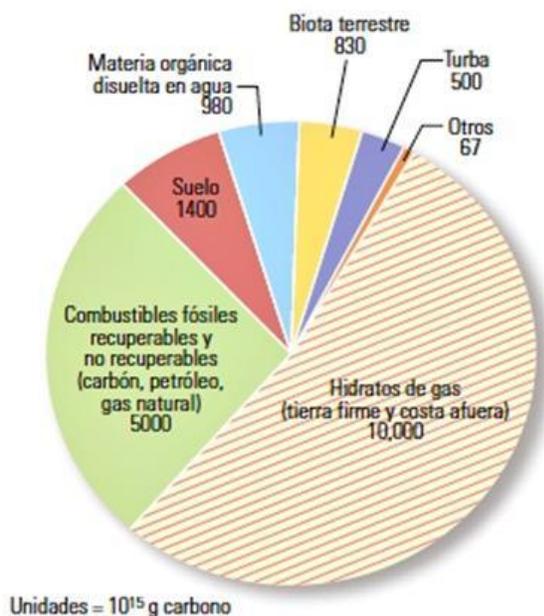


Figura 1.2 Contenido de carbono de los hidrocarburos conocidos en el mundo. Los hidratos de gas contabilizan más de la mitad de los recursos de hidrocarburos, (Kenvelvolden, 1993).

### 1.3 Tipos de hidratos

Actualmente se tienen identificados tres tipos de estructuras de hidratos: estructura I, estructura II y estructura H. Las cuales difieren en el tipo y número de cavidades que contienen por unidad de celda (Thompson et al. 2006). . El tamaño del gas ocupante generalmente determina el tipo de estructura que se forma (Song & Kobayashi, 1989).

#### 1.3.1 Estructura I

La estructura I corresponde a la más simple de las tres; está formada por dos tipos de jaulas (1) Dodecaedro, un poliedro<sup>3</sup> de doce caras donde cada cara es un pentágono regular, y un (2) tetracaidecaedro, un poliedro de catorce caras con doce caras pentagonales y dos hexagonales. [7]

Los hidratos tipo I contienen 46 moléculas de agua, si una molécula ocupara cada una de las jaulas, la fórmula teórica para el hidrato es  $X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$ , donde X es el formador del hidrato. Los gases comunes que forman este tipo de hidratos son metano, etano y dióxido de carbono.

---

<sup>3</sup> **Poliedro:** m. *Geom.* Sólido limitado por superficies planas.

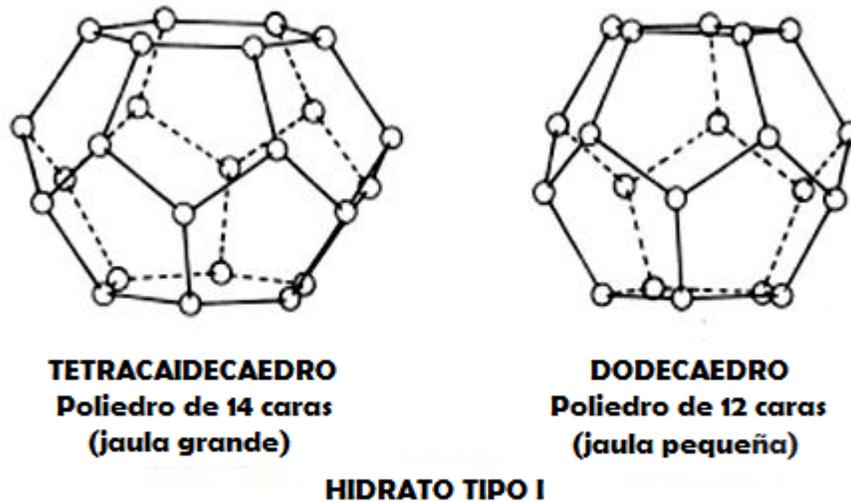


Figura 1.3 Estructura poliédrica tipo I, (Carrol, 2009)

### 1.3.2 Estructura II

La estructura II es significativamente más compleja que los del tipo I, los hidratos están contruidos por dos tipos de jaulas. Las unidades estructurales de los hidratos del tipo dos son: (1) Dodecaedro y un hexacaidecahedro, un poliedro de dieciséis caras, veinte pentagonales y cuatro hexagonales. Un hidrato tipo II consiste en 136 moléculas de agua. Si la molécula ocupara cada una de las jaulas, la composición teórica es:  $X \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$ , donde x es el formador de hidrato. O si la molécula solo ocupara las jaulas grandes la composición teórica es:  $X \cdot 17 H_2O$ . Los gases más comunes que contribuyen a la formación de este tipo de hidratos son: nitrógeno, propano e isobutano. [7]

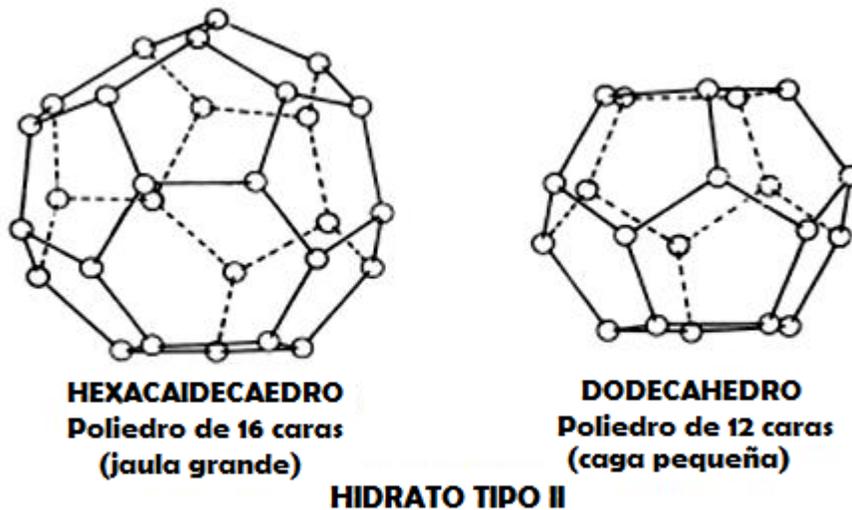


Figura 1.4 Estructura poliédrica tipo II, (Carrol, 2009)

### 1.3.3 Estructura H

Está considerada como la estructura más compleja. Para formar un hidrato tipo H, es necesario por lo menos dos tipos de moléculas huésped, una pequeña como el metano y una formadora de hidratos tipo H, estas últimas se mencionan más adelante. Los hidratos tipo H están constituidos por tres tipos de jaulas: (1) dodecaedro, (2) un dodecaedro irregular de seis caras cuadradas y seis pentagonales y (3) un icosaedro irregular, un poliedro de veinte caras, doce pentagonales y ocho hexagonales. Las unidades del cristal, están constituidas por tres jaulas dodecaédricas pequeñas, dos jaulas dodecaédricas irregulares medianas y una jaula icosaédrica grande [7].

Esta formación consiste en 34 moléculas de agua, debido a que necesitan dos gases para formar hidratos de este tipo, es difícil brindar una fórmula teórica; sin embargo si asumimos que la molécula pequeña solo se encuentra en las dos jaulas pequeñas y la molécula grande Y solo entra en las jaulas grandes, la fórmula teórica es:  $Y \cdot 5 X \cdot 34 H_2O$  [7].

Los gases que pueden formar este tipo de hidratos, son los siguientes tipos de hidrocarburos: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, metilciclo-pentano, metilciclohexano, cicloheptano y ciclooctano. A continuación se presenta una tabla que resume las características, de los tres diferentes tipos de hidratos:

Tabla 1. Características de los hidratos Tipo I, Tipo II y Tipo III

	TIPO I	TIPO II	TIPO H
<b>Moléculas de agua por unidad de celda</b>	46	136	34
<b>Jaulas por unidad de celda</b>			
<b>Pequeña</b>	6	16	3
<b>Mediana</b>			2
<b>Grande</b>	2	8	1
<b>Fórmula teórica</b>			
<b>Todas las jaulas ocupada</b>	X.5 $\frac{3}{4}$ H <sub>2</sub> O	X. 5 $\frac{2}{3}$ H <sub>2</sub> O	5X.Y. 34 H <sub>2</sub> O
<b>Fracción mol del formador</b>	0.15	0.15	0.15
<b>Cajas grandes ocupadas</b>	X.7 $\frac{2}{3}$ H <sub>2</sub> O	X.17 H <sub>2</sub> O	
<b>Fracción mol del formador</b>	0.12	0.56	
<b>Diámetro de cavidad ( Å )</b>			
<b>Pequeña</b>	7.9	7.8	7.8
<b>Mediana</b>			8.1
<b>Grande</b>	8.6	9.5	11.2
<b>Volumen de unidades de celda (m<sup>3</sup>)</b>	1.729x10 <sup>-27</sup>	5.178x10 <sup>-27</sup>	
<b>Formadores típicos</b>	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Ver texto
<b>Donde X es el formador del hidrato y Y formador del tipo H</b>			

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

## **1.4 Condiciones de formación para hidratos de metano**

Los Hidratos de Gas son una mezcla de agua y gas fundamentalmente metano que se acumula en estado sólido, similar al hielo. Su formación tiene lugar en condiciones de alta presión y a relativamente bajas temperaturas ( $< 0^{\circ}\text{C}$ ). Intervalos típicos de formación de hidratos de metano son profundidades entre 280 – 4000 m, temperaturas entre 273 y 296 K y presiones entre  $\sim 4.14$  y  $41.4$  MPa. [5]

### **1.4.1 Condiciones de estabilidad de los hidratos**

En la figura 1.5, se observan curvas de equilibrio, una de ellas determinada para un hidrato de metano y otra para otros hidrocarburos más pesados, que hacen que su densidad sea  $0,6 \text{ g/cm}^3$ . En la figura se aprecia que estos últimos son más estables a temperaturas más elevadas que los hidratos de metano puro.

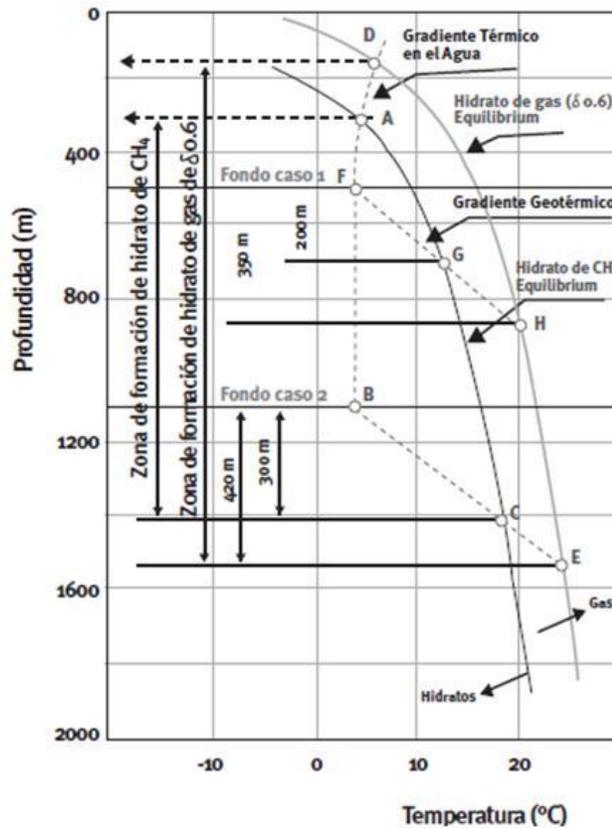


Figura 1.5 Estabilidad de los hidratos de metano, (Marshall, 2002)

En la figura 1.5 la zona de estabilidad del hidrato de gas (ZEHG), es el intervalo de profundidad en que es posible encontrar hidratos, se establecen dos puntos en la curva de equilibrio: la profundidad del fondo (presión y temperatura dominantes en la superficie del lecho marino) y la intersección con la curva de gradiente geotérmico. En el caso de gradientes más elevados es evidente que el espesor de la ZEHG sea menor que en el caso de gradientes más bajos.

En las zonas donde los hidratos son estables resulta entonces de la combinación de: la temperatura del fondo, la magnitud del gradiente geotérmico, la presión hidrostática, la composición del gas y la capacidad de los sedimentos como reservorios.

### 1.4.2 Temperatura y presión

La siguiente tabla muestra la presión y la temperatura a la cual se forma un hidrato de metano.

Tabla 2. Condiciones de formación para el hidrato de metano

Temp. (°C)	Presión (MPa)	Fases	Composición (mol%)		
			Acuoso	Vapor	Hidrato
0.0	2.60	L A -H-V	0.10	0.027	14.1
2.5	3.31	L A -H-V	0.12	0.026	14.2
5.0	4.26	L A -H-V	0.14	0.026	14.3
7.5	5.53	L A -H-V	0.16	0.025	14.4
10.0	7.25	L A -H-V	0.18	0.024	14.4
12.5	9.59	L A -H-V	0.21	0.024	14.5
15.0	12.79	L A -H-V	0.24	0.025	14.5
17.5	17.22	L A -H-V	0.27	0.025	14.5
20.0	23.4	L A -H-V	0.30	0.027	14.6
22.5	32.0	L A -H-V	0.34	0.028	14.6
25.0	44.1	L A -H-V	0.37	0.029	14.7
27.5	61.3	L A -H-V	0.41	0.029	14.7
30.0	85.9	L A -H-V	0.45	0.029	14.7

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

La tabla 2 para el metano ha sido un tanto arbitrariamente limitada a 30 ° C (86 ° F). A esta temperatura, la presión de formación de hidratos es 85,9 MPa (12.460 psia) presión que entra dentro del rango de operaciones petroleras . Cabe señalar que los datos experimentales muestran que el hidrato de metano se forma a temperaturas superiores a 30 ° C. En laboratorio el hidrato se puede observar en condiciones de presión altas [7].

## 1.5 Propiedades físicas de los hidratos

La estimación de las propiedades de los hidratos resulta complicada debido a que dependen de: (1) el tipo de hidrato, (2) la molécula huésped enjaulada en el hidrato, y (3) el grado de saturación. La capacidad calorífica<sup>4</sup>, eléctrica, y las propiedades mecánicas de los hidratos son similares a los de hielo. La conductividad térmica<sup>5</sup> es única, ya que es significativamente diferente de la del hielo, como se mostrara más adelante.

### 1.5.1 Masa molar

La masa molar (peso molecular) de un hidrato puede determinarse a partir de su estructura cristalina y el grado de saturación<sup>6</sup>. La masa molar de los hidratos,  $M$ , viene dado por

$$M = \frac{N_w M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i} \quad (2.1)$$

dónde:  $N_w$  número de moléculas de agua por unidad de celda (46 para el tipo I, 136 para el tipo II Y 34 para el tipo H).  $M_w$  masa molecular del agua,  $Y_{ij}$  fracción de cavidades ocupadas de la clase  $i$  por el componente  $j$ ,  $v_i$  es el número de cavidades tipo  $i$  (2 para el tipo I y el Tipo II y 3 para el tipo H) y  $c$  es el número de componentes de la celda.

---

<sup>4</sup> **Capacidad calorífica:** La capacidad calórica es la cantidad de calor que permite variar, en un grado, la temperatura de un cuerpo.

<sup>5</sup> **Conductividad térmica:** Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor.

<sup>6</sup> **Grado de saturación:** Cociente entre el volumen de huecos llenos de agua y el volumen total de huecos.

Es importante mencionar que la masa molar de los seis componentes son aproximadamente iguales (+/- 20 g / mol). Esto se debe a que el hidrato se compone principalmente de agua (18.015 g / mol). En la tabla 3 se resumen las masas molares de distintos tipos de hidratos.

Tabla 3. Masa molar de algunos hidratos a 0° C

	Tipo de Hidrato	Saturación		Masa molar (g/mol)
		Pequeño	Grande	
Metano	I	0.8723	0.9730	17.74
Etano	I	0.0000	0.9864	19.39
Propano	II	0.0000	0.9987	19.46
Isobutano	II	0.0000	0.9987	20.24
CO <sub>2</sub>	I	0.7295	0.9813	21.59
H <sub>2</sub> S	I	0.9075	0.9707	20.87

FUENTE: Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

Cabe destacar que las masas molares de los hidratos son una función de la temperatura y la presión, ya que el grado de saturación es una función de estas variables.

### 1.5.2 Densidad

La densidad de un hidrato,  $\delta$ , se puede calcular utilizando la siguiente ecuación

$$\rho = \frac{N_w M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cell}} \quad (2.2)$$

donde  $N_w$  es el número de moléculas de agua por unidad de celda (46 para tipo I, 136 para el Tipo II, y 34 para el tipo H),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas / mol),  $M_w$  es la masa molar del agua,  $Y_{ij}$  es la ocupación de fracciones de las cavidades de la clase  $i$  por el componente  $j$ ,  $v_i$  es el número de cavidades

de tipo I,  $V_{cell}$  es el volumen por unidad de celda,  $n$  es el número de tipos de cavidades (2 para tipo I y II, y 3 para el Tipo H), y  $c$  es el número componentes de la celda.

La ecuación (2.2) se puede simplificar de la siguiente manera, ya sea para un hidrato de tipo I o tipo II. La masa de todas estas moléculas dividido por la unidad de volumen del cristal da la densidad del hidrato.

$$\rho = \frac{N_w M_w + (Y_1 \nu_1 + Y_2 \nu_2) M_j}{N_A V_{cell}} \quad (2.3)$$

Las densidades de algunos hidratos puros a 0 ° C se proporcionan en la Tabla 4. Las densidades de los hidratos de los hidrocarburos son similares al hielo. Los hidratos de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno son mucho más densos. De hecho, son más densos que el agua.

Tabla 4. Densidades de algunos hidratos a 0°C

	Tipo de Hidrato	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (lb/ft <sup>3</sup> )
<b>Metano</b>	I	0.913	57.0
<b>Etano</b>	I	0.967	60.3
<b>Propano</b>	II	0.899	56.1
<b>Isobutano</b>	II	0.934	58.3
<b>CO<sub>2</sub></b>	I	1.107	69.1
<b>H<sub>2</sub>S</b>	I	1.046	65.3
<b>Hielo</b>	-	0.917	57.2
<b>Agua</b>	-	1.000	62.4

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

### 1.5.3 Entalpía de fusión

Otra característica útil es la entalpía de fusión<sup>7</sup> del hidrato (también conocido como calor de formación). En la tabla 5 se enumeran algunas de las entalpías de fusión para algunos hidratos. Se incluyó la entalpía de fusión del hielo para tener una referencia de comparación.

Tabla 5. Entalpías de fusión de algunos hidratos de gas

	Tipo de hidrato	Entalpía de fusión (kJ/g)	Entalpía de fusión (kJ/mol)	Entalpía de fusión (Btu/lb)
<b>Metano</b>	I	3.06	54.2	1320
<b>Etano</b>	I	3.70	71.8	1590
<b>Propano</b>	II	6.64	129.2	2850
<b>Isobutano</b>	II	6.58	133.2	2830
<b>Hielo</b>	-	0.333	6.01	143

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

Estos valores constituyen la formación de un hidrato de agua líquida y una molécula gaseosa. Esto explica por qué el valor de la entalpía de fusión es significativamente más grande que el calor de fusión del agua. Cuando un hidrato se funde, se forma un líquido y un gas, y el gas es un estado más altamente energético.

---

<sup>7</sup> **Entalpía de fusión:** es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentre en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante.

### 1.5.4 Entalpía de vaporización

En la Tabla 6 se indican la entalpía de vaporización<sup>8</sup> de varios componentes en su punto de ebullición. El cuadro incluye tanto las sustancias polares como las no polares. Se puede observar que el agua tiene una entalpía de vaporización bastante grande, incluso en comparación con otras sustancias polares.

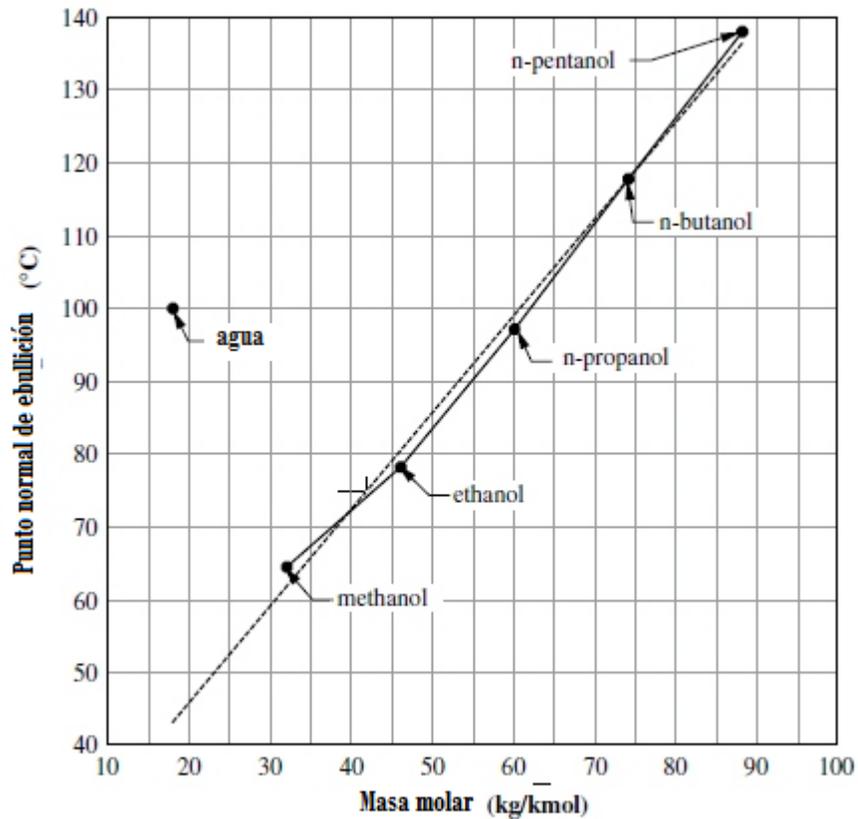


Figura 1.6 Punto normal de ebullición de alcoholes (Carroll, 2009)

<sup>8</sup> **Entalpía de vaporización:** es la cantidad de energía necesaria para que la unidad de masa de una sustancia que se encuentre en equilibrio con su propio vapor a una presión de una atmósfera pase completamente del estado líquido al estado gaseoso.

Tabla 6. La entalpía de vaporización de varias sustancias en su punto normal de ebullición.

Componente	Naturaleza	Entalpía de vaporización (kJ/kg)
Agua	polar	2257
Metanol	polar	1100
Etanol	polar	855
Acetona	polar	521
Etilenglicol	polar	800
Amoniaco	polar	1369
Metano	No-polar	510
n-pentano	No-polar	357
n-octano	No-polar	306
Benceno	No-polar	394
o-xileno	No-polar	347
Ciclohexano	No-polar	358

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

Como se observa en la tabla 6 es significativamente mayor la energía necesaria para hervir 1 kg de agua que para hervir cualquiera de los hidrocarburos que figuran.

### 1.5.5 Capacidad calorífica

Hay pocos datos experimentales sobre la capacidad calorífica de los hidratos. La tabla 7 se enumeran algunos valores; se ha incluido el valor del hielo para su comparación. Para los rangos de temperaturas donde los hidratos puede existir, estos valores se pueden asumir constantes.

Tabla 7. Capacidad calorífica para algunos hidratos

	Tipo de hidrato	Capacidad calorífica (J/g°C)	Capacidad calorífica (J/mol°C)	Capacidad calorífica (Btu/lb°F)
<b>Metano</b>	I	2.25	40	0.54
<b>Etano</b>	I	2.2	43	0.53
<b>Propano</b>	II	2.2	43	0.53
<b>Isobutano</b>	II	2.2	45	0.53
<b>Hielo</b>	-	2.06	37.1	0.492

**FUENTE:** Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.

### 1.5.6 Conductividad térmica

Existen pocos estudios en la conductividad térmica de los hidratos. Sin embargo, se sabe que los hidratos son mucho menos conductores que el hielo. La conductividad térmica del hielo es de  $2.2 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ , mientras que la conductividad térmica de los hidratos de hidrocarburos se encuentran en el rango de  $0.50 \pm 0.01 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ .

### 1.5.7 Volumen de gas en un hidrato

El propósito de esta sección es demostrar el volumen de gas enjaulado en un hidrato. Aquí, vamos a examinar sólo los hidratos de metano. Las siguientes son las propiedades de los hidratos de metano a  $0 \text{ °C}$ : la densidad es  $913 \text{ kg / m}^3$ , la masa molar (peso molecular) es  $17.74 \text{ kg / kmol}$ , y la concentración de metano es de 14.1 moles por ciento, esto significa que hay 141 moléculas de metano por cada 859 moléculas de agua en el hidrato de metano. Esta información puede ser usada para determinar el volumen de gas en el hidrato de metano. De la densidad, de  $1 \text{ m}^3$  de hidrato tiene una masa de 913 kg. La conversión de este a moles  $913/17.74 = 51.45 \text{ kmol}$  de hidratos, de los cuales  $7.257 \text{ kmol}$  son el metano.

La ley del gas ideal se puede utilizar para calcular el volumen de gas cuando se expande a las condiciones normales (15 °C y 1 atm o KPa 101.325).

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(7.257)(8.3149)(15 + 273)}{101.325} = 171.5Sm^3$$

Por lo tanto, 1 m<sup>3</sup> de hidrato contiene alrededor de 170 Sm<sup>3</sup> de gas metano. El término Sm<sup>3</sup> se refiere a volumen en metros cúbicos, calculados a condiciones normales.

## **1.6 Formación de hidratos en aguas profundas**

La formación de hidratos en la naturaleza ocurre en el fondo de los océanos y en las zonas de glaciares, almacenando grandes cantidades de energéticos. Actualmente, la importancia de los hidratos en el sector industrial se manifiesta de manera negativa durante la perforación y operación de producción, estas operaciones necesitan considerar el riesgo potencial de formación de hidratos en el pozo, tuberías del subnivel del mar y equipos submarinos durante ambas operaciones. Los hidratos pueden llegar a bloquear las líneas de transmisión o simplemente ensuciar y afectar la operación de equipos.

### **1.6.1 Métodos de identificación de depósitos de hidratos**

Como ya se mencionó con anterioridad, los hidratos de gas se forman naturalmente y únicamente en dos situaciones geológicas; en tierra, en las regiones de permafrost o en sedimentos oceánicos en márgenes continentales [7].

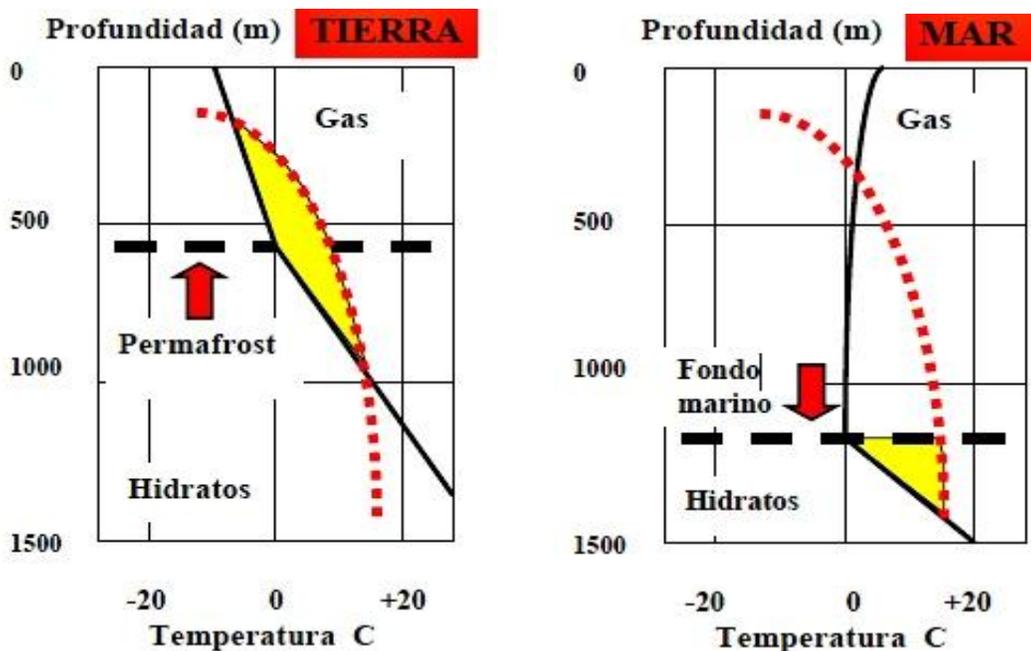


Figura 1.7 Condiciones para la existencia de depósitos de hidratos en sedimentos porosos en la tierra y debajo del mar: las regiones amarillas son depósitos de hidratos de metano, las líneas segmentadas indican la transición de fase entre sólido y gas, y las líneas continuas indican los gradientes de temperatura en tierra y en el mar, (Callarotti, 2006)

La presencia de hidratos de metano offshore<sup>9</sup> se deduce usualmente de reflectores sísmicos<sup>10</sup> de alta amplitud, llamados Bottom Simulating Reflectors (BSR) que detectan una frontera de fase con depósitos de gas libre. Se cree que la velocidad del sonido<sup>11</sup> en el hidrato puro es similar a la del hielo, pero el valor exacto aún no se ha determinado. La velocidad acústica en una capa de hidrato cementado también es alta, más que en un sedimento lleno de líquido.

<sup>9</sup> **Offshore:** Es un término del idioma inglés que literalmente significa "en el mar, alejado de la costa".

<sup>10</sup> **Método sísmico de refracción:** La sísmica de refracción es una técnica que se encuadra dentro de los métodos de exploración geofísica y estudia la propagación en el terreno de ondas sísmicas producidas artificialmente.

<sup>11</sup> **La velocidad del sonido:** Es la velocidad de propagación de las ondas sonoras.

Como resultado, el contacto entre una capa rica en hidrato y una capa llena de gas puede actuar como un prominente reflector sísmico. [6]

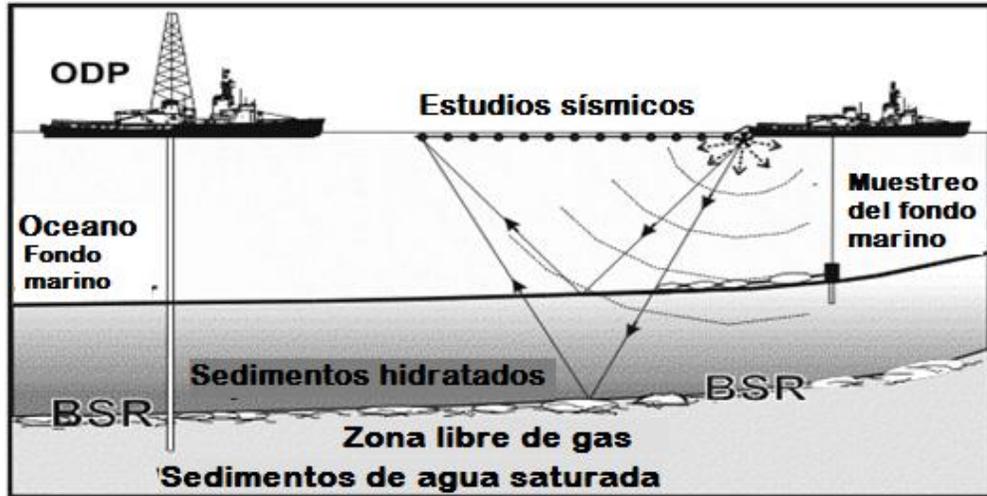


Figura 1.8 Representación del proceso de BSR (Naveas,2008)

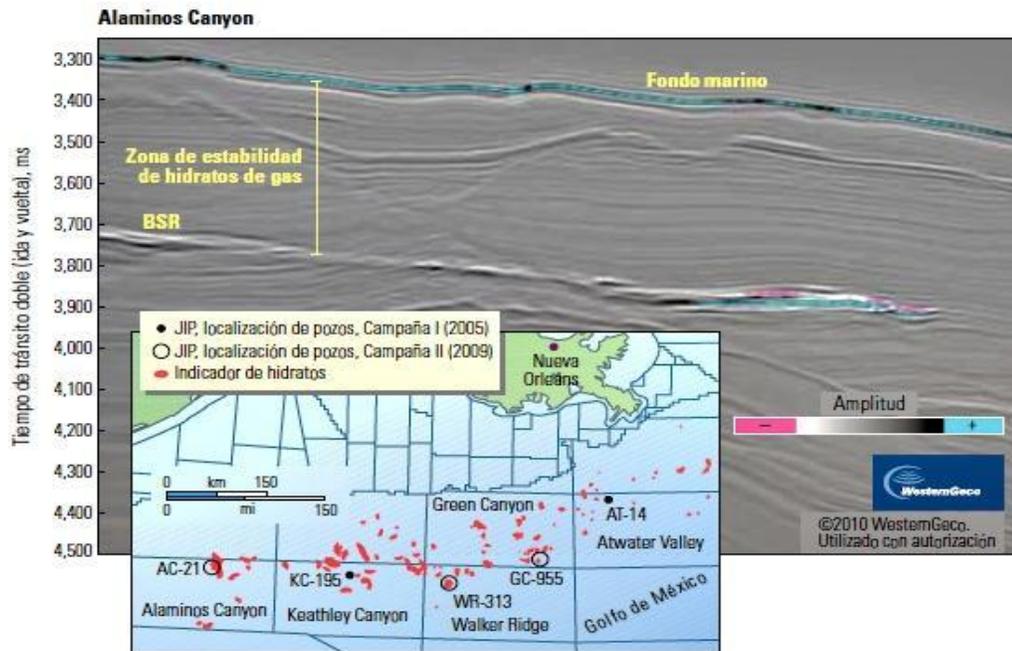


Figura 1.9 Sección sísmica con un BSR en el golfo de México. Este reflector BSR atraviesa la estratificación y la falla, y representa la zona de estabilidad de los hidratos. Las señales de alta amplitud, en el lado derecho de la sección, indican probablemente la presencia de gas libre atrapado por debajo del hidrato. [6]

La manera en que los BSR operan es siguiendo la forma del fondo del mar y de esta manera la polaridad de su pulso sísmico se invierte. La profundidad de los BSR por debajo del fondo del mar depende de las temperaturas y de las presiones requeridas para la estabilidad del hidrato. En zonas marinas se han mapeado BSRs que se encuentran en profundidades entre ~100 a 500 m (330 a 1640 pies) por debajo del fondo del mar. [6]

La ocurrencia de los BSR en los datos de reflexión sísmica, es el indicador más importante de la existencia de hidratos en los sedimentos marinos. [6] No obstante los hidratos pueden ser detectados sin la creación de los BSR sino existe una cantidad importante de gas libre o si el hidrato no endurece considerablemente la matriz del sedimento. En Canadá se ha reportado con éxito la identificación de zonas marinas de hidratos utilizando resonancia eléctrica remota en áreas donde los BSR no son visibles. [21]

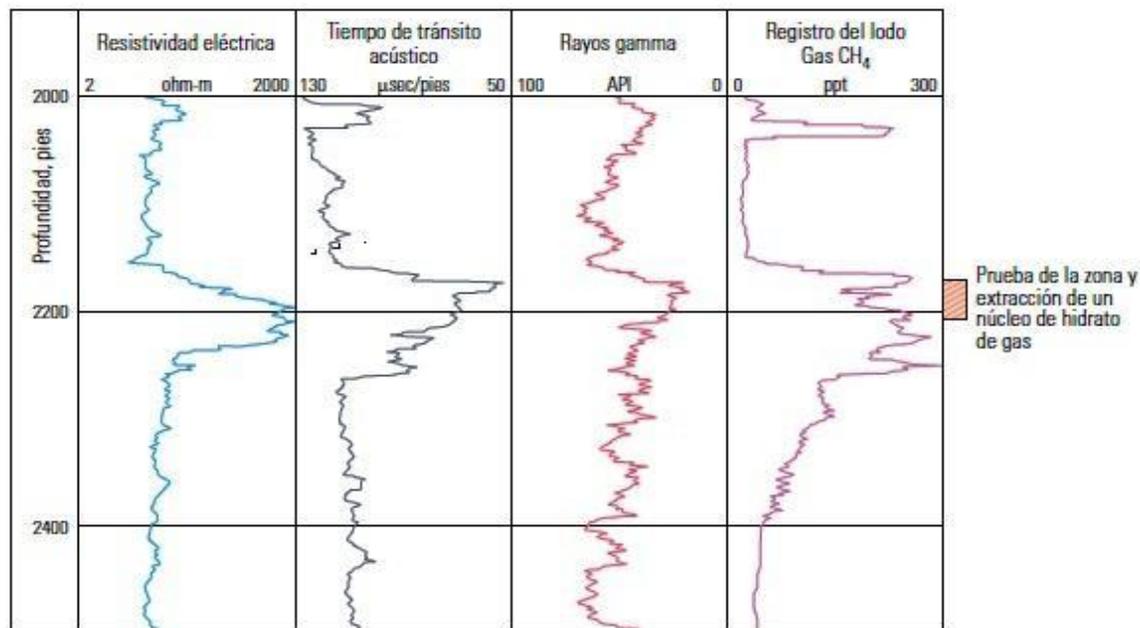


Figura 1.10 La velocidad sónica (carril 2) aumenta a lo largo de la zona de hidrato, como lo haría en una capa de hielo. La resistividad (carril 1) aumenta debido al metano. El registro del lodo (carril 4) muestra un incremento en el gas de trasfondo, similar a la respuesta observada durante la perforación en una zona de gas libre. [7]

### 1.6.2 Formación de hidratos en operaciones de aguas profundas

Los hidratos de metano pueden formarse también en gasoductos, en ambientes fríos y en las tuberías de producción petroleras usadas en operaciones oceánicas profundas.

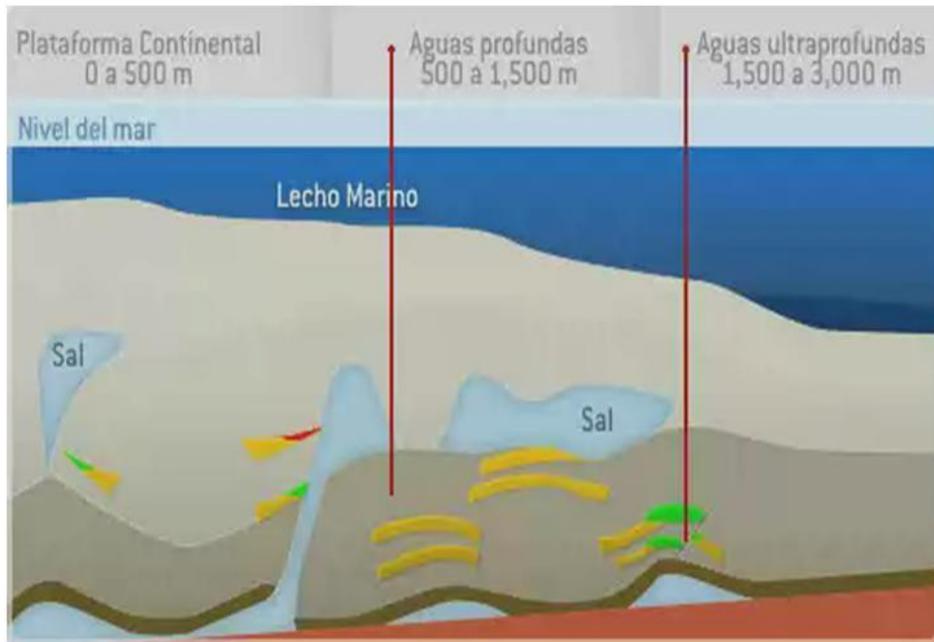


Figura 1.11 La exploración y explotación de yacimientos en “aguas profundas” se refiere a la exploración y explotación de regiones ubicadas en tirantes de agua mayores a 500 metros (distancia entre la superficie y el lecho marino) [foto:fte-energia.org]

La Figura 1.12 ilustra la condición general de equilibrio de hidratos para agua y mezclas típicas de gas natural. Los hidratos pueden formarse a las condiciones del lado izquierdo de cada una de estas curvas, correspondiendo a las combinaciones de altas presiones y bajas temperaturas. A las condiciones a la derecha de estas curvas, los hidratos no serán formados.

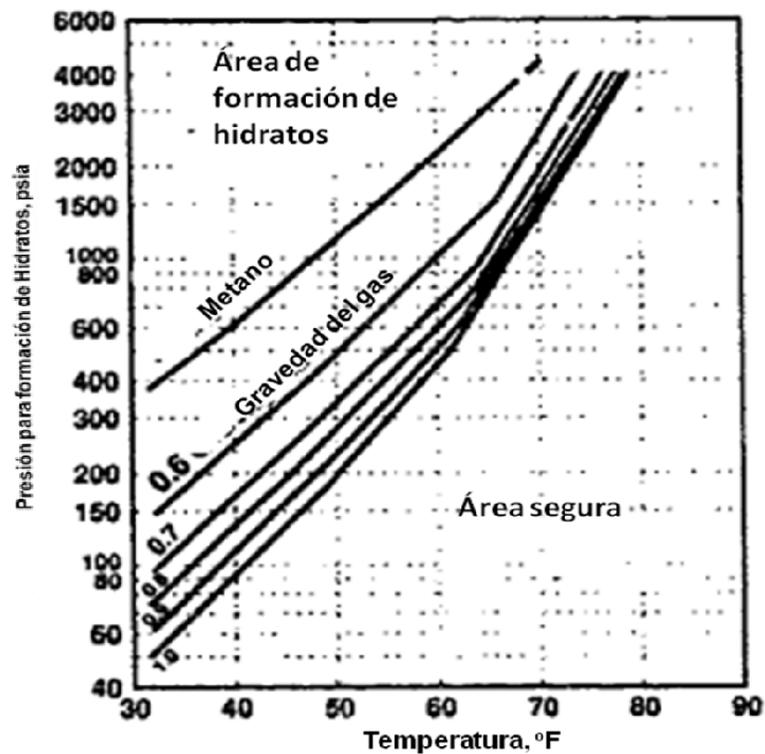


Figura 1.12 Condiciones favorables para hidratos de gas en agua dulce (AIME, 1945)

Como es ilustrado en la figura 1.12, las condiciones de formación de hidratos dependen principalmente de la composición del gas, la presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular, como es el metano, etano, propano, iso-butano y butano normal. Las condiciones de equilibrio del hidrato cambian con la variación de la proporción del gas en la mezcla, la cual es reflejada por la gravedad del gas.

Los hidratos ocurren cuando, las moléculas de agua forman estructuras de jaula alrededor de las moléculas del gas presente. En pozos perforados y tuberías de aguas profundas, los hidratos de gas pueden potencialmente formarse e impedir el paso de flujo. [21]

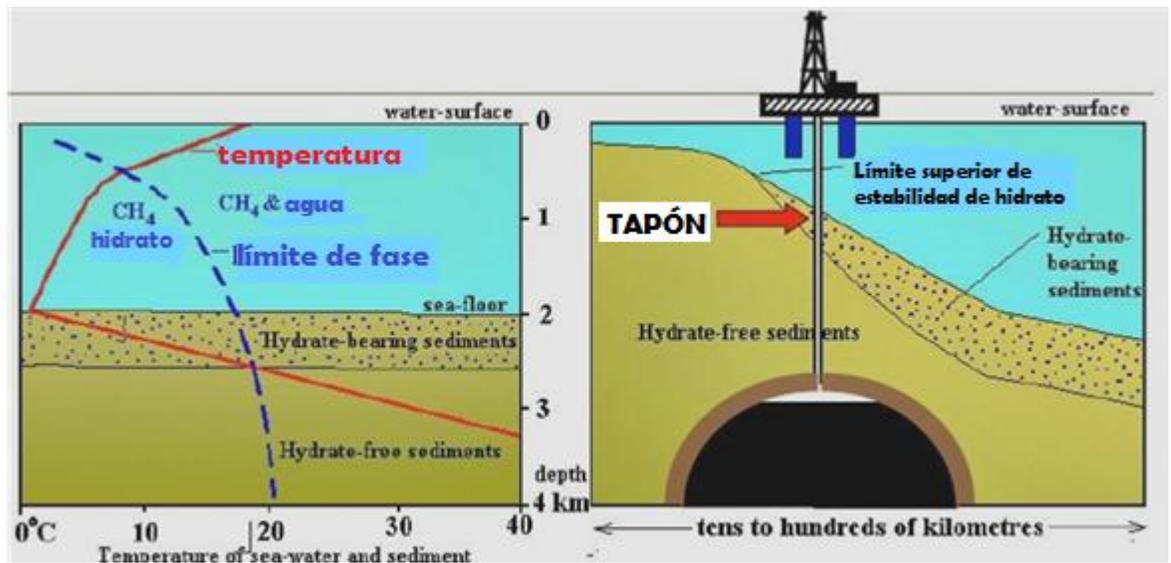


Figura 1.13 Límite de formación de hidratos de metano en pozos de aguas profundas (National Maritime Research Institute, Mitsui Shipbuilding)

Existe gran investigación sobre la formación de hidratos de gas durante la fase de perforación de pozos de aguas profundas. Revisaremos la situación de formación de hidratos de gas en producción en aguas profundas y operaciones de prueba. El riesgo de formación de hidratos es más grande cuando el pozo está frío [7]. Esta condición usualmente ocurre durante la elevación de la producción o mientras el pozo cierra paso a un periodo de flujo. Los hidratos pueden formarse mientras el pozo está fluyendo si la temperatura y presión presente en el pozo lo favorecen.

Existen varias consecuencias de la formación de tapones de hidratos:

1. La velocidad de flujo del pozo puede ser reducida significativamente o la producción podría detenerse completamente.
2. El tapón puede dificultar las operaciones en las herramientas de amarre bajo la tubería.
3. Los tapones de hidrato pueden generar dificultad en la apertura o cierre de las válvulas de control bajo el agujero al flujo de fluidos producidos en el espacio anular en el interior del tubo.

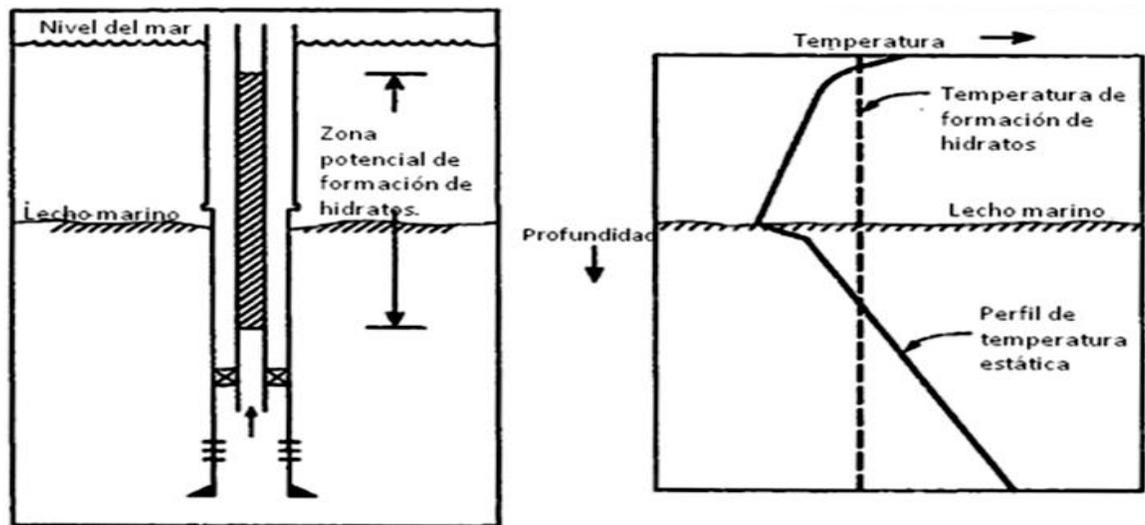


Figura 1.14 Zona potencial de formación de hidratos durante la fase de perforación.  
(Barker, 1989)

Es importante reconocer que ambos, gas y aceite de pozos son susceptibles para la formación de tapones de hidratos de gas [21]. Aunque los hidrocarburos de alta masa molecular son demasiado grandes para encajar en las estructuras de hidratos, los reservorios de aceite usualmente contienen cantidades sustanciales de gas disuelto [7].

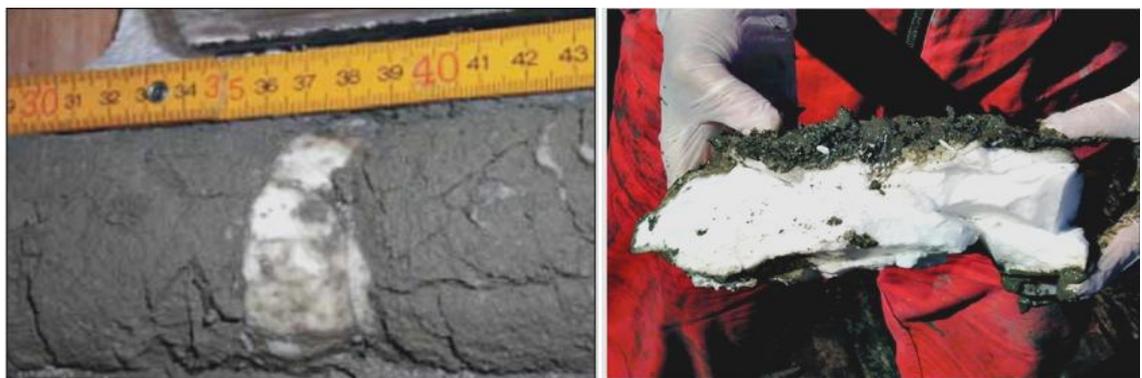


Figura 1.15 Ejemplo de tapones de hidrato de gas. (Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA))

En muchos pozos, el gas disuelto en el aceite puede salir de la solución cuando la presión es reducida. Ambos, el gas libre y el gas disuelto pueden combinarse con el agua para formar hidratos de gas en el pozo [21]. Esta puede ser agua producida o agua condensada de la fase vapor del gas. En la detección y evaluación de los intervalos que contienen hidratos de gas en un pozo, los datos de las líneas sísmicas se complementan con la información geofísica de los perfiles del pozo.

Cuando el petróleo y el gas se producen en una línea de flujo, son siempre acompañados por el agua, por lo que las tres fases que están comúnmente presentes son: hidrocarburo líquido, líquido acuoso, y gas. A continuación se describen cuatro modelos unificados de formación de hidratos en un pozo.

**1. Sistemas dominados por el petróleo.** Estos sistemas tienen gas, petróleo y agua, pero están dominados por la presencia de aceite, en el que toda el agua se emulsiona en forma de gotas en la fase oleosa, ya sea debido a los tensoactivos de petróleo o de corte. Aquí la obstrucción del petróleo normalmente sería de 50% (volumen) o más.

**2. Sistemas de gas-dominado.** Sistemas de gas que han sido dominados por pequeñas cantidades de hidrocarburos líquidos. Para el bloqueo de hidratos en estos sistemas se cuenta con muy poca documentación de campo.

**3. Sistemas de gas condensado.** Estos difieren de los sistemas dominados aceite en que no puede dispersar el agua en la fase de hidrocarburo líquido. Sistemas de condensación se definen aquí para tener agua disuelta en el agua de condensación, o suspendido en forma de gotas en el agua de condensación debido a la alta cizalladura.

**4. De alto corte de agua (volumen) de Sistemas.** Cuando el contenido de agua es de gran tamaño (el volumen de sustracción de agua es normalmente superior al 70%), de tal manera que el agua ya no puede ser totalmente emulsionada en la fase oleosa, una fase continua separada de agua existe. Estas condiciones son limitadas por debajo del punto de inversión, para aquellos sistemas que tienen gotas de agua suspendidas en el aceite, y las gotas de petróleo suspendidas en una fase acuosa separada. En la máxima cantidad de agua considerada, hay dos fases líquidas, una fase de aceite con gotas de agua emulsionada, y una fase acuosa con gotas de aceite emulsionado.

### **1.6.3 Bloqueos de hidratación dominados por petróleo**

La imagen conceptual se generó por Turner (2005) con la colaboración de J. Abrahamson (Universidad de Canterbury, Christchurch, Nueva Zelanda), para la formación de hidratos en un sistema dominada por el petróleo con pequeños cortes de agua (<50% en volumen).

1. El agua se dispersa en una emulsión de fase continua de aceite en forma de gotas, por lo general a menos de 50 mm del diámetro, debido a las propiedades químicas del petróleo y del corte.

2. Como la línea de flujo entra en la región de formación de hidratos, el hidrato crece en la gota rápidamente (de 1 mm / 3 seg [Freer, 2000]) en la interface aceite-agua, formando delgadas corazas (5-30 mm de espesor) de hidrato en las gotas, manteniendo el tamaño de las partículas sin cambios (Taylor et al., 2007).

3. Dentro de cada depósito del hidrato, la reducción de núcleos sigue creciendo, como una función de transferencia de masa y el agua se mantiene a través del aceite y los bordes del hidrato disipando así energía de formación. Puede haber agua libre dentro y entre las gotas, permitiendo así fuertes fuerzas de atracción capilar entre las gotitas del hidratado.

4. Gotas de Hidratación recubierto de aglomerado para tapar la tubería. Este complemento es un principio sobre todo agua, encapsulada dentro de las pequeñas capas hidratadas, aunque el tapón actúa como un sólido este puede extenderse a una estructura más sólida con el paso del tiempo.

## **CAPÍTULO 2. INHIBIDORES: MÉTODO PREVENTIVO**

El ambiente en el que se desarrollan las operaciones de producción y de perforación es en su mayoría en aguas profundas, es por lo tanto necesario que estas operaciones consideren el riesgo potencial al que se exponen por la posible formación de tapones originados por hidratos de gas durante la perforación de un pozo, así mismo este problema se propaga a las instalaciones y tuberías localizadas en plataforma marina y en equipos submarinos.

Existen diversas posibles soluciones para mitigar el riesgo en caso de que se forme un tapón de hidrato en producción o terminación de pozos en aguas profundas: (1) Un inhibidor de hidrato puede ser inyectado en el interior de la perforación; (2) la tubería puede ser aislada; (3) el pozo puede ser calentado. La solución más comúnmente empleada es el uso de inhibidores o aislamiento [21]. Cada una de estas soluciones tienen sus ventajas y desventajas. Los sistemas de inhibición con metanol son muy efectivos, pero el costo de los sistemas de metanol en pozos de aguas profundas y líneas submarinas es muy caro. Por el contrario, el aislamiento es menos caro, pero no es del todo efectivo como un sistema de inhibición de hidratos.

El aislamiento puede ayudar a mantener la temperatura de la perforación mientras el pozo está en producción; sin embargo, durante la etapa inicial y cuando el pozo en producción está cerrándose la abertura es generalmente fría. Por consiguiente, en muchos casos, un sistema de inhibición de hidratos puede ser requerido durante la producción inicial y cuando el pozo se está cerrando, aunque este se mantenga aislado.

Este documento revisa los métodos que pueden ser usados para evaluar el potencial de formación de hidratos en un pozo, la estimación de la velocidad de inyección de inhibidor de hidrato, y el desarrollo de sistemas de inhibición de hidratos.

## 2.1 Tipos de inhibidores

Existen dos tipos de inhibidores, los más conocidos y usados son los inhibidores termodinámicos. Existe además otro tipo de inhibidores son los conocidos como no termodinámicos o cinéticos.

## 2.2 Diseño de Inhibidores térmicos

Los inhibidores térmicos que habitualmente se emplean en la costa marina para inhibir la formación de los hidratos se encuentran el metanol, monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol. Se emplean en unidades deshidratadoras de gas para remover el vapor de agua en la corriente de gas húmedo antes de la exportación del gas a la tubería [15]. El gas es deshidratado para evitar la formación de hidratos en las líneas submarinas. El inhibidor más comúnmente usado para perforación en aguas profundas es el metanol y el etilenglicol. De estos dos el metanol es más usado.

Tabla 8. Comparación de inhibidores de Hidrato de gas.

Propiedad	Metanol	Etilénglicol	Dietilénglicol	Trietilenglicol
Densidad, lb/gal	6.6	9.3	9.3	9.4
Masa molecular	32.04	62.07	106.12	150.17
Viscosidad, cp (a 68 °F)	0.6	20.9	35.7	47.9
Punto de ignición, °F	58	240	290	330
Efectividad en inhibición de hidratos	Mejor	←	→	Peor

FUENTE: Propiedades de metanol, Usos, Almacenamiento y Manejo, Dupont Manual de Referencia

La tabla 8 compara las propiedades de los cuatro inhibidores más usados. Como se observa en la tabla, el metanol es el inhibidor de hidrato más efectivo a causa de las siguientes razones:

- En una base de peso el metanol proporciona la más grande inhibición de estos 4 inhibidores. En la Figura 2.1 se muestra la velocidad de inyección requerida como función de la temperatura y del tipo de inhibidor. Por ejemplo a condiciones de 42° F (6 °C), 8000 psi (55 MPa), la velocidad de producción de agua es de 200 barriles/día (32 m<sup>3</sup>/día), la velocidad requerida para el monoetilenglicol es 5.9 gal/min (22 L/min) comparado a 4.1 gal/min (16 L/min) del metanol. [15]

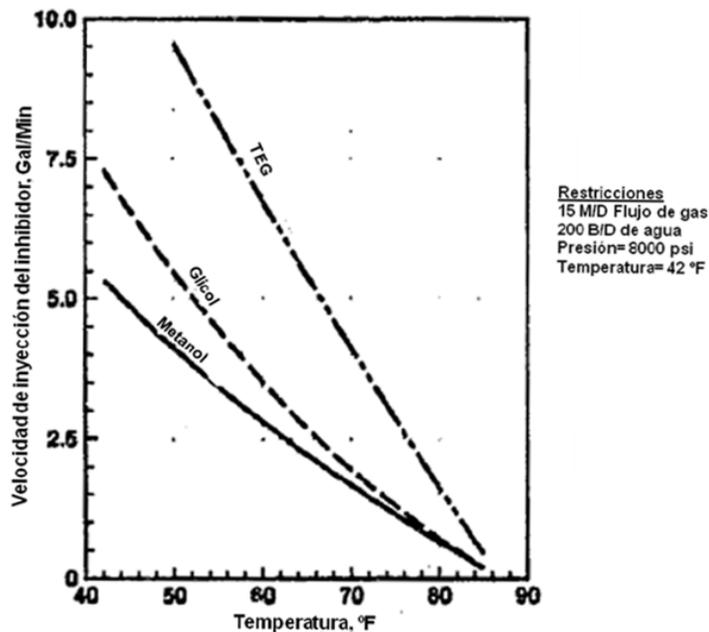


Figura 2.1 Requerimiento de inhibidor como una función de la temperatura del pozo.  
(Sloan, 1990)

- A causa de la baja densidad del metanol y la baja viscosidad del fluido es el mejor inhibidor apto para inyectarse a través del largo y pequeño diámetro del tubo [14]. Las propiedades físicas pueden repercutir en el tamaño de línea o en la disminución de la presión de bombeo.

- Como el metanol es una molécula muy pequeña puede más fácilmente reaccionar con la superficie de los hidratos sólidos a velocidades más rápidas. La disociación de hidratos con metanol ocurre de forma más rápida que con un glicol y por consiguiente las fusiones de los hidratos son más efectivas [15].

Sin embargo, el metanol es más tóxico que otros inhibidores, además existe un riesgo mayor de ocasionar problemas con el manejo de este inhibidor. Por ejemplo el metanol tiene una baja presión de vapor y temperatura de ignición [8]. Por tal motivo se deben tomar prevenciones especiales para el almacenamiento de metanol en tanques. La planeación en la logística y transporte de inhibidores a los pozos debe considerar las precauciones apropiadas para evitar posibles derrames. Un ejemplo de este problema fue el derrame ocasionado de varios cientos de galones de metanol cerca de Fairbanks, Alaska en diciembre del 89 obteniendo como consecuencias una evacuación total en la zona, la remediación y limpieza de suelos [9].

Como una alternativa al metanol y glicol, se han utilizado surfactantes<sup>12</sup> u otros materiales [10]. Estos materiales son reportados cinéticamente como inhibidores de hidratos [15]. La cinética del inhibidor es distinguida por intervenir en el núcleo de formación del hidrato y reducir o detener el crecimiento de estructuras de hidrato dentro de la fase acuosa [6]. Para prevenir la formación de hidratos durante las operaciones de perforación una alternativa puede ser la adición de sustancias al lodo de perforación que eviten la aglomeración de moléculas de gas [15].

Estas sustancias pueden ser aquellas constituidas por moléculas que tienen ramificaciones, algo parecido a los surfactantes ó bien asfáltenos<sup>13</sup> a

---

<sup>12</sup> **Surfactantes o tensoactivos:** Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

<sup>13</sup> **Asfáltenos:** Mezcla de hidrocarburos que resulta de la destilación fraccionada del petróleo crudo.

concentraciones bajas. Al respecto, en la patente solicitada 2000-002185, se propone usar fluidos con constituyentes que forman hidratos, como el agua, y poner en contacto el fluido con una cantidad efectiva de inhibidor, en donde el inhibidor comprende un polímero sustancialmente soluble en agua que tiene una pluralidad de una o más unidades seleccionadas del grupo consistente en esteres de n-acildeshidroalanina y amidas de n-acildeshidroalanina].

### **2.2.1 Profundidad de inyección**

Generalmente, una línea de inyección es instalada en los tres subniveles del mar, a causa de que el suelo marino es frecuentemente el punto más frío del pozo. Una segunda línea de inyección debe ser instalada bajo el suelo marino para mitigar la posibilidad de formación de hidratos en el suelo marino. El primer paso para determinar la profundidad de inyección del inhibidor es determinar los disturbios en los perfiles de temperatura de la formación [10]. El próximo paso es determinar la temperatura de equilibrio de hidratos para el reservorio de gas y la salinidad del agua. La línea de inyección debe ser instalada a la mayor profundidad en la cual los disturbios de la temperatura de la formación son controlados y está debajo de la temperatura de equilibrio de hidratos del reservorio de gas y agua. Es mejor tener dos puntos de inyección con líneas separadas de entrada en la superficie. [15]

### **2.2.2 Capacidad máxima de flujo de la línea de inyección química**

Los inhibidores son bombeados bajo líneas de pequeños diámetros de la superficie a los tres subniveles del mar o a un punto de inyección bajo el suelo marino. A causa de la alta fricción por la presión para bombear bajo las pequeñas líneas, la presión de inyección puede requerir presiones altas de bombeo en las líneas. El diámetro de línea, la capacidad de bombeo y la presión de trabajo debe ser medido propiamente para llevar la velocidad de flujo requerida del inhibidor.

La presión de inyección superficial puede ser calculada por la ecuación de flujo:

$$P_s = P_{wb} + P_{fr} - P_{hyd}$$

Donde:

$P_s$ = Presión de inyección superficial.

$P_{wb}$ = Presión del tubo o del pozo al punto de inyección bajo el agujero.

$P_{fr}$ = Fricción de la presión de goteo para bombear el inhibidor bajo la línea.

$P_{hyd}$ = Calor hidrostático de la columna de inhibidor en la línea de inyección.

$P_{fr}$ = Es la presión de goteo para una sola fase, flujo de líquido Newtoniano a través de una tubería circular.

Para ¼-pulgada (6.4 mm) a 1/2-pulgada (13 mm) en líneas, la fricción de la presión de goteo incrementa con la densidad del inhibidor. Bajo condiciones de flujo-laminar, la presión de goteo es solamente proporcional a la viscosidad [15]. La Figura 2.2 compara la presión de inyección superficial requerida para el bombeo de metanol, etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol. Como se muestra en la figura, el metanol tiene la más baja presión de inyección para una capacidad de flujo dada. Por ejemplo para el mismo diseño de sistema de inyección y presión de inyección límite es de 10 000 psi (69 MPa), el metanol puede ser bombeado a 3.8 gal/min (14 L/min) considerando solamente 1.1 gal/min (4.2 L/min) de tri-etilenglicol puede ser bombeado.

Además el tri-etilenglicol es el menos efectivo de los inhibidores como se describe en la Figura 2.2. Como resultado el uso de cualquiera de los glicoles probablemente requerirá líneas de inyección más grande en el agujero.

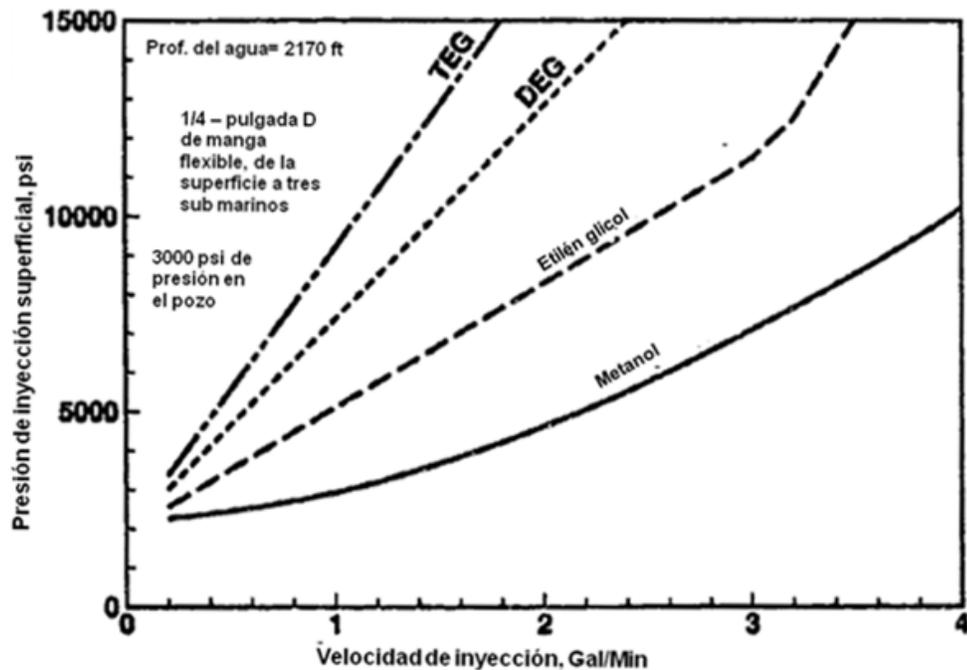


Figura 2.2 Presión de bombeo superficial como una función de velocidad de inyección del inhibidor (Kalogerakis, 1993).

## 2.2 Inyección química

Hay varios problemas clave que deben ser considerados en el diseño de las líneas de inyección. Uno de los criterios más importantes es que las líneas tengan un colapso adecuado y una capacidad de presión resistente a la explosión. La presión de colapso de las líneas debe exceder la diferencia entre la presión hidrostática externa a la circulación y la presión hidrostática interna del inhibidor. [15] Este diferencial de presión es un máximo al punto de inyección en el agujero. La línea debe tener una adecuada capacidad de presión de estallido la cual excede la presión máxima de trabajo de la inyección bombeada.

Para sistemas de realización submarina bajo largos términos de operación, la filtración potencial de metanol a través de la pared de las mismas mangas flexibles debe ser considerada. Dependiendo del material de construcción, tiempo y presión interna del fluido, el metanol filtrado puede contaminar otras mangas en el umbilical o posiblemente ser descargado al medio ambiente.

Para los pozos submarinos una serie de líneas de inyección, una por pozo es generalmente atada y extendida de la superficie al suelo marino. Sin embargo nuevos desarrollos permiten el uso de un controlador de flujo que permite una línea de inyección de la superficie a los pozos plantados<sup>15</sup>. Entonces una serie de controladores de flujo suministra el químico a velocidades de presión determinada para cada pozo. Este sistema reduce el número de líneas de la plataforma o canales de producción.

#### **2.2.4 Bombeo de inyección.**

El bombeo de inyección del inhibidor debe ser propiamente diseñado para ser compatible con el inhibidor de hidrato. Por ejemplo cuando el metanol es usado, especialmente el sello elastómero<sup>14</sup> que es compatible con el metanol debe usarse para la bomba de inyección, válvulas y montajes [15]. Además subsecuentemente el metanol tiene tal pequeño tamaño de molécula y puede comportarse como un solvente mutuo, metal-a-metal por las conexiones de línea de la inyección química.

#### **2.2.5 Aislamiento.**

El uso de aislamiento alrededor del tubo resulta en una alta temperatura durante la producción pues se reduce la pérdida de calor al medio ambiente, particularmente cerca y por encima del lecho marino.

---

<sup>14</sup> **Sello elastómero:** Sello que cuenta con la particularidad de ser elástico y flexible, es decir, se deforman al someterlos a una fuerza pero recuperan su forma inicial al suprimir la fuerza.

Una ventaja que ofrece el aislamiento del tubo es la reducción del volumen inyectado de inhibidor; en algunos casos si el sostén de la temperatura en el pozo es lo suficientemente alta, la inyección del inhibidor puede ser detenida completamente después de conservar el calor en el pozo.

Durante un periodo de cierre de la producción, el enfriamiento bajo el perfil de temperatura, dependerá del tipo de ambiente, la efectividad del aislamiento y el tiempo del flujo presente en el pozo.

La temperatura dentro del pozo o tubo deberá permanecer por encima de la temperatura de formación de hidratos. Generalmente para los sistemas de producción en aguas profundas, es mejor aislar la sección del tubo expuesta a la columna de agua para minimizar las pérdidas de calor al medio ambiente.

### **2.2.6 Métodos para lograr el aislamiento de un tubo.**

La tubería puede ser aislada por varios métodos. El tipo más efectivo de aislamiento es el que usa doble pared de tubo con un gas o vacío en el espacio anular. Otra opción de aislamiento es usar gas nitrógeno en el anular del tubo de producción y el riser<sup>15</sup> de producción ó línea de flujo.

### **2.2.7 Precipitación de sales.**

Una consideración importante, a menudo pasada por alto es el potencial para la precipitación de sales del agua de formación o preparación de la salmuera cuando largas cantidades de inhibidores de hidratos son bombeadas al pozo. La presencia de alcoholes, como el metanol o monoetilenglicol baja la solubilidad de muchas sales orgánicas en agua. La Figura 2.3 muestra la solubilidad límite de NaCl en la presencia de metanol y etilénglicol.

---

<sup>15</sup> **Riser:** es un tubo de gran diámetro que va desde la plataforma o barco de perforación hasta el lecho marino en la perforación de pozos marinos; y dentro del cual se baja la tubería de perforación e instrumentos necesarios en la perforación del pozo.

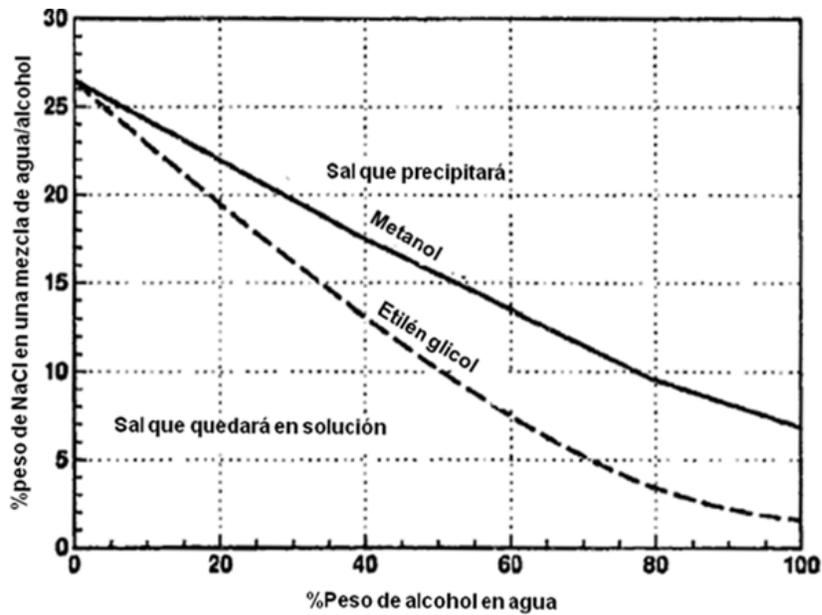


Figura 2.3 Límite de solubilidad de sal NaCl en soluciones agua/alcohol, temperatura 77 °F (Stephen, 1964)

La Figura 2.4 muestra la solubilidad de cloruro de calcio en metanol. Como se muestra en estas figuras, la alta salinidad de las salmueras son mezcladas con grandes cantidades de metanol o glicol, la sal puede precipitar de la salmuera. [11]

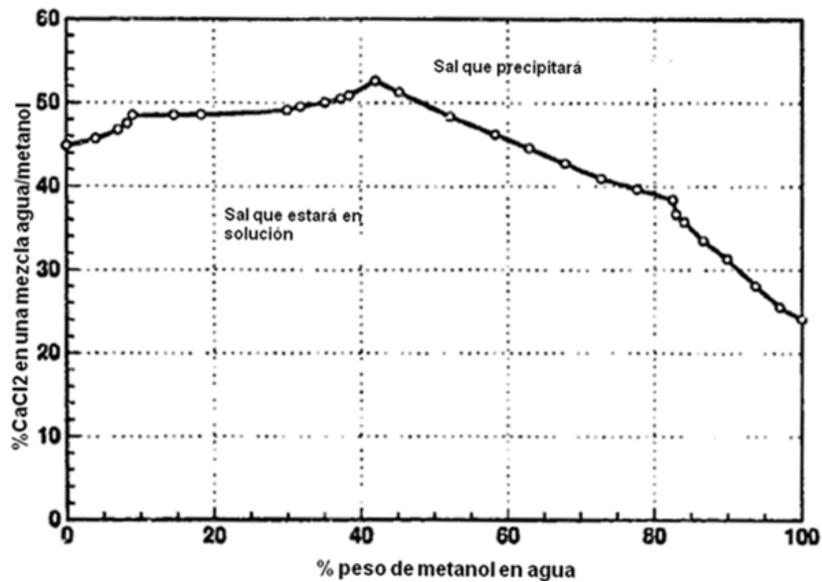


Figura 2.4 Solubilidad límite de  $\text{CaCl}_2$  en soluciones de agua/metanol (Stephen, 1964)

## 2.2.8 Casos de aplicación de inhibidores termodinámicos en pozos de aguas profundas

El seguimiento de estos ejemplos, representan varias aplicaciones exitosas de las metodologías de inhibición de hidratos. En cada caso, el horario de inyección de inhibidor de hidrato, fue desarrollado específicamente en base a las condiciones del pozo y del reservorio. El sistema de inyección del inhibidor (líneas y bombas) se diseñó propiamente con la capacidad adecuada y de acuerdo a los procedimientos pre-determinados.

### 2.2.8.1 Caso I Pozo de aguas profundas en el Golfo de México

El primer ejemplo revisado en un pozo de aguas profundas en un tirante de agua de 2600 ft (793 m) en el Golfo de México. El pozo de exploración fue perforado y probado en 1988. Las peores condiciones de punto frío sobre el suelo marino en el tubo, fueron de 42 °F (6 °C) y 4000 psi (28 MPa), lo cual fue de 30 °F (17° C) debajo de las condiciones de equilibrio de hidratos con el agua dulce.

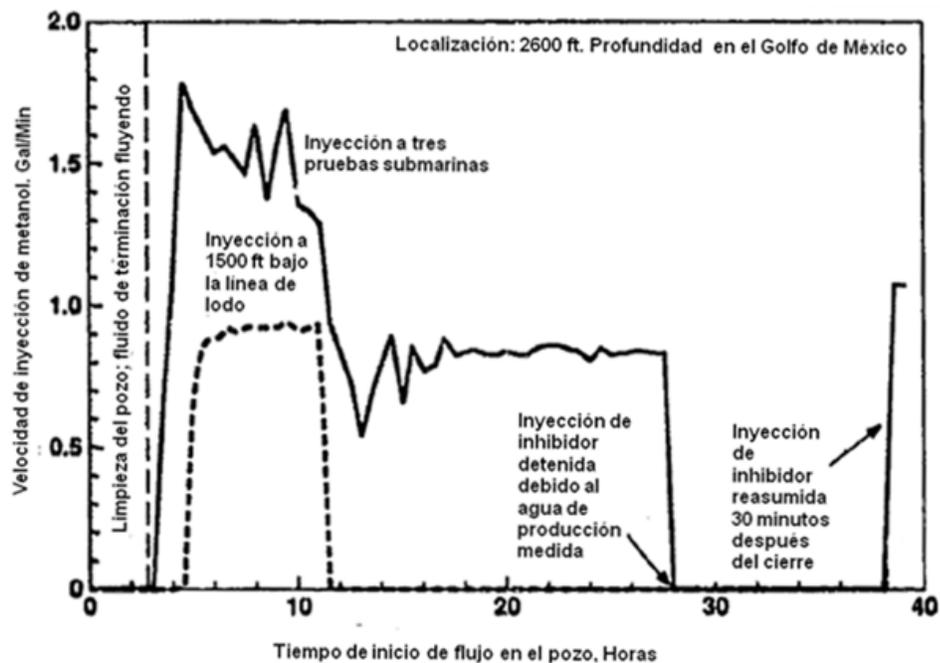


Figura 2.5 Ejemplo de campo 1: Historia de inyección de metanol (Dennis G, 1993)

La Figura 2.5 muestra la historia de inyección actual del metanol con este modo se probó la producción de este pozo. Durante las primeras tres horas el metanol no fue inyectado a causa de que 13.5 lb/gal de la salmuera preparada estaba inicialmente fluyendo. Durante este periodo no hubo producción de aceite y gas. De este modo, la inyección con metanol no se requirió.

Después el aceite y el gas empezaron a fluir bajo el pozo, la inyección de metanol fue iniciada a 1.5 gal/min. (5.7 L/min) en el punto de inyección a 1650 ft (503 m) bajo el suelo marino. Así en el tubo cerca del suelo marino y previamente calentado, la velocidad de inyección del metanol fue reducida a 1 gal/min (3.8 L/min). La temperatura del pozo superficial declinó de 80 a 75 °F y la temperatura del flujo también decreció, así como los fluidos del agujero frío cerca del suelo marino alcanzaron la superficie. Sin embargo la temperatura fluyendo, todavía era más alta que la temperatura estática del suelo marino de 42 °F. Por eso es justificable la baja velocidad de inyección de metanol durante la producción. Después de 28 horas se detuvo la inyección de metanol. Esto porque el pozo no produjo cantidades considerables de agua.

Aproximadamente 30 minutos antes que la producción se detuviera, el inhibidor inyectado, se reasumió a 1 gal/min. A causa de las altas pérdidas de calor, el pozo se enfrió rápidamente, especialmente cerca del suelo marino. Este pozo se probó exitosamente sin ninguna formación de hidratos ni problemas operacionales.

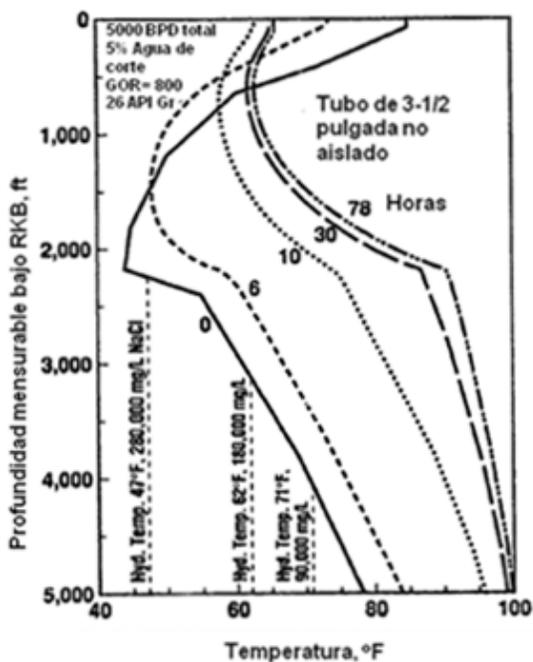
### 2.2.8.2 Caso II Prueba de producción en el Golfo de México

El segundo ejemplo considera la prueba de producción de un pozo de exploración en 2100 ft (640 m) de agua en el Golfo de México en 1991. El incremento de temperatura en el flujo y reducción de los riesgos de formación de hidratos, en un análisis de tubo aislado fue realizado. WELLTEMP<sup>16</sup>, la simulación de la producción y el periodo de cierre ayudó a determinar la longitud óptima y costo efectivo del aislamiento. El análisis térmico indicó que el aislamiento encima de la columna de agua a unos cientos de pie bajo el suelo marino habría de proveer un éxito en el mantenimiento de altas temperaturas en la línea de flujo. El análisis indicó que ese aislamiento del tubo en el pozo bajo el suelo marino no era benéfico. Esto causó que una vez más la producción se detuviera.

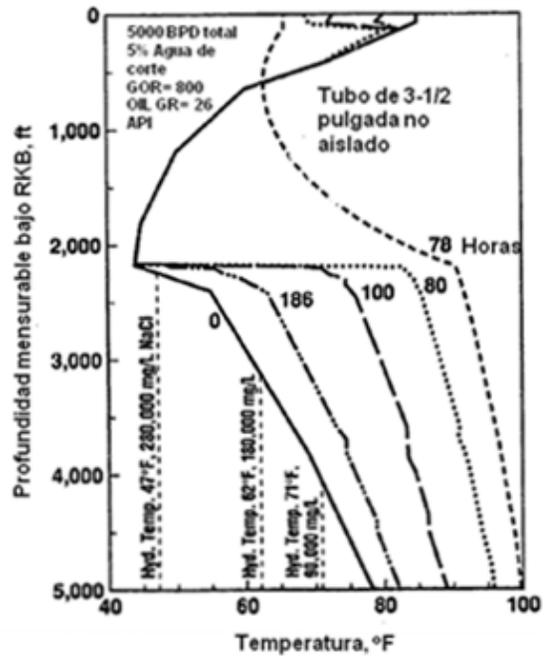
La sección aislada habría de enfriarse más rápidamente que la sección no aislada especialmente para una prueba de producción muy corta. La Figura 2.6 hasta la 2.9 ilustra los análisis térmicos resultantes. Estas Figuras muestran la predicción de perfiles de temperaturas de los pozos para 78 horas de producción seguidas de 104 horas de cierre (186 horas en total). Note como ejemplo, que una velocidad de flujo de 5000 barriles/día (795 ft<sup>3</sup>/día), la temperatura del suelo marino para el tubo no aislado asciende de 44 °F a 90 °F en 78 horas (Ver Figura 2.6). Sin embargo la temperatura de flujo de línea es cerca de 63 °F, por eso requiere metanol ó inhibidor de hidratos. De nuevo la producción es detenida, la tubería no aislada expuesta a la columna de agua enfría rápidamente dentro de 2 horas posteriores al cierre debido a que el océano absorbe el calor rápidamente (Ver Figura 2.7).

---

<sup>16</sup> WELLTEMP: Programa de computación y materiales asociados a los mismos, un código de computadora para determinar temperaturas en el fondo del pozo.



**Figura 2.6** Ejemplo de campo 2: Levantamiento de temperatura durante el seguimiento de la producción (tubería no aislada).



**Figura 2.7** Ejemplo de campo 2: Bajo enfriamiento al seguir el cierre de la producción (tubería no aislada). [12]

En contraste, para una tubería aislada, la temperatura es alta en el flujo del pozo, como se muestra en la Figura 2.8. En este ejemplo, la tubería está aislada de 400 a 5400 ft sobre 3300 ft bajo el suelo marino. De nuevo la producción es detenida y la sección aislada bajo el suelo marino se enfría más rápidamente que el equivalente de tubería no aislada. Esto puede ser ilustrado por comparación del bajo enfriamiento en los perfiles de temperatura para la sección del agujero bajo el suelo marino por un tubo no aislado (Figura 2.7) y un tubo aislado (Figura 2.9)

La razón por la cual la tubería aislada, bajo el suelo marino enfría más rápidamente que la tubería no aislada, es por que durante la producción de fluidos en el pozo, estos se calientan cerca de la región de formación en el pozo. En el caso del tubo aislado, las pérdidas de calor al medio ambiente son muy bajas. Por consiguiente, la región cerca del pozo, está relativamente fría. Tan pronto como la

producción se detenga, la región fría cerca del agujero, causará un rápido goteo en la temperatura del pozo. En contraste, en el caso del tubo no aislado, bajo el suelo marino las altas pérdidas de calor durante la producción sirven como energía térmica en la región cerca del agujero. El tiempo que se requiere para el cierre es largo y existe mayor calor disipado, el cual reduce la velocidad de declinación de la temperatura en la tubería. No se observó formaciones de hidratos durante las pruebas de operación en este pozo.

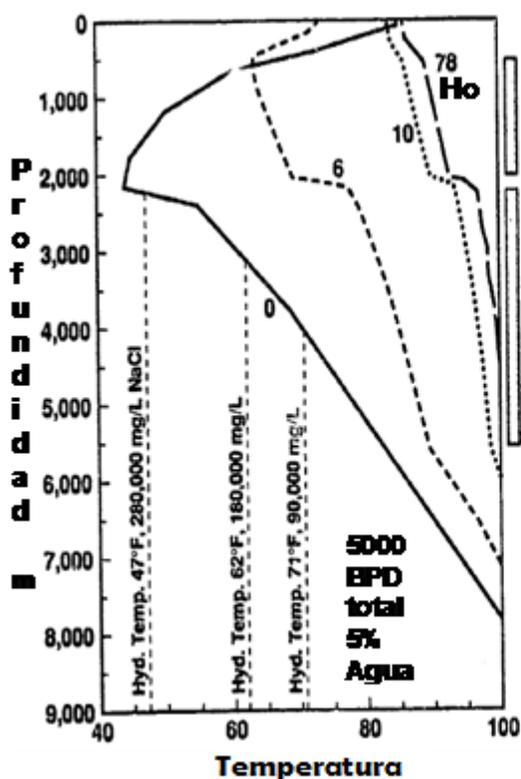


Figura 2.8 Ejemplo de campo 2: Levantamiento de temperatura durante el seguimiento de la Producción (tubería aislada).

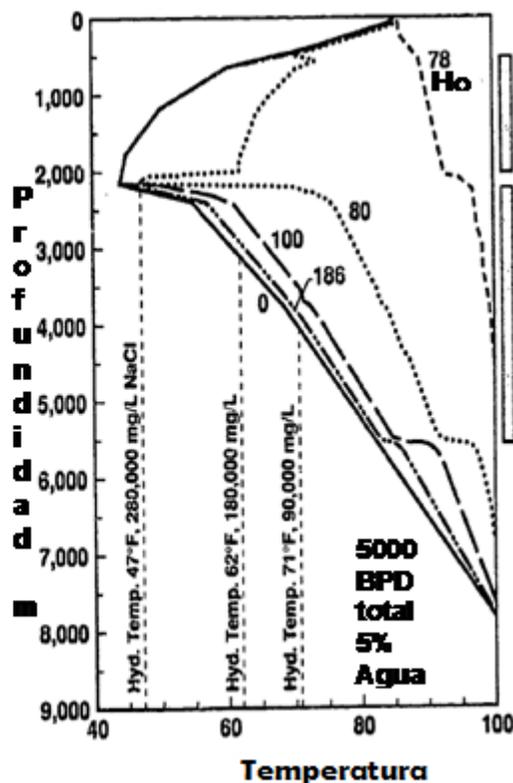


Figura 2.9 Ejemplo de campo 2: Bajo enfriamiento al seguir el cierre de la Producción (tubería aislada). [12]

### **2.2.8.3 Caso III Producción de gas en la plataforma Alabaster**

El proyecto Zinc es localizado a una profundidad de 1500 ft de agua (457 m) en el Golfo de México. Este reservorio de gas fue desarrollado con diez pozos submarinos. La producción de gas fluía a través de una línea submarina conectada a la Plataforma Alabaster, localizada a seis millas en 470 ft de agua.

Para inhibir la formación de hidratos, el metanol estaba siendo inyectado a través de líneas de inyección química en el umbilical de la plataforma Alabaster a los pozos de Zinc. La capacidad es disponible para la inyección a tres subniveles marinos y bajo agujeros de 1400 ft bajo el suelo marino [13]. Las velocidades de inyección de metanol requeridas son estimadas desde 0.3 a 0.7 gal/min, dependiendo de la velocidad de agua producida. La Plataforma Alabaster tiene un tanque de almacenamiento de metanol con una capacidad de 500 barriles. La preparación de los pozos de Zinc mantenía consigo la estimulación con ácido nitrificado y limpieza de la plataforma Alabaster. Sin embargo, las grandes cantidades de agua dulce en el ácido, incito en la mezcla la formación de hidratos en el suelo marino de Zinc a las condiciones de 46 °F y 2800 psi. Basado en cálculos la velocidad de inyección requerida de metanol podría estar en el rango de 6 a 9 gal/min dependiendo si se asume la concentración del ácido antes mencionado. El ácido fue premezclado con 25% en volumen de metanol para inhibir los hidratos en las condiciones del suelo marino. Este paso eliminó la necesidad de eliminar metanol a altas velocidades bajo las líneas de inyección durante la limpieza del pozo e inicio de las operaciones de producción. La mezcla de metanol y ácido fue exitosamente bombeada al agujero para estimular el pozo. El ácido y el metanol recorrieron la línea de tubería sin que existieran problemas de tapones de hidratos.

#### 2.2.8.4 Caso IV Prueba de producción de gas en el Golfo de México

En 1989, otra operación realizada en una prueba de producción de un pozo de gas en aguas profundas en 3500 ft de agua en el Golfo de México. Y con 1000 ft de línea de tubería de 1/2 – pulgada de diámetro se instaló bajo el suelo marino. El monoetilenglicol fue inyectado a velocidades en el rango de 1 a 4 gal/minuto. Esta velocidad estuvo diseñada para inhibir los hidratos con la producción de agua a velocidades de 250 barriles/día a condiciones de suelo marino de 39° F y presión de cierre de 6700 psi. [14]

### 2.3 Inhibidores cinéticos o no térmicos

También denominados THI o inhibidores por efecto umbral, los inhibidores **cinéticos** no desplazan el equilibrio termodinámico de formación de hidrato sino que extienden el tiempo de inducción (es la duración entre la caída del sistema en la región de hidratos y el comienzo de la formación efectiva del hidrato). Recordemos que la termodinámica nos permite predecir si una reacción determinada va a tener lugar y la cinética nos indica en cuanto tiempo la reacción va a trascurrir.

Los químicos modificadores del tiempo de inducción de formación del hidrato se denominan KHI y los que modifican las partículas de hidratos cambiando la aglomeración de los cristales de hidratos se denominan AA (antiaglomerantes). Algunos inhibidores son surfactantes que evitan la adherencia de los hidratos a las líneas o forman emulsiones O/W que interfieren con el proceso de cristalización. Todos los inhibidores cinéticos se conocen como LDHI o inhibidores de bajo dosaje.

Los inhibidores AA trabajan en un nivel diferente, pues no previenen la formación del hidrato, pero previenen la acumulación de los hidratos dentro del tapón. El hidrato se encuentra en una mezcla que puede ser todavía transportado en una línea no tapada.

El uso de un anticoagulante implica el transporte de un producto de la mezcla. La formación de las partículas en el fluido, modifican las propiedades del flujo; en un régimen turbulento, la caída de presión es controlada por la fricción mientras que en régimen laminar se debe a los cambios de viscosidad aparente. [15]

Se han reportado aplicaciones en campo de los anticoagulantes. Thieu and Frostman [16], describen la aplicación en la producción en campo de 8 MMCFD de gas, 220 bpd de aceite, y alrededor 3 BDP de agua. El operador estuvo inyectando cerca de 170 gal/día de metanol, pero aun existía el problema de los hidratos. Ellos cambiaron el régimen que incluía una inyección de 4 gal/día por un anticoagulante e inicialmente inyectaron 27 gal/día de metanol. Subsecuentemente la inyección de metanol fue terminada.

A continuación se describen brevemente otras aplicaciones en campo:

1. Cowie et al. Describe la aplicación de un inhibidor anticoagulante en una plataforma costera a las afueras de Louisiana. Su producción incluía 65,000 bpd of aceite, 68 MCFD de gas, y agua, que se transporta a las instalaciones de procesamiento a través de 41 kilómetros de longitud, diámetro de tubería de 12 pulgadas.[16]
2. Klomp et al. Describe la aplicación de un inhibidor de anticoagulante en una región del Mar del Norte Holanda. Donde se produce gas, petróleo crudo ceroso, y el agua.[16]

### 2.3.1 Evolución de los LDHI

La idea de los LDHI<sup>17</sup> provino de observar que ciertos peces no se congelan a temperaturas por debajo de cero en aguas dulces debido a la secreción de una proteína que adherida a los cristales de hielo microscópicos previene su crecimiento [17].

La primera generación de KHI fueron polímeros de pirrolidona<sup>18</sup> o caprolactama<sup>19</sup> (1994) [18]. La ventana de aplicación de los KHI no está limitada por el corte de agua como sucede con los inhibidores termodinámicos sino por el máximo sub-enfriamiento obtenido en el sistema. La primera generación de KHI podía garantizar 15°F de sub-enfriamiento. La segunda generación ya llegaba a 20 °F. En operaciones offshore no es infrecuente operar con sub-enfriamientos de 35°F.

Los AA de última generación tienen en su estructura un extremo “hidratofílico<sup>20</sup>” y otro “hidratofóbico<sup>21</sup>” cuyos efectos se combinan para dispersar el hidrato incipiente en la fase líquida del hidrocarburo. Ciertas sales de amonio cuaternarias y compuestos de fosfónio son efectivos AA para sub-enfriamientos de 40 °F y más.

---

<sup>17</sup> **LDHI:** El uso de inhibidores de la baja dosis de hidrato, es uno de los métodos óptimos para el control de problemas de la formación de hidratos de gas y asegurar su flujo en sistemas de producción de petróleo y gas.

<sup>18</sup> **Pirrolidona (Povidona):** es un polímero sintético de la vinilpirrolidinona, que actúa como un surfactante no-iónico. Es un polímero higroscópico, amorfo, suministrado como polvo blanco de flujo libre con olor característico débil, en solución acuosa.

<sup>19</sup> **Caprolactama:** es una molécula clave en la síntesis del nylon, de fórmula química C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO. Se obtiene a partir del tolueno.

<sup>20</sup> **Hidratofílico:** Parte de la molécula del hidrato que interacciona con las moléculas de agua

<sup>21</sup> **Hidratofóbico:** Parte de la molécula del hidrato que no es capaz de interaccionar con las moléculas de agua ni por interacciones ión-dipolo ni mediante puentes de hidrógeno.

Mientras que el metanol se debe usar entre 10 y 60% del volumen de fase acuosa (se estimó en U\$S 150MM/año el gasto mundial de metanol para el tratamiento de hidratos de gas), los LDHI son efectivos a menos de 1%p de la fase acuosa [15].

El reemplazo de metanol por LDHI (PVP polivinilpirrolidona) permitió reducir el costo de tratamiento en más del 50% siendo el inhibidor efectivo a menos del 0.1% de la fase acuosa [14].

El funcionamiento efectivo a muy bajas concentraciones (debajo de 1000 ppm) ha hecho que también se denomine a los LDHI como THI (threshold hydrate inhibitors). El grupo de los AA tiene algunas limitaciones, aunque operan por largos periodos y con altos sub-enfriamientos, resultan ser tóxicos, necesitan de 50 a 70% de corte de hidrocarburo del de agua y empeoran la calidad del agua coproducida por formación de emulsiones.

La segunda generación de LDHI son los denominados KHI que son químicamente polímeros de 1º generación modificados. Pueden controlar hidratos durante 48 hrs. Con sub-enfriamientos de 13°C (los de primera generación logran 8°C por 24hrs.). Las dosis usuales son de alrededor de 0.5% (5000 ppm). [15]

## **2.4 Ventajas y desventajas de los inhibidores**

La selección de inhibidores para las operaciones en campo puede traer aparejada una compensación asociada de ventajas y desventajas en lo que respecta a su uso. Debido a los requerimientos de la situación se deben de tener en cuenta muchos factores a la hora de elegir una clase de inhibidor, no siempre se puede escoger un solo inhibidor para todo el proceso, en ocasiones es necesario que se complementen los inhibidores termodinámicos con los LDHI y que actúen sinérgicamente siempre y cuando que ambos no sean antagónicos porque usualmente la transición de cambio de termodinámicos a cinéticos es gradual y se usan ambos simultáneamente.

Tabla 9. Comparación de las ventajas y desventajas en el uso de los inhibidores termodinámicos vs los LDHI

	<b>Inhibidores cinéticos LDHI</b>		
	<b>Inhibidores termodinámicos</b>	<b>Inhibidores cinéticos (KHIs)</b>	<b>Antiglomerantes (AAs).</b>
<b>Ventajas</b>	<p>La disociación de hidratos con metanol ocurre de forma más rápida, por consiguiente las fusiones de los hidratos son más efectivas.</p> <p>A causa de la baja densidad del metanol y la baja viscosidad del fluido es el mejor inhibidor apto para inyectarse a través del diámetro del tubo.</p>	<p>Modificadores del tiempo de inducción de formación de hidrato. Pueden controlar hidratos durante 48 hrs. Con sub-enfriamientos de 13°C (los de primera generación logran 8°C por 24hrs.).</p>	<p>Su estructura dispersa el hidrato incipiente en la fase líquida del hidrocarburo. Es efectivo para sub-enfriamientos de 40 °F y más.</p> <p>Previenen la acumulación de los cristales de hidrato dentro del tapón</p>
<b>Desventajas</b>	<p>Es más toxico, mayor dificultad de manejo, problemas graves que pueden existir por posibles derrames.</p>	<p>No desplazan el equilibrio termodinámico de formación de hidrato, sólo extienden el tiempo de inducción.</p>	<p>No desplazan el equilibrio termodinámico de formación de hidrato, sólo extienden el tiempo de inducción.</p>
<b>Concentración</b>	<p>Se inyecta aproximadamente (5 gal/hr)</p>	<p>Las dosis usuales son de alrededor de 0,5% (5000 ppm).</p>	<p>0,5% (5000 ppm).</p>
<b>Fase acuosa</b>	<p>Usa de 10 a 60% del volumen de fase acuosa.</p>	<p>Menos del 0,1% de la fase acuosa.</p>	<p>Menos del 0,1% de la fase acuosa.</p>
<b>Toxicidad</b>	<p>Es altamente tóxico causando problemas a la salud y al medio ambiente.</p>	<p>Pueden llegar a ser tóxicos.</p>	<p>Son tóxicos, necesitan de 50 a 70% de corte de hidrocarburo del de agua y empeoran la calidad del agua.</p>
<b>Costo</b>	<p>Los costos de operación se incrementan en transporte, almacenamiento y manejo.</p>	<p>La inversión es muy costosa, pero los costos de operación son más eficientes. Adicionalmente los costos se reducen en problemas relacionados con la salud, seguridad, y medio ambiente.</p>	<p>Desde un punto de vista de operaciones costa fuera, los costos se reducen significativamente en logística.</p>
<b>Almacenamiento</b>	<p>Problemas de logística.</p>	<p>Fácil almacenamiento.</p>	<p>Mejor alojamiento.</p>

Un criterio de selección de inhibidor que tiene gran peso se centra principalmente en el desempeño de este para disociar por completo el hidrato ya que de esta forma se puede controlar y evitar futuras formaciones. De los inhibidores termodinámicos el metanol es sin lugar a duda el más eficiente aun más que el glicol y los de la clase LDHI ya que desplaza el equilibrio de formación, sin embargo resulta ofensivo para el medio ambiente y para la salud de los operadores en caso de un derrame.

Otra prioridad que se antepone en la selección es el costo de inversión y de operación; los inhibidores LDHI pueden llegar a ser más costosos en la inversión pero logran reducir eficientemente los costos de operación. Por el contrario para los inhibidores termodinámicos resulta ser una desventaja, debido al volumen requerido en la operación pues de no administrar bien la dosis, se crean problemas logísticos de transporte y almacenaje lo que impacta en los costos tanto operativos como de capital.

Otra razón importante de elección y por la que se apuesta es por la maniobrabilidad del inhibidor y que éste pueda ser mezclado y bombeado más fácilmente en el equipo de perforación, así mismo que sea de fácil traslado a las instalaciones.

El ambiente de aguas profundas, la combinación de baja temperatura en la línea de lodo y una temperatura de yacimiento significativamente más alta puede conllevar a ciclos de temperatura en el pozo, precipitación de la sal o la formación de asfalteno, parafina e hidratos bloqueadores de la producción cualquiera de los cuales pueden conllevar a riesgos distintivos que podrían amenazar y poner en grave peligro todo un proyecto. Por esta razón es importante elegir la opción que se adapte más a los requerimientos del proyecto procurando mantener un margen de seguridad alto, en caso de que la situación se complique es mejor apostar por el efecto de los dos tipos de inhibidores con la opción de permitir que se forme (termodinámicamente) el hidrato pero modificar su crecimiento (cinéticamente) previniendo la agregación (crecimiento) del hidrato.

## 2.5 Estudio del NaNO<sub>2</sub> (nitrito de sodio) y NH<sub>4</sub>Cl (Cloruro de amonio) como inhibidores

Freitas y Gaspari (2005), mencionan como alternativa de inhibición de hidratos, usar los métodos térmicos, los cuales se hacen por medio de fluidos reactantes. Por ejemplo, las soluciones acuosas de NaNO<sub>2</sub> (nitrito de sodio) y NH<sub>4</sub>Cl (Cloruro de amonio) pueden bombearse en la tubería de inyección. Las soluciones reaccionan exotérmicamente y generan calor para aumentar la temperatura del agua a 140 °C (dependiendo de la concentración de sal y la presión). Estos autores también mencionan que los fluidos de reactante antes mencionados, se inyectaron a una proporción de flujo de 0.5 bbl/min durante 30 minutos en dos ensayos y concluyeron que ambos ensayos eran infructuosos disociando el tapón del hidrato. Sin embargo si se varían las condiciones de flujo y alimentación, conociendo la estequiometría de la reacción se puede optimizar la inyección y lograr resultados favorables en cuanto a la disociación de hidratos.

Analizando la estequiometría de la reacción, se tiene que cuando se calienta la disolución que contiene la mezcla de cloruro de amonio y nitrito de sodio, se desprende nitrógeno, agua y la sal cloruro de sodio.



La temperatura de esta reacción se establece, en base a la que existe en el lecho marino. Por ejemplo, en la Figura 4, se menciona la temperatura de 45 °F (7.2 °C). Esta se tomará como la temperatura de reacción.

Por ejemplo si se tiene 100 gramos de cada reactivo, podemos determinar el reactivo limitante en base a lo siguiente:

Si se considera al  $\text{NH}_4\text{Cl}$  el limitante, entonces:

$$\text{NaNO}_2 \text{ (reacciona)} = \frac{100 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{53.4 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \left( \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \right) \left( \frac{69 \text{ g NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) = 129.21 \text{ g}$$

Si se considera al  $\text{NaNO}_2$  como limitante, entonces:

$$\text{NH}_4\text{Cl (reacciona)} = \frac{100 \text{ g NaNO}_2}{69 \text{ g NaNO}_2} \left( \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{53.4 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \right) = 77.39 \text{ g}$$

De acuerdo a lo anterior, el  $\text{NaNO}_2$ , es el limitante y el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  será el reactivo en exceso. En base al reactivo limitante se calcula la cantidad de productos obtenidos:

$$\text{NaCl} = \frac{100 \text{ g NaNO}_2}{69 \text{ g NaNO}_2} \left( \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{58.4 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} \right) = 84.63 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{100 \text{ g NaNO}_2}{69 \text{ g NaNO}_2} \left( \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 52.17 \text{ g}$$

$$\text{N}_2 = \frac{100 \text{ g NaNO}_2}{69 \text{ g NaNO}_2} \left( \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} \right) \left( \frac{28 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} \right) = 40.57 \text{ g}$$

**Reactivo que no reacciona =  $100 - 77.39 = 22.61 \text{ g NH}_4\text{Cl}$**

La suma de los gramos de producto es 177.37, por lo que el exceso de reactivo se tiene que sumar a esta cantidad para que resulten los 200 gramos de reactivos iniciales, y se respete la Ley de la Conservación de la masa.

Lo anterior, permite concluir que si se usa esta reacción como método térmico para inhibir los hidratos, se debe alimentar suficiente  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para garantizar que todo el  $\text{NaNO}_2$  se consuma.

A continuación se presenta un análisis termodinámico que nos dirá si la reacción se lleva a cabo de forma espontánea, tal vez este análisis explique los resultados negativos que obtuvieron Freitas y Gaspari (2005), al analizar el tapón de hidrato formado.



La entalpía de reacción a condiciones estándar, se puede calcular a partir de las entalpías de formación de cada uno de los reactivos y productos a condiciones estándar tabulados en tablas:

$$-\Delta H_{f, 298K}^{\circ} \text{NH}_4\text{Cl} = 75.38 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{f, 298K}^{\circ} \text{NaNO}_2 = 85.9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{f, 298K}^{\circ} \text{NaCl} = 98.232 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{f, 298K}^{\circ} \text{H}_2\text{O} = 68.31 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{f, 298K}^{\circ} \text{N}_2 = 0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{r, 298K}^{\circ} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_{r, 298K}^{\circ} = (98.232 + 68.31(2) + 0) - (75.38 + 85.9) = -73.57 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{NaNO}_2} = -307.81 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} - \text{NaNO}_2}$$

Con esta entalpía negativa a condiciones estándar, nos podemos dar cuenta que la reacción es exotérmica, es decir se liberan 307.81 KJ de energía por cada mol de NaNO<sub>2</sub> que se consume, posteriormente se presenta el cálculo de la entalpía de reacción a la temperatura (T) a la que se lleva a efecto la reacción, 7 °C (la del suelo marino).

$$\Delta H_{T=280K}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{T=298K}^{T=280K} C_{p,m} dT$$

Suponemos para el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{NaCl}$  la capacidad calorífica media del agua líquida, en este rango de temperatura (280-298 K), ya que estos reactivos y productos, se encuentran en solución acuosa y se considera que la capacidad calorífica sólo depende de la Temperatura porque la presión se considera constante:

$$Cp_m H_2O = Cp_m NH_4Cl = Cp_m NaNO_2 = Cp_m NaCl = 75.291 \frac{J}{molK}$$

$$Cp_m N_2 = 29.125 \frac{J}{molK}$$

$$\Delta Cp_m = [Cp_m NaCl + 2Cp_m H_2O + Cp_m N_2] - [Cp_m NH_4Cl + Cp_m NaNO_2]$$

$$\Delta Cp_m = [75.291 + 2(75.291) + 29.125] - [75.291 + 75.291]$$

$$\Delta Cp_m = 254.998 - 150.582 = 104.416 \frac{J}{mol_{NaNO_2} K}$$

Teniendo la capacidad calorífica media de reacción, se determina la entalpía de reacción:

$$\Delta H_{T=280K}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{T=298K}^{T=280K} Cp_m dT$$

$$\Delta H_{T=280K}^{\circ} = -307.81 \frac{KJ}{mol} + 104.416 \frac{J}{molK} \frac{1KJ}{1000J} (280 - 298)K$$

$$\Delta H_{T=280K}^{\circ} = -309.69 \frac{KJ}{mol} = -309689 \frac{J}{mol_{NaNO_2}}$$

De forma similar, se determina la entropía de reacción  $\Delta S$  a temperatura estándar:

$$S_{(H_2O)liq}^{298K} = \Delta S_{(NH_4Cl)ac}^{298K} = \Delta S_{(NaNO_2)ac}^{298K} = \Delta S_{(NaCl)ac}^{298K} = 8.4131R$$

$$S_{N_2}^{298K} = 23.032R$$

$$\Delta S_{298K} = [S_{NaCl(ac)}^{\circ} + 2S_{H_2O}^{\circ} + S_{N_2}^{\circ}] - [S_{NH_4Cl(ac)}^{\circ} + S_{NaNO_2}^{\circ}]$$

$$\Delta S_{298K} = [(8.4131 + 2(8.4131) + 23.032)] - [8.4131 + 8.4131] R$$

$$\Delta S_{298K} = (48.23 - 16.82)R = 31.4R$$

$$\Delta S_{298K} = 31.4 \left( 8.314 \frac{J}{molK} \right) = 261.09 \frac{J}{molK}$$

Con la entropía estándar, se determina la entropía a la temperatura de reacción:

$$\Delta S_{T=280}^{\circ} = \Delta S_{298K} + \int_{T_0=298K}^{T=280K} \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT$$

$$\Delta S_{T=280}^{\circ} = \Delta S_{298K} + \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T_0} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\Delta S_{T=280K}^{\circ} = \left[ 261.09 + 104.416 \left( \ln \frac{280}{298} \right) \right] \frac{J}{molK}$$

$$\Delta S_{T=280K}^{\circ} = 254.58 \frac{J}{molK}$$

Se observa que la entropía es mayor, porque se tiene la formación de gas en los productos, y las moléculas pasan a un grado de mayor desorden. Con la entalpía de reacción, y el valor de la entropía de reacción, se determina la energía de Gibbs (Fuerza impulsora de la reacción).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = -309689 \frac{J}{mol} - [(280K)(254.58)] \frac{J}{molK}$$

$$\Delta G = -380971.4 \frac{J}{mol}$$

El  $\Delta G$  al ser positivo, indica que la reacción sucede en forma espontánea, el  $\Delta S$  da la contribución del grado de desorden que tienen las moléculas, y  $\Delta H$  la contribución energética.

Esta reacción en el trabajo de Freitas y Gaspari (2005), tal vez no funcionó porque como la reacción es exotérmica y sucede en forma espontánea, la rapidez con que se forman los productos es extrema y no llega de modo suficiente el calor generado al tapón de hidrato. A respecto, en la patente ARO17239B, se expone un procedimiento para el control-termohidráulico de hidratos de gas en pozos submarinos de producción de petróleo, pozos de inyección y conductos para transporte de petróleo. En dicho procedimiento se sugiere preparar en un sólo recipiente una mezcla acuosa equimolar de sales de cloruro de amonio y nitrito de sodio de una concentración de 0.5 y 4.5 molar, posteriormente preparar una

solución de agente activador de ácido acético al 40%v/v y agregar entre 1 y 2% al recipiente que contiene la solución acuosa, de manera que se genere el fluido generador de gas nitrógeno y calor, por último se bombea el fluido y se deja el tiempo suficiente para prevenir la formación de hidrato. En la patente AR009693B1 se sugiere un procedimiento similar solo que con la variante de un cambio en las concentraciones de las sales y el agregado además del agente activador, de celulosa hidroxietílica a una concentración 0.3-1.2% y manteniendo un pH entre 8.0-8.3. Esto con el fin de espesar la solución de sales, antes de agregar el agente activador (ácido acético). En ambas patentes se señala la efectividad del método para disolver los tapones de hidratos.

Las características de la reacción (exotérmica y espontánea), advierte que se requiere una energía de activación ( $E_a$ ) muy pequeña (energía mínima requerida para que se conviertan los reactantes a productos). Por ejemplo si suponemos una energía de activación relativamente pequeña,  $E_a=1000$  J/mol, se determina la constante cinética por medio de la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln k = \frac{1000}{8.314} \left[ \frac{280 - 298}{(280 * 298)} \right]$$

$$k = 0.974 \text{ min}^{-1}$$

Con esta  $k$  se evalúa la velocidad de reacción (en función del reactivo limitante  $\text{NaNO}_2$ ):

$$-r_A = k C_A$$

$$-\left( \frac{dC_A}{dt} \right) = k C_A$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$\ln C_{A_0} = kt + \ln C_A$$

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - kt$$

Sí se toma una concentración inicial de  $C_{A0}=10$  mol/L y el valor de  $k$ , se determina para diferentes tiempos la concentración  $C_A$ , la conversión  $X_A$  y la velocidad de reacción ( $-r_A$ ).

Tabla 10. Variación de la concentración de reactivo limitantes con respecto al tiempo, velocidad de reacción y conversión.

t (minutos)	$C_A$ (mol L <sup>-1</sup> )	$-r_A=-dC_A/dT=kC_A$ (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$X_A=(C_{A0}-C_A)/C_{A0}$ (Conversión)
0	10	9.74	0
0.1	9.07	8.83418	0.093
0.2	8.22	8.00628	0.178
0.3	7.46	7.26604	0.254
0.4	6.77	6.59398	0.323
0.5	6.14	5.98036	0.386
0.7	5.05	4.9187	0.495
0.9	4.16	4.05184	0.584
1	3.77	3.67198	0.623
1.4	2.55	2.4837	0.745
1.7	1.9	1.8506	0.810
1.9	1.57	1.52918	0.843
2.3	1.06	1.03244	0.894
2.8	0.65	0.6331	0.935
3.2	0.44	0.42856	0.956
3.8	0.24	0.23376	0.976
4.4	0.13	0.12662	0.987
5.2	0.063	0.061362	0.994
7	0.01	0.00974	0.999

De acuerdo a los datos cinéticos, se observa que se requiere poco tiempo (siete minutos) para tener una conversión casi completa. Los datos de energía de activación y parámetros de frecuencia no están disponibles para esta reacción, tal vez por la rapidez con que sucede. En la figura A1 y A2, se representan la variación de la concentración con respecto al tiempo y el ajuste de los datos de concentración y tiempo a un modelo de línea recta, que predice la constante cinética de la reacción.

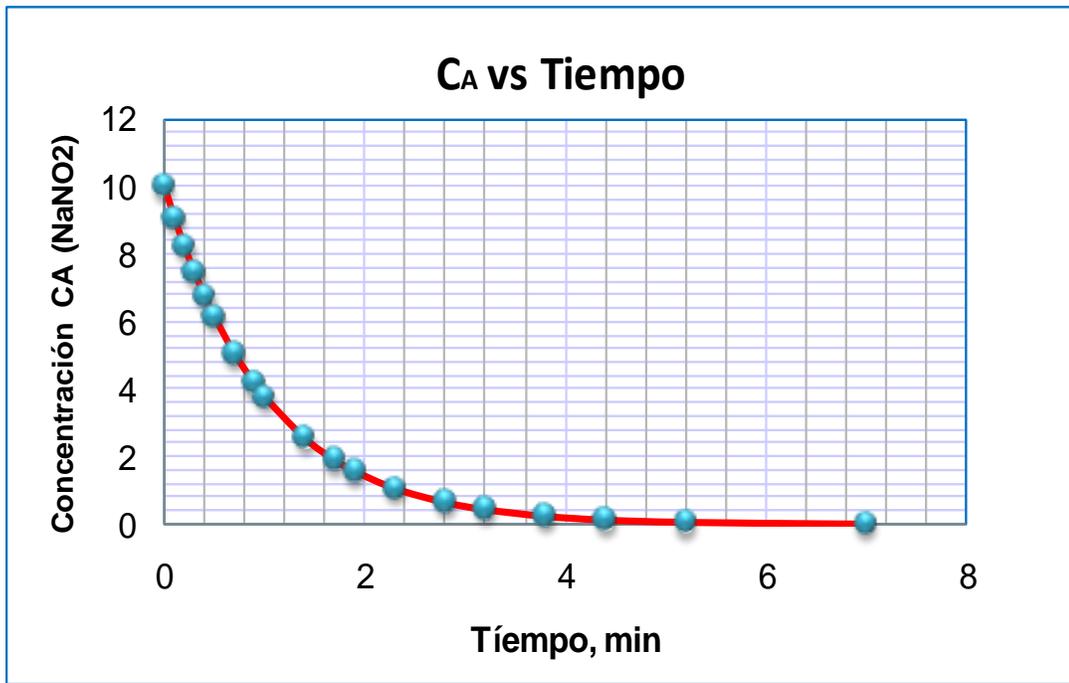


Figura A1. Concentración vs. Tiempo

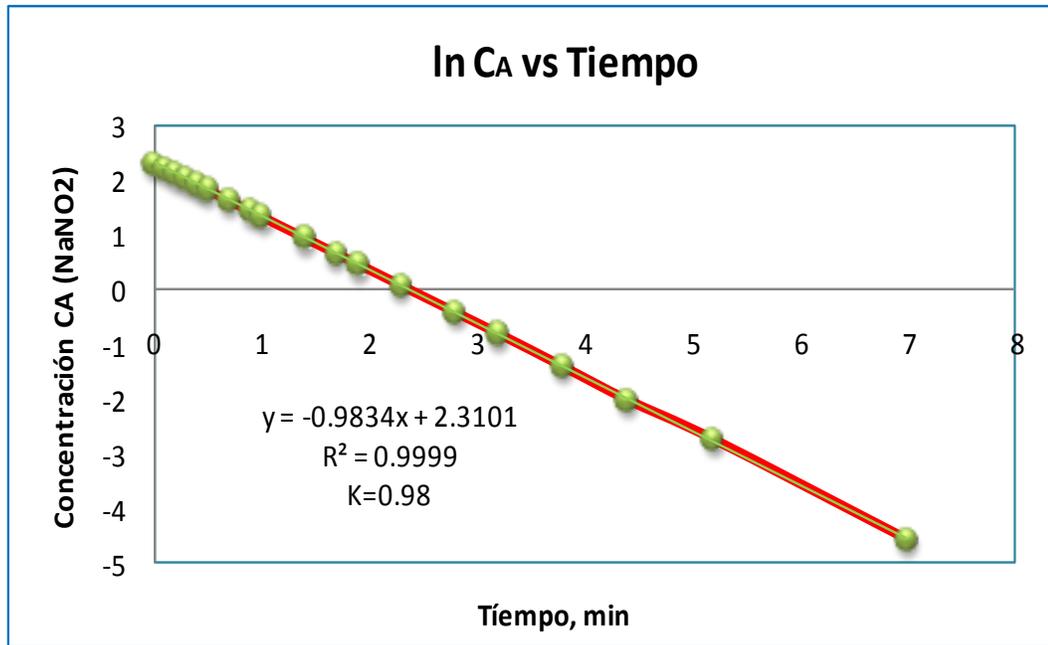
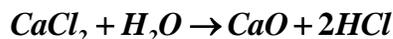


Figura A2. Obtención de k mediante ajuste de los datos.

Además de esta reacción, bien pueden funcionar otras que proporcionen un mayor  $\Delta H_{\text{reacción}}$ . Una reacción con estas características, es la siguiente:



Donde se tiene el  $\Delta H_{\text{reacción}}$  a temperatura y presión estándar (298 K y 1 atm):

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} \text{CaCl}_2 = 794.6 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} = -285.3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} \text{CaO} = -635.09 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} \text{HCl} = 111.86 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} - \text{g}}$$

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

$$-\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} = [-635.09 + (111.86 * 2)] - [-285.3 + 794.96] \frac{\text{KJ}}{\text{mol} - \text{g}}$$

Se observa que el calor de esta reacción a condiciones estándar, es 2 veces mayor que la reacción anterior. Esta u otras reacciones que proporciona una mayor contribución energética, se pueden emplear en la eliminación de hidratos, tomando en cuenta el análisis termodinámico y cinético de la misma. Si el análisis termodinámico nos muestra que la reacción no ocurre en forma espontánea  $\Delta G = (+)$ , como en el caso del cloruro de amonio y nitrito de sodio que sí sucede, se tiene que adicionar un catalizador o agente activador a la solución, para disminuir la energía de activación y favorecer la cinética de la reacción. La sugerencia es analizar el escenario termodinámico y cinético para más reacciones exotérmicas.

## 2.6 Estudio de la estabilidad de la salmuera de $\text{CaCl}_2$ en el pozo Lakach

En las operaciones que se llevan a cabo en aguas profundas la formación de hidratos sólidos en el pozo presenta un problema importante en el control del pozo; si entra gas en el pozo, la alta presión hidrostática y la baja temperatura en el fondo del mar pueden ocasionar la formación de hidratos en fluidos de perforación, así como en la salmuera de lodos a base de petróleo y lodos sintéticos [15]. Las salmueras diseñadas apropiadamente no crean daño de formación ni taponamiento del yacimiento con hidratos y sólidos irremovibles ni causan reacciones con los fluidos o sólidos de formación [12].

La salmuera de  $\text{CaCl}_2$  es comúnmente usada en fluidos de completación y como inhibidor de hidratos, tiene uno de los mejores costos beneficios y llega a ser compatible con la mayoría de los aditivos del lodo [14]; sin embargo, su uso inapropiado y la falta de control de sus propiedades ocasiona que los costos aumenten y que los beneficios se vean afectados. Si se inyecta esta salmuera en un pozo que se está perforando, la pregunta inmediata sería ¿Qué efecto tendrá la solubilidad de la sal  $\text{CaCl}_2$  en el en el sistema de perforación debido a los efectos de presión y temperatura?

Para responder a la anterior pregunta se propuso estudiar el efecto de la concentración, temperatura y presión en la solubilidad del  $\text{CaCl}_2$ , con el objetivo de reducir la precipitación de sal en la salmuera y conocer las zonas seguras y de riesgo en el sistema de perforación. El análisis esta ajustado de acuerdo a las propiedades conocidas de un pozo particular.

La salmuera cálcica es una solución de Cloruro de Calcio en agua. Su densidad máxima es de  $1.39 \text{ g/cm}^3$  que es propia para controlar la presión de formación, sin usar aditivos nocivos. Algunos valores típicos de la densidad, viscosidad y pH de la salmuera de  $\text{CaCl}_2$  se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 11 Propiedades típicas de la salmuera CaCl<sub>2</sub>

Salmuera	Densidad (g/cc)	Viscosidad (cp)	pH
CaCl <sub>2</sub>	1.39	9	6.5-7.5

Durante la planificación de la salmuera el efecto de la temperatura y presión en el fondo del pozo sobre la columna de salmuera es un factor que a menudo se pasa por alto. El aumento de la temperatura disminuye la densidad, la reducción promedio es de 0.03 gr/cm<sup>3</sup>.

El pH es considerado uno de los factores más importantes de corrosión causados por fluidos de terminación y empaque, en salmueras con densidades cerca de 1.39 g/cc, suelen tener un pH casi neutro, pero a medida que la densidad se incrementa el pH disminuye progresivamente. [10]

#### **Ventajas del uso de la salmuera cálcica**

- No dañan la Formación.
- Permiten efectuar operaciones de conversión de aparejos en los pozos petroleros.

#### **Desventajas del uso de salmuera cálcica**

- Son corrosivas.
- Son irritantes.
- Al rebasar el límite de saturación, se precipita la sal.

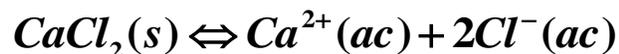
La cristalización puede también tapar las líneas y dañar las bombas. El punto de cristalización de la salmuera es la temperatura a la cual los cristales de sal empiezan a desprenderse de la solución, reduciendo así la densidad de la salmuera. La temperatura a la cual la salmuera será transportada y almacenada debe exceder el punto de cristalización en al menos 10 °F (6°C). Debido a la

naturaleza de la curva de enfriamiento de las salmueras, tres temperaturas de cristalización son frecuentemente citadas para la misma salmuera:

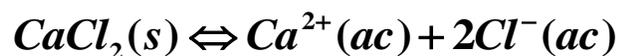
- PCA: (Primer cristal en aparecer). Es la temperatura correspondiente a un mínimo en la gráfica o la temperatura a la cual empiezan a formarse cristales visuales. Generalmente, incluye algún efecto de sobre enfriamiento (enfriamiento bajo la temperatura de cristalización actual).
- TVC: (Temperatura verdadera de cristalización). Se da durante el ciclo de enfriamiento. Es la temperatura máxima alcanzada siguiendo el mínimo sobre enfriamiento, o el punto de inflexión en caso donde no hay sobre enfriamiento.
- UCD: (Ultimo cristal en disolver). Aparece durante un ciclo de calentamiento. Es la temperatura a la cual los cristales desaparecen o el punto de inflexión en la curva de calentamiento.

Para conocer como repercutirá la temperatura en la solubilidad de la salmuera y evitar precipitación, una forma indirecta de hacer referencia a la solubilidad y saber como es afectada es a través del  $K_{ps}$ .

El método experimental para determinar la constante de solubilidad del  $\text{CaCl}_2$  se sirve de las constantes termodinámicas ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ), que envuelve el proceso de enfriar y calentar la muestra obteniendo la temperatura de cristalización en cada caso; para el equilibrio:



El cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) es un electrolito fuerte, de forma que la reacción



La constante de equilibrio para esta reacción viene dada por:

$$K^{\circ} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{Cl^{-}}}{a_{CaCl_2}}$$

Esta expresión se puede simplificar si se considera que las actividades de la sal y del agua pura son iguales a uno y se supone que los coeficientes de actividad de los iones son iguales a uno. Así, se puede escribir:

$$k_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [Cl^{-}] = 2s^2 \cdot s = 4s^3$$

Donde  $K_{ps}$  se denomina constante de solubilidad y  $s$  es la solubilidad de la sal expresada en moles de soluto disuelto por litro de disolución.

La solubilidad de una sustancia depende de la naturaleza del disolvente y del soluto, así como de la temperatura y la presión del sistema, es decir, de la tendencia del sistema a alcanzar el valor máximo de entropía.

De acuerdo con la termodinámica, la constante de solubilidad se puede relacionar con la variación de la energía Gibbs de la reacción ( $\Delta G_{\text{reac}}$ ) por medio de la expresión:

$$\Delta G_{\text{reac}} = -RT \ln K_{PS}$$

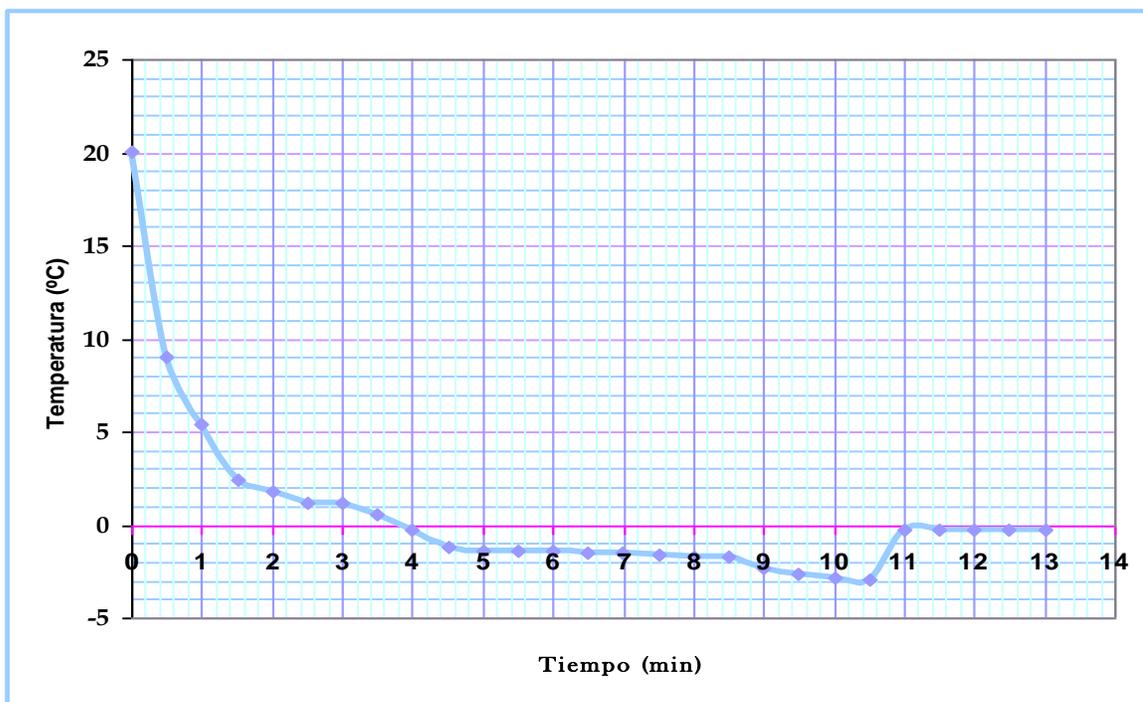
Donde  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $R$  es la constante universal de los gases. Por otro lado, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura viene dada por:

$$\frac{d \ln K_{PS}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{reac}}}{RT^2} d \ln K_{PS} = \frac{\Delta H_{\text{reac}}}{R} d \left( \frac{1}{T} \right)$$

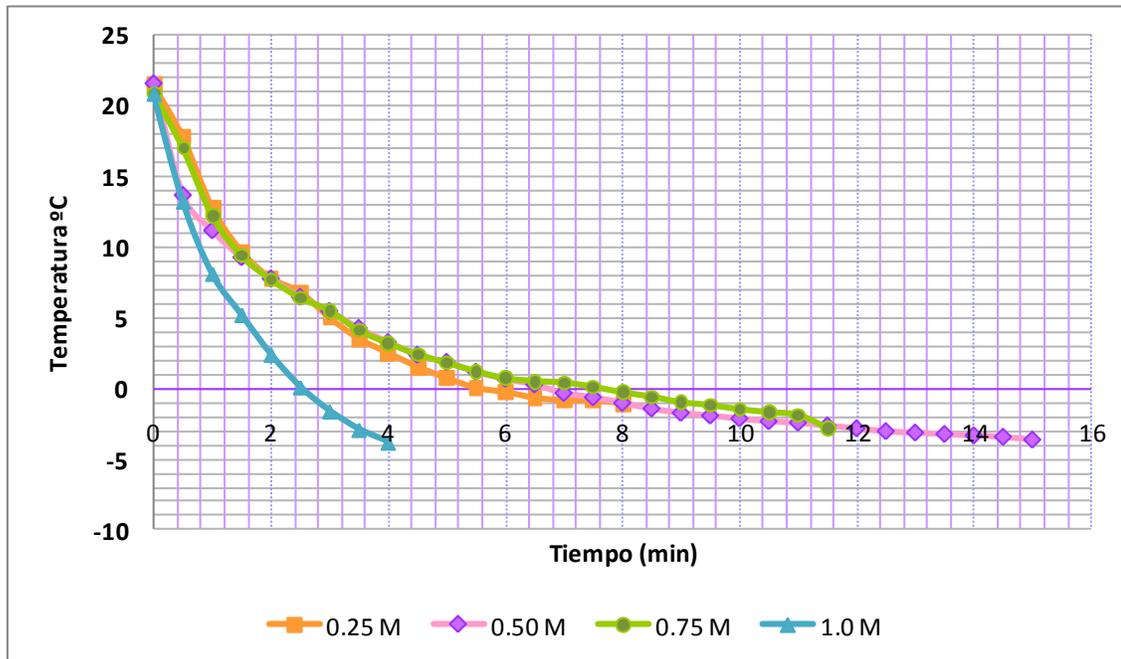
Para estudiar el efecto que tiene la adición de cloruro de calcio sobre la temperatura de cristalización y la solubilidad se realizó una serie de ensayos donde se variaron las concentraciones y la temperatura, a presión constante.

Tabla 12. Datos de disoluciones de agua destilada y agua-CaCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones.

Temperatura (°C)					
Sistema	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/CaCl <sub>2</sub>			
Tiempo	0.0 m	0.25 m	0.50 m	0.75 m	1.0 m
0.0	20.1	21.5	21.6	20.9	20.8
0.5	9	17.8	13.7	17.0	13.2
1.0	5.4	12.8	11.2	12.2	8.1
1.5	2.4	9.7	9.3	9.4	5.2
2.0	1.8	7.8	7.8	7.7	2.4
2.5	1.2	6.8	6.5	6.4	0.1
3.0	1.2	5.0	5.5	5.5	-1.6
3.5	0.6	3.5	4.3	4.1	-2.9
4.0	-0.3	2.5	3.3	3.2	-3.8
4.5	-1.2	1.5	2.4	2.4	
5.0	-1.4	0.7	1.9	1.8	
5.5	-1.4	0.0	1.2	1.2	
6.0	-1.4	-0.3	0.7	0.7	
6.5	-1.5	-0.7	0.3	0.5	
7.0	-1.5	-0.9	-0.3	0.4	
7.5	-1.6	-0.9	-0.6	0.1	
8.0	-1.7	-1.1	-1	-0.3	
8.5	-1.7		-1.4	-0.6	
9.0	-2.3		-1.7	-1.0	
9.5	-2.6		-1.9	-1.2	
10.0	-2.8		-2.1	-1.5	
10.5	-2.9		-2.3	-1.7	
11.0	-0.3		-2.4	-1.9	
11.5	-0.3		-2.6	-2.8	
12.0	-0.3		-2.8		
12.5	-0.3		-3		
13.0	-0.3		-3.1		
13.5			-3.2		
14.0			-3.3		
14.5			-3.4		
15.0			-3.6		
15.5			-3.8		

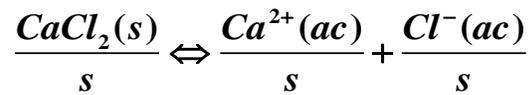


Grafica B1. Curva de enfriamiento del agua destilada



Grafica B2. Curvas de enfriamiento de agua-CaCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones

El kps teórico a 20°C para el equilibrio es:



Por estequiometria,  $2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^{-}]$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{Cl}^{-}]$$

$$K_{ps} = s * (2s)^2$$

La solubilidad del  $\text{CaCl}_2$  a 20 °C es de  $s = 7.45 \times 10^{-4} \text{ g/L}$

El peso molecular del  $\text{CaCl}_2$  es 110.99 g/mol. Por lo tanto la **solubilidad molar** del  $\text{CaCl}_2$  es:

$$s = 7.45 \times 10^{-4} \text{ g/L} / 110.99 \text{ g/mol} = 6.712 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Por cada molécula de  $\text{CaCl}_2$  se obtiene dos  $\text{Cl}^{-1}$  y un  $\text{Ca}^{2+}$ . Por consiguiente

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6.712 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^{-1}] = 2(6.712 \times 10^{-6} \text{ M}) = 2.6848 \times 10^{-5}$$

Por lo tanto

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{Cl}^{-1}] = 4s^3$$

$$K_{ps} = (6.712 \times 10^{-6} \text{ M}) (1.3424 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1.20 \times 10^{-15}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]$$

$$K_{ps} = s * (2s)^2$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 6.74 \times 10^{-6}$$

Por lo tanto,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.065 \times 10^{-5} \text{ M}$  y  $[\text{Cl}^{-}] = 2.1309 \times 10^{-5} \text{ M}$

Para comprobar que el kps del  $\text{CaCl}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  es  $1.20 \times 10^{-15}$  se desarrollo una secuencia de pruebas, procurando mantener todas las variables constantes.

Conociendo la masa inicial de cloruro de calcio y el volumen final se obtiene la solubilidad molar para una temperatura. Los resultados que se obtuvieron de manera experimental se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13 Resultados de kps de  $\text{CaCl}_2$

	<b>Vol (mL)</b>	<b>Temperatura</b>	<b>1/T (K-1)</b>	<b>Solubilidad (mol/L)</b>	<b>Kps</b>	<b>ln Kps</b>
<b>1</b>	<b>10</b>	293.15	0.00326	$6.757 \times 10^{-6}$	1.23422E-15	-34.32
<b>2</b>	<b>11</b>	309.15	0.00323	$6.143 \times 10^{-6}$	9.27287E-16	-34.61
<b>3</b>	<b>12.5</b>	318.15	0.00314	$5.405 \times 10^{-6}$	6.3192E-16	-34.99
<b>4</b>	<b>14</b>	326.15	0.00306	$4.826 \times 10^{-6}$	4.49788E-16	-35.33
<b>5</b>	<b>16</b>	334.15	0.00299	$4.223 \times 10^{-6}$	3.01323E-16	-35.73
<b>6</b>	<b>17.5</b>	340.15	0.00293	$3.861 \times 10^{-6}$	2.30292E-16	-36.00

A una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  se obtuvo un Kps experimental de  $1.2342 \times 10^{-15}$ , este resultado es muy cercano al valor teórico ( $1.20 \times 10^{-15}$ ), así este valor servirá de referencia para predecir las zonas de precipitación de cloruro de calcio en las condiciones de presión y temperatura del pozo Lakach, en cálculos posteriores. Las condiciones en aguas profundas son variables, la temperatura cambia conforme la profundidad aumenta, por lo tanto la solubilidad se vera afectada y no siempre de manera gradual ya que las fluctuaciones de temperatura y presión no son lineales en campo.

La sal precipita cuando a la disolución saturada se añade algunos de sus iones. Entonces, para predecir el momento en que precipitara la sal, de acuerdo al principio de LeChatelier, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, formándose el precipitado del solido iónico (efecto ion común).

Para analizar como evoluciona una reacción en función de las concentraciones hay que calcular el cociente de reacción.



Si  $Q_{ps} > K_{ps}$  precipita, disolución sobresaturada.

Si  $Q_{ps} = K_{ps}$  disolución saturada.

Si  $Q_{ps} < K_{ps}$  se puede añadir sal sin precipitación, disolución no saturada.

De acuerdo a este razonamiento se realizó una extrapolación de la curva de solubilidad teniendo como referencia el  $k_{ps}$  y el barrido de temperaturas del pozo Lakach.

Tabla No 14. Propiedades termodinámicas del  $CaCl_2$

$\Delta G^{\circ}f$ (kJ/mol)	-748.1
R (J/molK)	8.314
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol)	-795.8

Tabla No 15 Valores de  $k_{ps}$  a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Temperatura (k)	Kps
-20	253.15	$5.55 \times 10^{-18}$
-10	263.15	$2.48 \times 10^{-17}$
0	273.15	$9.93 \times 10^{-17}$
10	283.15	$3.60 \times 10^{-17}$
20	293.15	$1.2 \times 10^{-15}$
30	303.15	$3.68 \times 10^{-15}$
40	313.15	$1.05 \times 10^{-14}$
50	323.15	$2.82 \times 10^{-14}$
60	333.15	$7.13 \times 10^{-14}$
70	343.15	$1.70 \times 10^{-13}$

Tabla No 16 Valores de Qps para cada concentración

Exceso Cal kg/m3	mol/L	Qps
<u>10.7</u>	0.009640508	3.58393E <sup>-06</sup>
10	0.009009821	2.92556E <sup>-06</sup>
5	0.00450491	3.65695E <sup>-07</sup>
3	0.002702946	7.899E <sup>-08</sup>
2	0.001801964	2.34044E <sup>-08</sup>
1	0.000900982	2.92556E <sup>-09</sup>
0.9	0.000810884	2.13273E <sup>-09</sup>
0.8	0.000720786	1.49788E <sup>-09</sup>
0.7	0.000630687	1.00347E <sup>-09</sup>
0.6	0.000540589	6.3192E <sup>-10</sup>
0.5	0.000450491	3.65695E <sup>-10</sup>
0.4	0.000360393	1.87236E <sup>-10</sup>
0.3	0.000270295	7.899E <sup>-11</sup>
0.2	0.000180196	2.34044E <sup>-11</sup>
0.1	9.00982E <sup>-05</sup>	2.92556E <sup>-12</sup>
0.09	8.10884E <sup>-05</sup>	2.13273E <sup>-12</sup>
0.08	7.20786E <sup>-05</sup>	1.49788E <sup>-12</sup>
0.07	6.30687E <sup>-05</sup>	1.00347E <sup>-12</sup>
0.06	5.40589E <sup>-05</sup>	6.3192E <sup>-13</sup>
0.05	4.50491E <sup>-05</sup>	3.65695E <sup>-13</sup>
0.04	3.60393E <sup>-05</sup>	1.87236E <sup>-13</sup>
0.03	2.70295E <sup>-05</sup>	7.899E <sup>-14</sup>
0.02	1.80196E <sup>-05</sup>	2.34044E <sup>-14</sup>
0.01	9.00982E <sup>-06</sup>	2.92556E <sup>-15</sup>
0.001	9.00982E <sup>-07</sup>	2.92556E <sup>-18</sup>
0.0001	9.00982E <sup>-08</sup>	2.92556E <sup>-21</sup>
1E-05	9.00982E <sup>-09</sup>	2.92556E <sup>-24</sup>
0	0	0

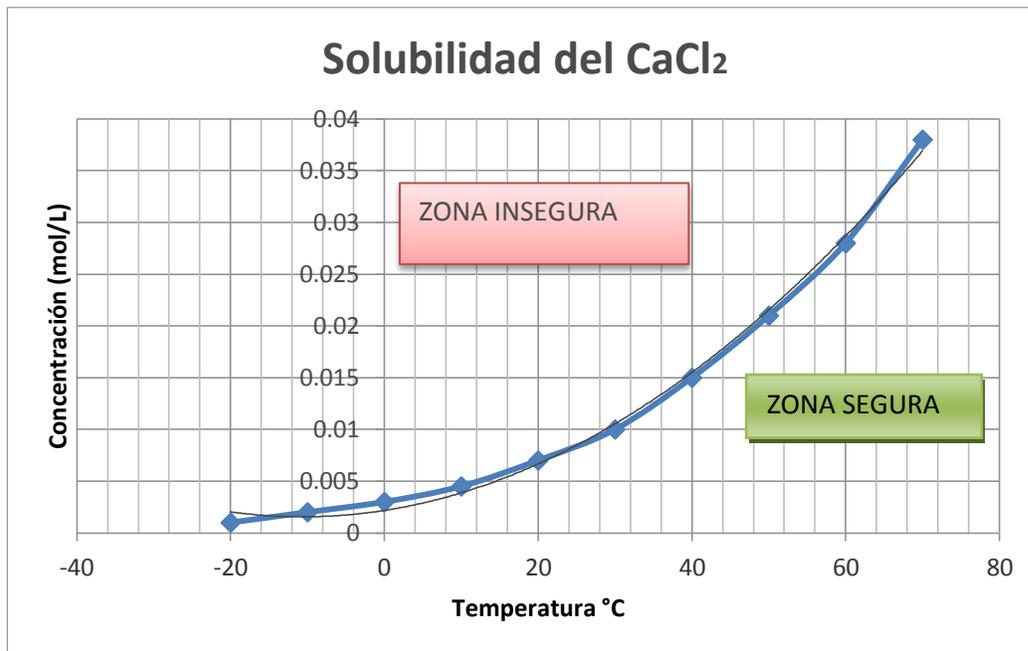


Figura B3. Zonas de posible precipitación de CaCl<sub>2</sub>

Con la ayuda de esta gráfica se puede predecir de forma eficiente y segura la precipitación de la sal de cloruro de calcio, ya que se puede conocer el límite de concentración permisible en el barrido de temperaturas en un pozo de aguas profundas.

A medida que la concentración aumenta el proceso de cristalización se alcanza en menor tiempo. Para soluciones de sales simples, añadir más de la misma sal inicialmente baja la temperatura del punto de cristalización, sin embargo para la salmuera de cloruro de calcio cuando alcanza el punto más alto de su densidad, la adición de sal seca a la solución levanta el punto de cristalización. Si esto ocurre los cristales de sal precipitarán y la densidad de la salmuera posiblemente no pueda contener la presión de formación.

Para contrarrestar la formación de cristales al mejor costo-efectivo se propone diluir la solución de la salmuera o mezclarla con algunas sales de alta densidad como bromuro de calcio y bromuro de zinc. La ventaja que tienen estas salmueras es su alta densidad y menos costosas, pero alcanzan la temperatura de cristalización más rápidamente, e incrementan a la larga costos por la pérdida de tiempo en el pozo, debido a la cristalización del fluido en la bomba, líneas y en las presas de almacenamiento. Las propiedades químicas y físicas de un lodo de perforación se registran sistemáticamente durante la operación en un formulario denominado informe del lodo API. Estas propiedades nos permiten conocer como esta trabajando el pozo, las condiciones de operación, las zonas de riesgo y de esta forma mantener cautela y precaución en campo. En las siguientes tablas se muestra un breve resumen de las propiedades más importantes del Pozo Lakach.

Tabla 17 Resumen de propiedades del Pozo Lakach, Avance matutino.

POZO LAKACH-2DL Perforación: profundidad  
FECHA JULIO - AVANCE MATUTINO HORA PROMEDIO: 05:00

	Profundidad (m)	EE	Visco Marsh (s)	Cp	Aceite %V	Agua %V	Relación O/W	Alcalinidad cc	Exceso Cal kg/m3	Salinidad ppm
01-Jul	3250	353	71	29.5	59	25	70/30	2.7	9.99	192200
02-Jul	3250	363	71	29.5	59	25	70/30	2.8	10.36	192200
03-Jul	3250	356	71	29.5	59	25	70/30	2.7	9.99	192200
04-Jul	3250	313	72	30	59	25	70/30	2.9	10.73	204200
05-Jul	3250	313	72	28	59	25	70/30	2.9	10.73	204200
06-Jul	3250	313	72	28	59	25	70/30	2.9	10.73	204200
07-Jul	3250	313	75	27.5	59	25	70/30	2.7	10.73	204200
08-Jul	3250	313	72	31.5	58	26	69/31	2.5	9.25	178100
09-Jul	3250	313	72	31.5	58	26	69/31	2.5	9.25	178100
10-Jul	3250	313	72	31.5	58	26	69/31	2.5	9.25	178100
11-Jul	3250	313	72	31.5	58	26	69/31	2.5	9.25	178100
12-Jul	3250	313	72	31.5	58	26	69/31	2.5	9.25	178100
MAX	3250	363	75	31.5	59	26	70/30	2.9	10.73	204200
MIN	3250	313	71	27.5	58	25	69/31	2.5	9.25	178100
PROM	3250	326	72.14	30	58.6	25.4	69.5/30.	2.7	9.9	190442

Tabla 18 Resumen de propiedades del Pozo Lakach, avance vespertino

POZO LAKACH-2DL Perforación: profundidad FECHA JULIO - AVANCE VESPERTINO HORA PROMEDIO: 15:00										
	Profundidad (m)	EE	Visco. Marsh (s)	Cp	Aceite %V	Agua %V	Relación O/W	Alcalinidad cc	Exceso Cal kg/m <sup>3</sup>	Salinidad ppm
<b>01-Jul</b>	3250	353	71	29.5	59	25	70/30	2.7	9.99	192200
<b>02-Jul</b>	3250	363	71	29.5	59	25	70/31	2.8	10.36	192200
<b>03-Jul</b>	3250	313	72	30	59	25	70/32	2.9	10.73	204200
<b>04-Jul</b>	3250	313	72	30	59	25	70/33	2.9	10.73	204200
<b>05-Jul</b>	3250	313	72	28	59	25	70/34	2.9	10.73	204200
<b>06-Jul</b>	3250	313	72	27.5	59	25	70/35	2.9	10.73	204200
<b>07-Jul</b>	3250	353	75	29.5	58	26	69/31	2.7	9.99	178100
<b>08-Jul</b>	3250	313	72	31.5	58	26	69/32	2.5	9.25	178100
<b>09-Jul</b>	3250	313	72	31.5	58	26	69/33	2.5	9.25	178100
<b>10-Jul</b>	3250	313	72	31	58	26	69/34	2.5	9.25	178100
<b>12-Jul</b>	3250	313	72	31.5	58	26	69/36	2.5	9.25	178100
<b>MAX</b>	3250	363	75	31.5	59	26	70/30	2.9	10.73	204200
<b>MIN</b>	3250	313	71	27.5	58	25	69/31	2.5	9.25	178100
<b>PRO M</b>	3250	326	72.23	29.8	58.54	25.4	69.5/30.5	2.70	10.02	190307

Lakach-1 es el primer gran yacimiento mexicano descubierto en aguas profundas del golfo de México, fue perforado en diciembre del 2006.

La medición de las propiedades reológicas de un lodo es importante en el cálculo de las pérdidas de presión por fricción.

El pH de un lodo indica su acidez o alcalinidad relativa. Los lodos son casi siempre alcalinos y el rango habitual de pH es de 9.0 a 9.5; sin embargo, pueden encontrarse lodos de pH más alto, entre 12.5 y 13. El pH de los lodos afecta la dispersibilidad de las arcillas, la solubilidad de varios productos y sustancias químicas, la corrosión de materiales de acero y las propiedades reológicas del lodo.

Los sólidos presentes afectan a la mayor parte de los lodos, incluyendo la densidad, la viscosidad, la resistencia al gel, la pérdida de lodo y la estabilidad a la temperatura. El alto contenido en sólidos tiene también una influencia sobre el tratamiento del lodo y sobre el equipo necesario para que una operación de perforación sea eficiente. En el siguiente capítulo se profundizará más sobre que es un fluido de perforación, sus funciones, su clasificación y el estudio de sus propiedades.

## CAPÍTULO 3. FLUIDOS DE PERFORACIÓN

### 3.1 ¿Qué es un Fluido de Perforación?

Los lodos o fluidos de perforación son mezclas de solvente y algunos aditivos o productos que le confieren las cualidades específicas, acuerdo a necesidades operativas de cada formación a perforar. Estos se hacen circular en los pozos de petróleo y gas para limpiar y acondicionar la perforación, ya sea para lubricar y enfriar la barrena o para elevar el material que va cortando la barrena<sup>22</sup>; también evita el colapso de las paredes del pozo y mantiene bajo control el flujo ascendente del aceite o gas. Los lodos de perforación típicamente usan agua o petróleo como fluido base [27]. Con el objetivo de minimizar la cantidad de petróleo descargada dentro del ambiente se deben utilizar lodos a base de agua o a base de sintéticos. Para el uso de lodo a base de petróleo, el contenido aromático del petróleo base deberá ser de 5% o menos y el petróleo no deberá ser tóxico de acuerdo a su medición por medio de pruebas estándares de toxicidad [28]. Existen varias funciones específicas, para las que fueron diseñados los fluidos, entre ellas destacan:

#### 1. Controlar las Presiones de la Formación

El lodo debe contrarrestar la presión natural que ejercen los fluidos, para alcanzar así un equilibrio, tal que no dañe al pozo, ya que una presión demasiado elevada puede provocar fractura de roca lo que provocaría pérdida del lodo, pero que pueda contrarrestar la presión que ejercen los fluidos que se encuentran en las formaciones.

---

<sup>22</sup> **Barrena:** es una herramienta manual usada para la perforación de orificios sin causas de fisuras en el material.

## 2. Suspender y descargar los recortes

Los recortes de perforación que se sedimentan durante condiciones estáticas pueden causar puentes y rellenos, los cuales, por su parte, pueden producir el atascamiento de la tubería o la pérdida de circulación.

## 3. Obturar las formaciones permeables

La primera fase de perforación de un pozo consiste en la perforación de las rocas que no contienen petróleo, con el fin de llegar a las rocas que si tienen; durante esta etapa es crucial mantener estable la formación rocosa y evitar la pérdida de fluido de perforación. . Al mantener la presión del fluido de perforación por encima de la presión del fluido de los poros de la formación rocosa, existe una tendencia natural a que el fluido de perforación penetre en la roca permeable de la formación [28]; sin embargo el uso de aditivos especiales evita esta situación.

## 4. Mantener la estabilidad del pozo

Es importante, para prevenir posibles accidentes y evitar el descontrol del pozo, mantenerlo estable hasta que se puede introducir y cementar la tubería de revestimiento. Esto se logrará con un equilibrio complejo de factores mecánicos y factores químicos.

## 5. Enfriar, lubricar y aliviar la columna de perforación

El aumento en la temperatura causado por la fricción durante las operaciones de perforación es inevitable. Los fluidos de perforación brindan lubricación y enfriamiento mediante la capacidad calorífica y conductividad térmica que estos poseen, para que el calor sea removido desde fondo, transportado a la superficie y disipado a la atmósfera, para permitir que el proceso de perforación continúe sin problemas. A mayor densidad del lodo, menor será el peso de la sarta<sup>23</sup> en el gancho.

## 6. Controlar la corrosión

Los componentes empleados en la sarta de perforación y casings<sup>24</sup> son muy propensos a la corrosión, por lo que es importante que el lodo de perforación mantenga la corrosión en niveles aceptables que no pongan en riesgo el equipo ni su operación. En general, un pH bajo agrava la corrosión [27] por lo que se aconseja mantener el pH en niveles aceptables.

## 7. Facilitar la cementación

El fluido de perforación debe producir un pozo dentro del cual la tubería de revestimiento pueda ser introducida y cementada eficazmente, y que no dificulte las operaciones de completación. La cementación es crítica para el aislamiento eficaz de la zona y la completación exitosa del pozo. Durante la introducción de la tubería de revestimiento, el lodo debe permanecer fluido y minimizar el pistoneo, de manera que no se produzca ninguna pérdida de circulación inducida.

---

<sup>23</sup> **Sarta:** Tuberías de acero de aproximadamente 10 metros de largo que se unen para formar un tubo desde la barrena de perforación hasta la plataforma de perforación.

<sup>24</sup> **Casings:** Es una tubería de gran diámetro reducido en un pozo abierto y cementado en su lugar.

### 3.2 Clasificación de los Fluidos de Perforación

Los fluidos de perforación básicamente son base agua, base aceite o emulsiones. En su composición interactúan tres partes principales: la parte líquida; la parte sólida, compuesta por material soluble, esta última es la que brinda las características tixotrópicas y por material insoluble de alta densidad que le da peso; además de los aditivos que le brinda características especiales, estos se pueden añadir directamente o en soluciones [27]

Es importante seleccionar el tipo de fluido a utilizar durante la perforación rotatoria, el reacondicionamiento y terminación de pozos, pues durante cada una de estas operaciones las características del fluido tienen relación con la interpretación de las observaciones hechas de los estratos penetrados.

**Fluido de perforación a base de agua:** El agua es uno de los mejores líquidos básicos para perforar, por su abundancia y bajo costo. Sin embargo, el agua debe ser de buena calidad ya que las sales disueltas que pueda tener, como calcio, magnesio, cloruros, tienden a disminuir las buenas propiedades requeridas. Por esto es aconsejable disponer de análisis químicos de las aguas que se escojan para preparar el fluido de perforación. El fluido de perforación más común está compuesto de agua y sustancia coloidal. Durante la perforación puede darse la oportunidad de que el contenido coloidal de ciertos estratos sirva para hacer el fluido pero hay estratos tan carentes de material coloidal que su contribución es nula. Por tanto es preferible utilizar bentonita preparada con fines comerciales como la mejor fuente del componente coloidal del fluido. La bentonita es un material de origen volcánico, compuesto de sílice y alúmina pulverizada y debidamente acondicionada, se hincha al mojarse y su volumen se multiplica. El fluido bentonítico resultante es muy favorable para la formación del revoque sobre la pared del hoyo. Sin embargo, a este tipo de fluido hay que agregarle un material pesado, como la baritina (preparada del sulfato de bario), para que la presión que ejerza contra los estratos domine las presiones subterráneas que se

estiman encontrar durante la perforación [27]. Para mantener las características deseadas de este tipo de fluido como son: viscosidad, gelatinización inicial y final, pérdida por filtración, pH y contenido de sólidos, se recurre a la utilización de sustancias químicas como quebracho, soda cáustica, silicatos y arseniatos. [28]

**Fluido de perforación a base de petróleo:** Para ciertos casos de perforación, terminación o reacondicionamiento de pozos se emplean fluidos a base de petróleo o de derivados del petróleo. En ocasiones se ha usado crudo liviano, pero la gran mayoría de las veces se emplea diesel u otro tipo de destilado pesado al cual hay que agregarle negro humo o asfalto para impartirle consistencia y poder mantener en suspensión el material pesante y controlar otras características. Generalmente, este tipo de fluido contiene un pequeño porcentaje de agua que forma parte de la emulsión, que se mantiene con la adición de soda cáustica, cal cáustica u otro ácido orgánico. La composición del fluido puede controlarse para mantener sus características, así sea básicamente petróleo o emulsión, petróleo/ agua o agua/petróleo. [27]

**Otros tipos de fluidos de perforación:** Para la base acuosa del fluido, además de agua fresca, puede usarse agua salobre o agua salada (salmuera) o un tratamiento de sulfato de calcio. Muchas veces se requiere un fluido de pH muy alto, o sea muy alcalino, como es el caso del hecho a base de almidón. En general, la composición y la preparación del fluido son determinadas según la experiencia y resultados obtenidos en el área. Para satisfacer las más simples o complicadas situaciones hay una extensa gama de materiales y aditivos que se emplean como anticorrosivos, reductores o incrementadores de la viscosidad, disminuidores de la filtración, controladores del pH, lubricadores, antifermentantes, floculantes, arrestadores de la pérdida de circulación, surfactantes, controladores de lutitas deleznales o emulsificadores y desmulsificadores. [28]

Actualmente existen alrededor del mundo más de 120 firmas que directa o indirectamente ofrecen la tecnología y los servicios que pide la industria petrolera sobre diagnósticos, preparación, utilización y mantenimiento de todo tipo de fluido de perforación para cada clase de formaciones y circunstancias operacionales, como también fluidos específicos para la terminación, la rehabilitación limpieza de pozos. El progreso y las aplicaciones en esta rama de ingeniería de petróleos es hoy tan importante que se ha transformado en una especialidad operacional y profesional.[28]

### **3.3 Propiedades fundamentales de los fluidos de perforación**

El control de las propiedades de los fluidos es de gran importancia, para que el lodo trabaje de forma eficiente, debido a esto durante las operaciones de perforación se deberán hacer evaluaciones del lodo para obtener:

- 1- El nivel deseado de cada propiedad.
- 2- El control de las propiedades físicas y químicas.
- 3- Conocimiento de los problemas ocasionados y las causas que los originan.
- 4- Los tratamientos efectivos para solucionar estos problemas.

Estas propiedades son:

#### **3.3.1 Densidad del lodo**

Una de las principales propiedades del lodo es la densidad, cuya función es mantener los fluidos contenidos dentro del hoyo en el yacimiento durante la perforación. Adicionalmente, mantiene las paredes del hoyo al transmitir la presión requerida por las mismas. La densidad máxima del lodo que se requiere en la perforación de un pozo, esta determinada por el gradiente de presión.

La presión de poro a una profundidad dada, muy frecuentemente excede la presión ejercida por el peso de la tierra, sobre la profundidad evaluada (presión de sobrecarga) [27].

Hay algunas variaciones en las presiones de sobrecarga asumidas en diferentes áreas de perforación. La presión de sobrecarga es tomada en la mayoría de las áreas como 1 psi/pie de profundidad [28]. Para prevenir la entrada de fluidos desde la formación al hoyo, el lodo debe proveer una presión mayor a la presión de poros encontrada en los estratos a ser perforados. Un exceso en la densidad del fluido puede ocasionar la fractura de la formación con la consiguiente pérdida de fluido de control.

La capacidad de sostener y transportar los ripios en un lodo aumenta con la densidad. En el pasado, una gran cantidad de materiales fueron utilizados como agentes densificantes para el lodo, tales como barita<sup>25</sup>, óxido de hierro, sílica amorfa, carbonato de calcio y arcillas nativas. De todos estos materiales en la actualidad es la barita la más utilizada debido a su bajo costo, alta gravedad específica y por ser inerte.

La hemática<sup>26</sup> y la galena<sup>27</sup> son utilizadas para zonas en donde es necesario un lodo extremadamente pesado para contener la presión de la formación. El máximo peso obtenido con barita, es aproximadamente 21 lpg, mientras que con galena se pueden lograr densidades sobre 30 lpg.

---

<sup>25</sup> Barita: Es conocida también como baritina, unas de sus principales características es ser un material inerte, no tóxico y que tiene un alto peso específico.

<sup>26</sup> Hemática:

<sup>27</sup> Galena: La galena es un mineral del grupo de los sulfuros, son utilizadas para zonas en donde es necesario un lodo extremadamente pesado para contener la presión de la formación.

Fluidos libres de sólidos son frecuentemente preferidos para trabajos de reparación y completación, debido a que mantienen sus propiedades estables durante largos períodos en condiciones de hoyo. Estos fluidos pesados, libres de sólidos son preparados por solución de varias sales, tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, carbonato de sodio, y carbonato de potasio, entre otras. Para determinar la cantidad de material de peso que es necesario agregar a un lodo para aumentar su densidad, se utiliza la siguiente fórmula:

$$W = 350 * G.E * (P_f - P_i) * V_i / (8.33 * G.E - P_f)$$

Donde:

W = Peso de material densificante necesario, lbs.

G.E= Gravedad específica del material densificante.

P<sub>f</sub> = Densidad final del fluido, lpg.

P<sub>i</sub> = Densidad inicial del fluido, lpg.

V<sub>i</sub> = volumen inicial del fluido, bbls.

Para la Barita:

$$W_b = 1470 (P_f - P_i) * V_i / (35 - P_f)$$

De igual forma si se desea disminuir la densidad agregando agua se utiliza la siguiente fórmula:

$$V_w = V_i (P_i - P_f) / (P_f - 8.33)$$

Donde:

V<sub>w</sub> =Volumen de agua necesario, bbls.

### 3.3.2 Reología

Reología, es un término que denota el estudio de la deformación de materiales, incluyendo el flujo. En terminología de campo petrolero la frase propiedades de flujo y la viscosidad, son las expresiones generalmente usadas para describir las cualidades de un lodo de perforación en movimiento.

Por definición, viscosidad es la resistencia que ofrece un fluido a deformarse (a fluir). Los fluidos de perforación son tixotrópicos<sup>28</sup> y una medida de viscosidad de un fluido de este tipo será válida únicamente para la tasa de corte a la cual la medida fue hecha [27].

Han sido desarrolladas ecuaciones, que usan los valores medidos de viscosidad plástica, punto cedente y fuerza de gel para calcular las pérdidas de presión en la tubería de perforación y en el anular, y para estimar la velocidad de levantamiento de los cortes (Modelo plástico de Bingham<sup>29</sup> y Modelo Exponencial) [28].

La viscosidad de los fluidos de perforación, es una función de muchos factores, algunos de los cuales son:

- a. Viscosidad de la fase líquida continuá.
- b. Volumen de sólidos en el lodo.
- c. Volumen de fluido disperso.
- d. Número de partículas por unidad de volumen.
- e. Forma y tamaño de las partículas sólidas.

---

<sup>28</sup> **Tixotrópicos:** es la propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio dependiente del tiempo en su viscosidad.

<sup>29</sup> **Modelo plástico de Bingham:** Se denomina plástico ideal o de Bingham a las sustancias o fluidos que para tensiones tangenciales inferiores a un valor característico  $\tau_0$  (tensión tangencial de fluencia).

### 3.3.3 Viscosidad plástica

Es aquella parte de la resistencia a fluir causada por fricción mecánica. Esta fricción se produce:

- a. Entre los sólidos contenidos en el lodo.
- b. Entre los sólidos y el líquido que lo rodea.
- c. Debido al esfuerzo cortante del propio líquido.

En general, al aumentar el porcentaje de sólidos en el sistema, aumentará la viscosidad plástica.

El control de la viscosidad plástica en lodos de bajo y alto peso es indispensable para mejorar el comportamiento reológico y sobre todo para lograr altas tasas de penetración. Este control se obtiene por dilución o por mecanismos de control de sólidos.

Para lograr tal propósito, es fundamental que los equipos de control de sólidos funcionen en buenas condiciones. Para determinar la viscosidad plástica se utiliza la siguiente ecuación:

$$V_p \text{ (cps)} = \text{Lectura } 600 \text{ r.p.m.} - \text{Lectura } 300 \text{ r.p.m.}$$

### 3.3.4 Viscosidad aparente

Se define como la medición en centipoises que un fluido Newtoniano debe tener en un viscosímetro rotacional, a una velocidad de corte previamente establecida, y que denota los efectos simultáneos de todas las propiedades de flujo.

Su valor puede estimarse de la siguiente forma:

$$V.A \text{ (cps)} = \text{Lectura a } 600 \text{ rpm} / 2$$

### 3.3.5 Resistencia a la gelatinización

Entre las propiedades del lodo, una de las más importantes es la gelatinización, que representa una medida de las propiedades tixotrópicas de un fluido y denota la fuerza de floculación bajo condiciones estáticas.

La fuerza de gelatinización, como su nombre lo indica, es una medida del esfuerzo de ruptura o resistencia de la consistencia del gel formado, después de un período de reposo. La tasa de gelatinización se refiere al tiempo requerido para formarse el gel. Si esta se forma lentamente después que el lodo está en reposo, se dice que la tasa de gelatinización es baja y es alta en caso contrario. Un lodo que presenta esta propiedad se denomina tixotrópico. El conocimiento de esta propiedad es importante para saber si se presentarán dificultades en la circulación [28].

El grado de tixotropía se determina midiendo la fuerza de gel al principio de un período de reposo de 10 segundos, después de agitarlo y 10 minutos después. Esto se reporta como fuerza de gel inicial a los 10 segundos y fuerza de gel final a los 10 minutos [27].

La resistencia a la gelatinización debe ser suficientemente baja para:

- a. Permitir que la arena y el ripio<sup>30</sup> sea depositado en el tanque de decantación.
- b. Permitir un buen funcionamiento de las bombas y una adecuada velocidad de circulación.
- c. Minimizar el efecto de succión cuando se saca la tubería y de pistón cuando se introduce la misma en el hoyo.
- d. Permitir la separación del gas incorporado al lodo.

---

<sup>30</sup> **Ripio:** Residuo o fragmentos de ladrillos, piedras y otros materiales de obra, que se utiliza para rellenar huecos de paredes o pisos.

Sin embargo, este valor debe ser suficiente para permitir la suspensión de la barita y los sólidos incorporados en los siguientes casos:

- a. Cuando se esta añadiendo barita.
- b. Al estar el lodo estático.

### **3.3.6 Punto cedente**

Se define como la resistencia a fluir causada por las fuerzas de atracción electroquímicas entre las partículas sólidas. Estas fuerzas son el resultado de las cargas negativas y positivas localizadas cerca de la superficie de las partículas. [27]

El punto cedente, bajo condiciones de flujo depende de:

- a. Las propiedades de la superficie de los sólidos del lodo.
- b. La concentración de los sólidos en el volumen de lodo.
- c. La concentración y tipos de iones en la fase líquida del lodo.

Generalmente, el punto cedente alto es causado por los contaminantes solubles como el calcio, carbonatos, etc., y por los sólidos arcillosos de formación. Altos valores del punto cedente causan la floculación del lodo, que debe controlarse con dispersantes.

Para determinar este valor se utiliza la siguiente fórmula:[27]

$$V_p (\text{lbs}/100 \text{ p}^2) = \text{Lectura a 300 r.p.m.} - V_p$$

### **3.3.7 Perdida de filtrado**

La pérdida de fluido es una de las propiedades del lodo con importancia fundamental en las operaciones de perforación o completación.

Básicamente hay dos tipos de filtración: Estática y Dinámica. La estática ocurre cuando el fluido no está en movimiento, mientras que la dinámica ocurre cuando el lodo fluye a lo largo de la superficie filtrante. Como es de esperarse, ambos tipos ocurren durante la perforación de un pozo [28].

Durante el proceso de filtración estática, el revoque aumenta de espesor con el tiempo y la velocidad de filtración disminuye por lo que el control de este tipo de filtración consiste en prevenir la formación de revoques muy gruesos. Por otro lado la filtración dinámica se diferencia de la anterior en que el flujo de lodo a medida que pasa por la pared del pozo tiende a raspar el revoque a la vez que el mismo se va formando, hasta que el grosor se estabiliza con el tiempo y la velocidad de filtración se vuelve constante, por lo que el control de este tipo de filtración consiste en prevenir una pérdida excesiva de filtrado a la formación.

Los problemas que durante la perforación se pueden presentar a causa de un control de filtración inadecuado son varios: Altos valores de pérdida de filtrado casi siempre resultan en hoyos reducidos lo que origina excesiva fricción y torque, aumentos excesivos de presión anular debido a la reducción en el diámetro efectivo del hueco como resultado de un revoque muy grueso, atascamiento diferencial de la tubería debido al aumento en la superficie de contacto entre esta y la pared del hoyo; además puede causar un desplazamiento insuficiente del lodo durante la perforación primaria y una disminución en la producción potencial del yacimiento al dañar al mismo.

La pérdida de fluido depende de: La permeabilidad de la formación, el diferencial de presión existente, y la composición y temperatura del lodo.

Las rocas altamente permeables permiten altas tasas de pérdida de fluido, y al contrario las formaciones menos permeables producirán tasas más bajas de pérdida de fluido. La pérdida de fluido comienza a disminuir, después de un período de tiempo, aún en la formación altamente permeable.

La pérdida de fluido de alto volumen durante el esfuerzo inicial lleva sólidos a los espacios porosos interconectados entre los granos de arena. Mientras sigue la pérdida de fluido, más y más sólidos son llevados y empaçados en los espacios porosos de las rocas. Una vez que los espacios se hayan ocupado suficientemente con los sólidos del lodo, se comienza a formar un revoque sobre la superficie del hoyo. Experimentos demuestran que la pérdida de filtrado se puede disminuir si se aumenta la concentración de sólidos en el lodo. El mecanismo en este caso consiste en aumentar la velocidad de acumulación del revoque, disminuyendo así el filtrado. Sin embargo, esta forma de control no es adecuado ya que resulta en revoques muy gruesos y de alta permeabilidad, aunque se observe una reducción en la pérdida de filtrado.[27]

La mejor forma de controlar la filtración es controlando la permeabilidad del revoque. El tamaño, la forma, y la deformabilidad de las partículas bajo presión son los factores más importantes a considerar. Las partículas pequeñas, delgadas y planas son mejores ya que forman un revoque más compacto. La bentonita<sup>31</sup> es el material cuyas partículas satisfacen adecuadamente estas especificaciones. [28].

Los factores más importantes que afectan la filtración estática son:

- a. La permeabilidad del revoque.
- b. El área sobre lo cual se desarrolla la filtración.
- c. La presión diferencial de filtración.
- d. El grosor de revoque.
- e. La viscosidad del filtrado.
- f. El tiempo de filtración.

---

<sup>31</sup> **Bentonita:** es una arcilla de grano muy fino (coloidal) que contiene bases y hierro. El nombre deriva de un yacimiento que se encuentra en Fort Benton, Estados Unidos.

Los contaminantes solubles disminuyen el rendimiento de la bentonita y originan altas filtraciones. Estos contaminantes forman revoques gruesos que generalmente causan los siguientes problemas si no son contrarrestados:

- a. Atascamiento de la tubería.
- b. Derrumbes.
- c. Pérdida de circulación.
- d. Dificultad en la corrida e interpretación de los registros.
- e. Dificultad en la terminación del pozo.
- f. Disminución de la producción del pozo.

El proceso de filtración, cuando se circula es básicamente diferente a la filtración estática por la diferencia en la forma de deposición del revoque. Durante la filtración estática, el revoque será una función lineal del volumen de filtrado.

Los sólidos depositados durante la circulación y las características de flujo son factores determinantes en la composición del revoque. El revoque igualmente está determinado por la diferencia entre la tasa de deposición y la tasa de erosión, la cual dependerá principalmente de la velocidad del lodo, el tipo de flujo y las características del revoque en si mismo [28].

El control de este tipo de pérdida de filtrado consiste esencialmente de la deposición de un revoque de baja permeabilidad en la cara de la roca permeable que está expuesta al lodo.

### **3.3.8 Contenido de sólidos**

Los fluidos de perforación contienen tanto sólidos deseables como la arcilla y la barita, como sólidos indeseables como ripios y arena, los cuales se deben eliminar del sistema. [28]

Para controlar en un mínimo los sólidos perforados se utilizan varios métodos, ya que es de suma importancia mantener el porcentaje de sólidos en los

fluidos de perforación en los rangos correspondientes al peso del lodo en cuestión. Este porcentaje puede ser determinado por medio de las siguientes fórmulas: [28].

1. % sólidos  $(Plodo - 8.33) * 7.5$  (lodo nativo)
2. % sólidos  $(Plodo - 6) * 3.2$  (invertido con peso)
3. % sólidos  $1 - \% \text{ fase líquida (base agua con peso)}$
4. % fase líquidas  $(35 - Plodo) / 26.67$

Los sólidos es uno de los mayores problemas que presentan los fluidos de perforación cuando no son controlados. La acumulación de sólidos de perforación en el sistema causa la mayor parte de los gastos de mantenimiento del lodo. Un programa adecuado de control de sólidos ayuda enormemente a mantener un fluido de perforación en óptimas condiciones, de manera que sea posible obtener velocidades de penetración adecuadas con un mínimo de deterioro para las bombas y demás equipos encargados de circular el lodo. Algunos efectos de un aumento de los sólidos de perforación son:

- a. Incremento del peso del lodo.
- b. Alteraciones de las propiedades reológicas, aumento en el filtrado y formación de un revoque deficiente.
- c. Posibles problemas de atascamiento diferencial.
- d. Reducción de la vida útil de la mecha y un aumento en el desgaste de la bomba de lodo.
- e. Mayor pérdida de presión debido a la fricción.
- f. Aumento de la presiones de pistoneo.

Aunque es imposible remover todos los sólidos perforados, con el equipo y las prácticas adecuadas, es posible controlar el tipo y la cantidad de los mismos en un nivel que permita una perforación eficiente.

Los sólidos de perforación se pueden controlar utilizando los siguientes métodos:

- a. Dilución.
- b. Asentamiento.
- c. Equipos mecánicos de control de sólidos.

La dilución consiste en añadir agua al lodo, para reducir los sólidos en el volumen considerado. Este método es el más costoso. La adición de agua dependerá de:

- a. Las especificaciones de peso del fluido de perforación.
- b. El tamaño del hoyo perforado.
- c. El tipo de formación perforada.
  - d. La tasa de penetración.
  - e. La eficiencia del equipo de control de sólidos.

El asentamiento, consiste en pasar el lodo por un tanque o fosa de asentamiento en donde los sólidos puedan decantar. La eliminación por asentamiento se aplica esencialmente a los lodos de baja viscosidad y peso, y necesita un área relativamente grande para darle tiempo a las partículas a asentarse.

El tercer método de control de sólidos es a través de equipos mecánicos. Para esto se utiliza: Las zarandas, desarenador, limpiadores de lodo y centrifugas. Las tamizas o rumbas constituyen el medio primario para controlar los sólidos y consiste en hacer pasar el fluido por una malla que filtra solamente las partículas que tengan un diámetro menor que los orificios de la malla. Los desarenadores ofrecen un medio mecánico muy eficaz para remover los sólidos nativos y la arena del fluido de perforación y los limpiadores de lodo están diseñados para descartar todas las partículas mayores de 15 micrones [27].

## **CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DE MÉTODOS CORRECTIVOS PARA REMOVER TAPONES DE HIDRATOS**

Los bloqueos ocasionados por hidratos de gas pueden suceder en lugares diferentes y en ocasiones poco probables. Las circunstancias que rodean la formación de los tapones de hidratos son a menudo, insólitas y se han asociado con el error humano. Por eso es muy difícil de definir pautas absolutas para cada situación.

En la mayoría de los casos, los operadores han tomado medidas más allá del protocolo normal en un intento por remediar los bloqueos antes de llamar la asistencia de los expertos, provocando así que se agrave la situación. Es un desafío de alta importancia para los investigadores determinar exactamente las circunstancias que envuelven la formación de un tapón. Hay mucho en juego, ya que la acción correctiva implica una alta posibilidad de riesgo en la vida humana y en los servicios.

La liberación repentina de un tapón con vacío de alta presión puede tener el mismo efecto que un proyectil de artillería [15]. Los cambios bruscos de dirección durante su viaje o una restricción súbita pueden romper, falsear o dislocar el equipo, teniendo como consecuencias la pérdida de vidas humanas o daños a los equipos teniendo así una reparación costosa y tiempo de inactividad [21].

### **4.1 Circunstancias comunes en la formación de hidratos**

Para hacer frente a cualquier bloqueo es recomendable primero determinar lo que está impidiendo el paso del flujo antes de continuar con cualquier otra propuesta. Aunque resulte obvia la causa del problema, no está de más volver a examinar lo que estaba sucediendo en el momento en el que se originó el

taponamiento. También es importante tener en cuenta las actividades que se realizaron y que lograron provocar un bloqueo.

(Kent y Coolen, 1992) sugieren que el riesgo de falla en la línea debido al tapón de hidrato es más frecuente cuando:

- Existe una duración larga de gas despresurizado, atrapado corriente arriba del tapón.
- Las bajas presiones en corrientes abajo proporcionan menos protección entre un tapón y la restricción.

Los tapones de hidratos generalmente se forman muy rápidamente cuando las condiciones son las adecuadas. La mayoría de los bloqueos hidratos se acumulan en el lapso de horas o unos días, pero el evento final del bloqueo suele ocurrir muy rápidamente.

Las condiciones que afectan la formación de hidratos son:

**a) Primarias.**

- Gas y líquidos deben estar debajo del punto de rocío de agua (condición de saturación)
- Temperatura
- Presión y composición

**b) Secundarias**

- Mezclado
- Cinética
- Salinidad

## 4.2 Localización del tapón

Rara vez es posible localizar con precisión un tapón, y para efectos prácticos no es necesario conocer su ubicación exacta cuando se aborda una remediación [15]. Sin embargo hay una serie de formas que puede determinar la ubicación del tapón. Las condiciones que favorecen la formación de hidratos son, como se mencionó antes, la alta presión y la baja. El problema de la formación de los hidratos es particularmente crítico en yacimientos offshore en aguas profundas (1000 m y más) [21].

La predicción por simulación con los datos del proceso (para el ajuste del modelo) a menudo puede proporcionar predicciones razonablemente exactas respecto a la ubicación, ya que la fracción de gas será parte de la predicción. La simulación en estado estacionario a menudo se puede utilizar cuando un evento conocido provoca la formación de hidratos.

Se puede realizar una predicción simple temprana mediante la inyección de un volumen conocido de inhibidor (como el glicol o metanol) y observar la respuesta de la presión del sistema. La determinación volumétrica asume que el tapón deberá ser impermeable al inhibidor y que la entrada de líquido en la línea que se conoce es despreciable. Esto ha demostrado ser una herramienta eficaz para los sistemas de producción de gas y líneas de exportación de gas tanto en tierra como costa afuera [25].

Otra herramienta innovadora que se ha utilizado recientemente en el Golfo de México es el calibrador de tensión del aro. La herramienta se instala de un vehículo operado por control remoto (ROV) alrededor de la tubería. El indicador informa de cualquier cambio en la dimensión del aro. Esta herramienta es especialmente útil para determinar si los tapones son de cierre, y por lo tanto

captura volúmenes de gas que podrían impulsar el tapón a alta velocidad si sale durante la despresurización.

### 4.3 Determinación del tamaño de un tapón

La estimación del tamaño del tapón es una evaluación prudente y necesaria. Los datos de proceso se pueden utilizar no sólo para predecir los lugares susceptibles de bloqueo, también pueden ser utilizados para predecir el tamaño del tapón. Debido a la cantidad de tiempo, a las condiciones presentes de formación de hidratos en un sistema y al paso probable de agua dentro y fuera del sistema, se puede predecir el volumen de hidrato que se depositó en el sistema.

La densitometría<sup>32</sup> de rayos gamma puede ofrecer información valiosa sobre las características del tapón. También puede mostrar los límites, características de los huecos del tapón, y una estimación aproximada de la dificultad para remover el tapón. Un densitómetro también puede ser utilizado para monitorear el progreso durante la disociación [20].

También es importante estimar las propiedades físicas de los tapones estas mediciones son necesarias para evaluar la dinámica de riesgo de proyección y el tiempo de disociación. Si la información está disponible en el densitómetro, esta tarea se hace más fácil. La información exacta es poco accesible, por lo que a menudo se tiene que asumir el peor de los casos. Los parámetros clave necesarios son la densidad del tapón y la resistencia al corte. La densidad es necesaria para estimar el tiempo total de la disociación y la masa del proyectil resultante [15].

---

<sup>32</sup> **Densitometría:** Es el nombre que recibe una técnica por la que se puede determinar la densidad de una sustancia.

#### **4.4 Opciones para remover un Tapón de hidrato**

Se puede prevenir la formación de hidratos:

1. Calefacción o aislamiento de la línea de conducción.
2. Agregando inhibidores “termodinámicos” para operar, con un margen de seguridad en la zona de hidratos. Los dos inhibidores termodinámicos más comunes son metanol y glicol contra la formación de hidratos [20].
3. Dejar que se forme (termodinámicamente) el hidrato pero modificar su crecimiento (cinéticamente) previniendo la agregación (crecimiento) del hidrato.

Existen básicamente cuatro formas de eliminar tapones causados por hidratos: reducción de la presión, aplicación de productos químicos, métodos mecánicos y aplicación térmica. Cada uno tiene sus ventajas y riesgos. Estas opciones se explicaran y se discutirán a continuación.

##### **4.4.1 Reducción de la presión**

En campo, donde los productos químicos no siempre pueden ser fácilmente trasladados a la zona donde se ubica el tapón; la forma más fácil de disociar los tapones de hidrato es mediante la reducción de presión por debajo de la presión de disociación a temperatura ambiente. El método en concepto parece ser sencillo sin embargo, lo primero que se hace es calcular la presión de disociación para una temperatura ambiente, y reducir la presión de manera uniforme, si es posible, en todo el tapón. Cuanto menor sea la presión que se tiene que alcanzar, más rápidamente el tapón se disociara. El objetivo de este método en última instancia es eliminar por completo el tapón, ya que una vez que la comunicación de presión se ha establecido a través de los tapones, es en este momento donde puede ser posible inundar el sistema con el inhibidor termodinámico para acelerar el proceso de disociación.

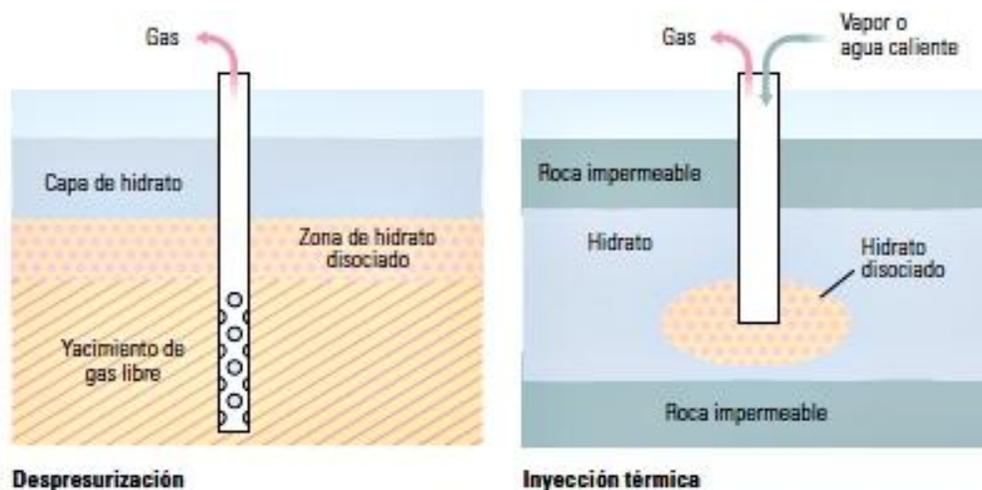


Figura 4.1 Sistema de despresurización seguida de un proceso de inyección térmica (Collet&Lewis 2000).

En algunas reservas de hidratos hay zonas en las cuáles el gas natural ya está en su estado libre. Si se perfora un pozo en dicha zona para extraer el gas natural, también se puede reducir la presión dentro de la capa de hidrato de gas subyacente [14]. Si esta reducción de presión es suficiente como para provocar una disociación, entonces se puede liberar el gas de la capa de hidrato y extraerlo al mismo tiempo.

En el proceso de inyección térmica se usa vapor y agua caliente, en este caso es necesario que se libere suficiente gas para que sea recuperable. Sin embargo, el costo de esta técnica es excesivo [15]. De la misma manera, la inyección de inhibidores parece ser factible pero, nuevamente, los costos económicos y los problemas ambientales superan los resultados de la producción. Actualmente, la técnica más económicamente prometedora parece ser la despresurización, sin embargo, esta técnica está limitada sólo a las áreas con reservas de gas natural en estado libre, y la extracción de gas de los hidratos de gas puede ser impedida por la formación de hielo o la reformación de hidratos de gas durante la disociación y el proceso de extracción.

La despresurización de un solo lado puede funcionar, pero con el riesgo de dejar un tapón parcialmente disociado en el extremo de baja presión en el sistema. Es recomendable antes de intentar despresurizar, que se estudien todos los riesgos posibles en la liberación del tapón. La despresurización a doble cara es generalmente preferida ya que reduce la energía total del sistema y aumenta la velocidad a la que se puede remover el tapón.

#### 4.4.2 Químico

Otro método adoptado especialmente por la industria de gas y petróleo para prevenir o controlar la formación de los hidratos consiste en la inyección de inhibidores químicos, [19]. El inhibidor, al ser agregado en grandes cantidades, altera las condiciones de formación de los hidratos hacia mayores presiones y menores temperaturas, por lo que se modifica el diagrama de fase del hidrato o su cinética de formación [20]. Existen tres clases principales de inhibidores químicos: inhibidores termodinámicos, inhibidores cinéticos e inhibidores antiaglomerantes. Estos dos últimos son también llamados inhibidores de dosis baja, pues la dosis necesaria es pequeña comparada con la de inhibidores termodinámicos [20].

**Inhibidores termodinámicos:** Esta clase de inhibidores es capaz de alterar el potencial químico de la fase acuosa, de forma tal que la curva de equilibrio de disociación se desplace hacia temperaturas aun menores y presiones mayores. Los mismos se añaden en concentraciones relativamente altas, aproximadamente entre 10 y 60% en peso en fase acuosa (Lovell & Pakulski, 2003). Los inhibidores de este tipo más comúnmente usados son: metanol, el cual representa un inhibidor bastante demandado debido a su efectividad y el glicol, así como también algunas sales inorgánicas que se forman de manera natural en agua de mar [20]. Los mismos actúan disminuyendo la fugacidad del agua en sus fases coexistentes, lo que hace que el hidrato se forme a temperaturas menores y presiones mayores [15].

La inyección de inhibidores tales como el metanol o glicol, modifica el equilibrio presión-temperatura de modo que los hidratos ya no sean estables en sus condiciones normales y el metano sea liberado. Cuando la inyección de metanol o glicol es normalmente tratado por primera vez en una línea, la densidad de cada inhibidor actúa como una fuerza impulsora; es el glicol el inhibidor con mayor fuerza impulsora y por este motivo se utiliza más que el metanol [20].

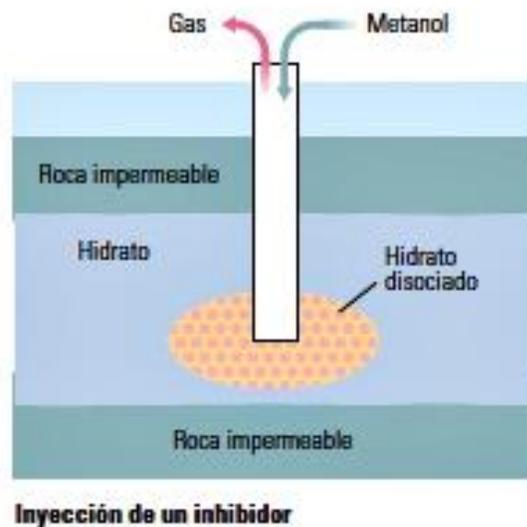


Figura 4.2 Inyección de metanol como inhibidor ((Collet&Lewis 2000).)

Los inhibidores deben desplazar a otros líquidos de línea a través de la diferencia de densidad para llegar a los tapones. Por lo general, la oportunidad es mayor cuando el tapón se encuentra cerca de instalaciones de producción o en colectores submarinos. En tuberías con grandes variaciones de altitud, es poco probable que un inhibidor llegue a un tapón sin ayuda externa [20]. Sin embargo, en la práctica es frecuente inyectar inhibidores en ambos lados de un tapón, en un intento por acercar el inhibidor al tapón. A veces el aumento de la densidad de las salmueras pesadas puede proporcionar la fuerza motriz necesaria para alcanzar la cara del tapón de hidrato [15].

**Inhibidores cinéticos:** Este tipo de inhibidores no altera la termodinámica de formación del hidrato, pero si, modifica la cinética de formación y se basa en la inyección de productos químicos a base de polímeros. Su efecto depende del tiempo de residencia, pues los hidratos se formarán y bloquearán las tuberías únicamente si el tiempo de paso por la tubería es suficientemente largo. A diferencia de los inhibidores termodinámicos, estos se agregan en bajas concentraciones, generalmente menos de 1% en peso en fase acuosa [20]

**Anti-aglomerantes:** Esta clase de productos químicos no previene la formación de los hidratos de gas; sin embargo, buscan evitar la aglomeración de los cristales que podrían bloquear las tuberías. Estos químicos se adhieren al cristal del hidrato y lo estabilizan. Se aplican en dosis bajas, típicamente menor a 1% en peso en la fase acuosa, así como también se requiere de la existencia de una fase condensada [23].

Debido a que muchos sistemas submarinos y pozos están usando inhibidores de hidratos de baja dosis (LDHs), es importante tener en cuenta que estos productos químicos pueden o no tener mucho valor como disolventes, dependiendo del fluido portador utilizado. Algunos productos pueden usar metanol, pero sería muy caro (en el mercado actual) para implementar en grandes volúmenes [20].

La consideración debe ser tomada cuidadosamente en el despliegue de estos productos químicos con el fin de disociar los hidratos. La aplicación más probable y apropiada para LDHs con fluido portador sería en pozos submarinos en los que es difícil, aunque no imposible, acceder en cualquier otra forma [15].

Los acontecimientos recientes han demostrado que ciertos gases pueden también actuar como un disolvente. Nitrógeno y helio, por ejemplo, fácilmente pueden penetrar y disociar los tapones de hidratos [1]. Puesto que los tapones son

generalmente hidratos de gas permeable, este método muestra una gran promesa, pero aún no se ha probado en el campo.

#### **4.4.3 Mecánico**

El uso de tubería flexible se ha utilizado con eficacia, siempre y cuando el acceso sea posible, como en el caso de las instalaciones de árbol seco o en pozos siempre y cuando se puede introducir el uso de diseños estándar con tubería flexible [21]. El equilibrio de presiones se mantiene para ambos lados del tapón, evitando movimientos bruscos. Ya sea con agua o metanol caliente se aplica en chorro contra la cara del tapón, y así se logra disociar el tapón [23].

Se ha encontrado que el agua caliente es muy eficaz evitando la formación de hidratos teniendo en cuenta las consideraciones de transferencia de calor y evitar así la formación de hidratos hasta que puedan ser estabilizados los fluidos en el pozo y se pueda retirar el tapón[15]. La ventaja de usar agua caliente se refiere a la seguridad de manipulación de fluidos a través de las mangueras en las instalaciones. El metanol es altamente volátil y requiere un tratamiento especial, procedimientos delicados y peligrosos, así como equipo de protección personal.

Otros dispositivos, se han propuesto para adjuntar al final del montaje de tubería flexible, pero se han documentado sin éxito en las operaciones. Estos incluyen los diseños de tractores pig o diseños en forma de copa que ayudan a tirar de la tubería flexible en el sistema más de lo que puede ser empujado. Las fuerzas de arrastre limitan la capacidad de este sistema. En la actualidad, la distancia récord alcanzado es de 5 a 7 millas [15]. Claramente, un taladro mecánico podría acelerar el proceso de saneamiento del tapón y la disociación de la fase sólida del hidrato.

Un mecanismo que amplía el alcance de la tubería flexible se ha desplegado con éxito en el Golfo de México. Este sistema utiliza la presión de fluidos en el espacio anular entre la tubería flexible y la tubería de producción para tirar de la tubería flexible en el tubo [15]. En algún momento en el futuro se prevé que este sistema se utilice para eliminar los bloqueos de hidratos.

Cabe mencionar que equipos de reacondicionamiento de perforación se han utilizado habitualmente para el acceso a los pozos en la remediación, barcos de perforación han sido utilizados y propuestos para la tubería / línea de flujo y la intervención del equipo. Esta opción requiere de una extensa ingeniería y de tiempo de preparación para su ejecución. Claramente, esta es una opción extremadamente costosa para la intervención en aguas profundas, pero en última instancia, puede ser la única opción racional.

#### **4.4.4 Térmico**

Como la presión en la línea de flujo submarina aumenta con la profundidad del agua, el calor es cada vez más evidente. El concepto básico del enfoque térmico es aumentar la temperatura del tapón de hidrato por encima del punto de equilibrio (ver Figura 4.3).

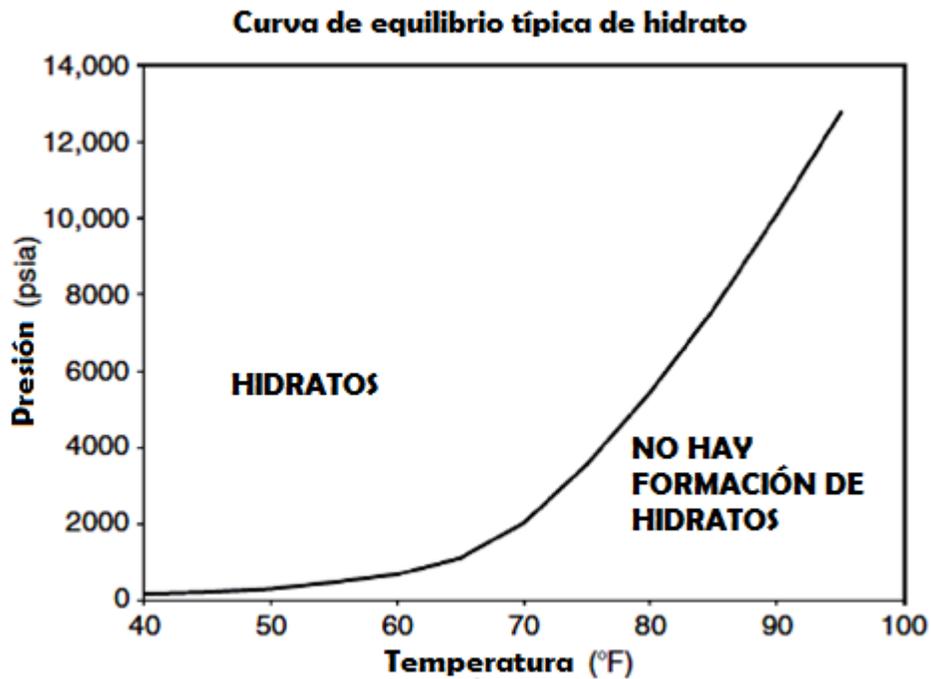


Figura 4.3 Curva de equilibrio de hidratos que muestra el aumento de temperatura (Katz, 1945).

Como la temperatura aumenta por encima de las condiciones de equilibrio, el gas se libera de la fusión del tapón de hidrato. Si el gas puede escapar fácilmente, entonces la presión cerca del tapón de hidrato no aumentará de forma significativa. Es importante entender que el gas debe tener un camino libre para escapar, a lo largo de todo el tapón de hidrato y la temperatura debe ser la misma. Si no se mantiene la misma temperatura de manera uniforme en el tapón de hidrato, el gas puede ser atrapado, creando altas presiones localizadas.

Cuando eso sucede, la presión cerca del tapón de hidrato se incrementará hasta que la presión de equilibrio se alcanza. Entonces los hidratos comenzarán a formarse. Si la temperatura del tapón de hidrato se eleva a 85 °F, y no hay camino libre a disposición para que el gas se escape, la presión cerca del tapón de hidrato podría alcanzar los 8.000 psia. Por tanto, es imperativo para cualquier método térmico tener un control preciso de la temperatura. Los métodos térmicos para

remediar tapones de hidrato se han utilizado de forma intermitente en el campo sin ningún problema. Sin embargo, ha habido casos en que las tuberías han reventado, consiguiendo así innumerables muertes debido a la realización de un procedimiento inadecuado. Este es un método seguro y eficaz para eliminar un tapón de hidrato si y sólo si los procedimientos son los adecuados.

#### 4.4.5 Calefacción eléctrica

La calefacción eléctrica es un método que puede llevarse a cabo de dos formas por calentamiento resistivo de baja frecuencia (50/60 Hz) o calentamiento electromagnético de alta frecuencia (GHz). Este sistema consiste básicamente en calentar la superficie externa de la línea de flujo de producción. Sin embargo, en lugar de utilizar un medio de temperatura controlada o una manta térmica a un flujo de calor constante, este se aplica a la tubería. Es un método poco convencional pero ha logrado obtener resultados positivos en el norte de Nakika donde se ha instalado un sistema de calefacción eléctrica para remediar tapones en tuberías causados por hidratos de metano.

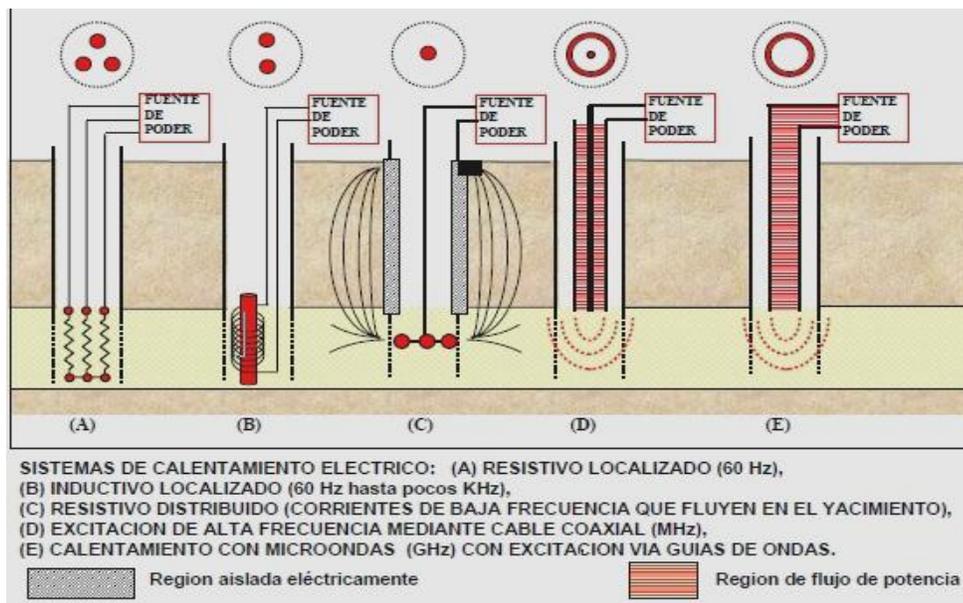


Figura 4.4 Sistemas de calentamiento eléctrico: Resistivo a baja frecuencia y electromagnético de alta frecuencia, (Roberto Callarotti, 2004)

Con el fin de que este método sea seguro, es esencial que la potencia térmica se aplique de manera uniforme en todo el tapón de hidrato. Si la ubicación y la longitud del hidrato no se conocen, la única opción segura es calentar toda la línea (para asegurar que sea calentado todo el tapón de hidrato). Un análisis exhaustivo se debe realizar para asegurar que la temperatura del hidrato puede ser controlada dentro de  $\pm 5^\circ \text{F}$  a lo largo del sistema de calefacción [24].

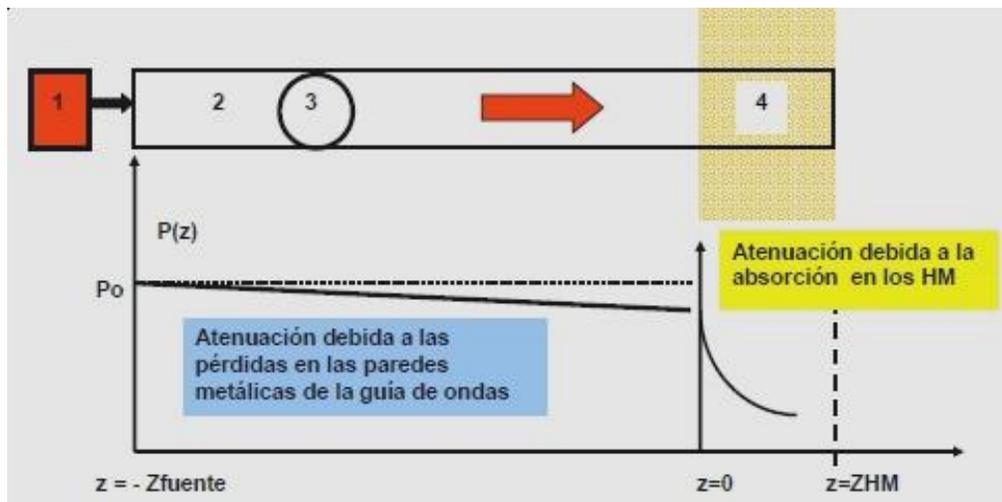


Figura 4.5 Sistema propuesto de alta frecuencia, (Roberto Callarotti 2006)

En la figura n se presenta un sistema propuesto de alta frecuencia que consiste:

- (1) Una fuente externa de alta frecuencia (5GHz) excita una guía de onda (2) de sección circular (3) que transmite potencia electromagnética al tapón o al yacimiento de hidratos de metano (4).

El uso de la calefacción eléctrica para remediar tapones hidrato es un caso controvertido. Shell ha argumentado que es una práctica segura, por el contrario, Statoil ha afirmado que el uso de calefacción eléctrica para remediar tapones es poco practica por motivos de seguridad. En algunos casos se llega a utilizar el calentamiento inductivo, pero sólo como último recurso y en las situaciones de sobrepresurización en la línea [15].

#### **4.4.6 Paquete de calor**

El paquete de calor consiste en un tubo en el que los fluidos de producción fluyen a través del tubo interior y el fluido caliente fluye a través del tubo exterior. Un paquete de calor se utiliza actualmente para calentar líneas de flujo multifásico<sup>33</sup> en el Golfo de México [4]. En este caso, el sujetador se coloca de manera que el líquido caliente fluya a contracorriente desde la salida hasta el centro, y co-corriente desde la entrada al centro.

No se han encontrado tapones de hidrato en las líneas del mar Rey. Sin embargo, si se formara un tapón, la circulación de agua por el paquete de calor se consideraría una técnica de remediación segura. El paquete de calor se considera un método de remediación seguro porque el tapón de hidrato se funde a lo largo de toda su longitud y la temperatura del fluido caliente puede ser controlada en el centro.

#### **4.4.7 Tienda de calor**

Las tiendas de calor son de uso general para tapones de hidratos en oleoductos árticos que están por encima del suelo y en ambientes fríos. El método optado es la instalación de mantas alrededor de la tubería y el uso de un calentador a base diesel para inyectar aire caliente en toda la zona del tapón [15].

#### **4.4.8 Lodo o fluido de circulación**

Un procedimiento común para la remediación de tapones en pozos es hacer circular el lodo de perforación caliente (o algún otro fluido) por el espacio anular del pozo. El tapón de hidrato se fundirá radialmente desde aguas arriba a aguas abajo [18]. Este método es similar a la de un paquete caliente.

---

<sup>33</sup> **Flujo multifásico:** Se define como la presencia de más de dos fases en una misma línea de flujo.

#### **4.4.9 Calor externo de seguimiento**

Este método emplea agua caliente como un medio para proporcionar calor a una toma de hidratos. El Atlantis ha adoptado este método para remediar posibles tapones de hidratos en equipos submarinos (puente, cabecera del colector, la tubería de terminación final (PLET), o una ramificación) [24]. El agua caliente se distribuye en un lazo de la tubería externa, y de servicio atado a la línea de producción, bajo el aislamiento. El ciclo está orientado axialmente a lo largo de toda la longitud de los equipos de producciones afectadas, que de entrada y salida son adyacentes el uno al otro.

Un vehículo operado por control remoto (ROV) se conecta a través de punzadas en caliente a la tubería para permitir la circulación del agua caliente. El ROV estará equipado con el bombeo y calefacción antideslizante que proporciona el agua caliente generada por la fricción. Como el calor penetra a través de la tubería, en el interior del local se calienta el tapón de hidrato, un canal se disocia a lo largo del tapón, que permite la comunicación más allá de la presión del tapón, lo que permite el lavado con un inhibidor termodinámico para completar el proceso. Debido a que el resto de la superficie del tapón se mantiene intacta y se adhiere a la superficie interior del tubo, el riesgo de movimiento de un tapón es muy bajo.

Este método es una forma más deseable de calentamiento externo debido al canal de comunicación que se debe establecer cuando los tapones restantes están intactos y conserva su integridad estructural.

#### **4.5 Guía de remediación térmica**

En todos los casos, el método que se empleara debe ser previsto y se debe incluir en el diseño del proyecto desde el principio. El despliegue de post-instalación en campo para la mayoría de los métodos submarinos es difícil y/o poco práctico, cuando se utiliza calor:

El tapón debe ser calentado de manera uniforme (esto requiere que se conozca la longitud del tapón y el lugar de ubicación antes de empezar a remediar).

- La temperatura debe ser controlada dentro de un rango de  $\pm 5$  ° F.
- Las temperaturas de la pared de las tuberías debe corresponder a la presión de disociación que debe ser mayor a la presión máxima admisible en la tubería, teniendo como referencia la presión de falla de la tubería.
- Después de que se realiza una acción correctiva para quitar un tapón, es necesario tener paciencia para observar los resultados durante un largo período de tiempo.

#### **4.6 Ventajas y desventajas de los métodos correctivos como remediadores**

Para combatir los problemas y riesgos que ocasionan los hidratos, las compañías de petróleo y gas han sumado fuerzas para combatir de distintas formas estos agravios, sobre todo en aquellos lugares donde el agua y el gas natural entran en contacto, debido a que ocasionan restricciones para el flujo de petróleo y gas, provocando riesgos de perforación y de terminación submarina, además de riesgos en la estabilidad de las plataformas marinas.

Sin embargo, la importancia y trascendencia de los hidratos no sólo se centra en el actual problema que representan en la industria petrolera, también se

ha buscado la forma no sólo de combatirlos sino de extraerlos para otorgarles utilidad y aplicación. Como se menciona en las secciones anteriores, actualmente existen distintos métodos y formas de corregir bloqueos generados por hidratos, pero no todos ellos son aplicables en todas las situaciones y algunas más generan más riesgos en su uso, a continuación se muestra una tabla que resume las ventajas y desventajas de estos métodos correctivos.

Tabla 19 Comparación de las ventajas y desventajas en el uso de los métodos correctivos

Método correctivo	Ventajas	Desventajas
<b>Reducción de presión</b>	Es la técnica económicamente más prometedora, La despresurización a doble cara es generalmente preferida ya que reduce la energía total del sistema y aumenta la velocidad a la que se puede remover el tapón.	Una mala despresurización podría provocar que el tapón de hidrato alcance la velocidad de un proyectil provocando rupturas en los equipos. No disocia por completo el tapón por sí mismo, para lograr esta tarea necesita la ayuda de un inhibidor termodinámico.  Limitado sólo a áreas con reservas de gas natural.
<b>Químico</b>	El inhibidor químico, altera las condiciones de formación de los hidratos hacia mayores presiones y menores temperaturas, por lo que se modifica el diagrama de fase del hidrato o su cinética de formación. Pueden disociar por completo el tapón.  Los inhibidores cinéticos evitan la aglomeración de cristales de hidratos. Pueden combinarse con otros métodos empleados y obtener mejores resultados.	Riesgos asociados con los productos químicos, posibles contaminaciones.  En tuberías con grandes variaciones de altitud, es poco probable que un inhibidor llegue a un tapón sin ayuda externa.
<b>Mecánico</b>	Es un método eficaz siempre que el acceso es posible. Este sistema utiliza la presión de fluidos en el espacio anular entre la tubería flexible y la tubería de producción. Una gran ventaja es que permite la seguridad en la manipulación de fluidos a través de las mangueras en las instalaciones.	Esta opción requiere de una extensa ingeniería y de tiempo de preparación para su ejecución. Claramente, esta es una opción extremadamente costosa para la intervención en aguas profundas.

<b>Térmico</b>	Como ventaja este método aumenta la temperatura del tapón de hidrato por encima del punto de equilibrio, consiguiendo que el gas se libere de la fusión del tapón de hidrato. Este es un método seguro y eficaz para eliminar un tapón de hidrato.	Si no se mantiene la misma temperatura de manera uniforme en el tapón de hidrato, el gas puede ser atrapado, creando altas presiones localizadas. Si esto sucede el equilibrio regresa y los hidratos se vuelven a formar.
<b>Calefacción eléctrica</b>	Es un método principalmente empleado para remediar tapones en tuberías causados por hidratos de metano.	Es un método poco convencional que no utiliza un medio de temperatura controlada o una manta térmica en un flujo de calor constante, en su lugar esto se aplica a la tubería.  Este método es poco seguro si la potencia térmica no se aplica de manera uniforme en todo el tapón de hidrato. Se ha llegado a usar como último recurso en las situaciones de sobrepresurización en la línea.
<b>Paquete de calor</b>	Se consideraría una técnica de remediación segura debido a que el tapón de hidrato se funde a lo largo de toda su longitud, actualmente rediseñada para calentar líneas de flujo multifásico. Además la temperatura es controlada.	No es aplicable en todos los casos de campo.
<b>Tienda de calor</b>	Usada en oleoductos árticos que están por encima del suelo.	Sólo aplicable en climas fríos, el método de aplicación a un es dudoso.
<b>Lodo de circulación</b>	Un método muy común para remediar tapones en pozos.	Dificultad en la circulación del lodo y no es aplicable para todos los posibles casos.
<b>Calor externo de seguimiento</b>	Es un método fácil de emplear para remediar tapones en equipos submarinos.	Su inconveniente es que sólo es útil usarlo en equipos submarinos.

De la tabla anterior se toman en consideración tres métodos principales: la despresurización, el proceso térmico o la inyección de inhibidores (químico). Actualmente, la técnica más económicamente promisorio parece ser la

despresurización, sin embargo, está limitada sólo a las áreas con reservas de gas natural en estado libre.

En la despresurización, la presión del hidrato de gas se disminuye lo suficiente para provocar la disociación, pero este método es viable únicamente cuando puede producirse el gas libre asociado para disminuir la presión del depósito del hidrato. En caso de ausencia de una zona de gas libre por debajo de los hidratos, la inyección térmica o la estimulación, pueden ser una solución viable. Agregando calor a los estratos que contienen hidratos de gas a fin de incrementar la temperatura lo suficiente para provocar que el hidrato se disocie.

La inyección de inhibidores, modifica el equilibrio presión temperatura de modo que los hidratos ya no sean estables en condiciones normales y el metano sea liberado. De los métodos expuestos la disociación por inyección de agua caliente puede ser la más práctica, sin embargo la disociación de los hidratos puede ocasionar inestabilidad en los sedimentos del fondo del mar. Cualquier técnica propuesta para la disociación de hidratos debería de tener éxito sin ocasionar inestabilidad adicional.

De las simulaciones realizadas por computadora para las inyecciones que usan vapor y agua caliente sugiere la liberación de suficiente gas para que sea recuperable [25]. Sin embargo, el costo de esta técnica es muy elevado. Similarmente, la inyección de inhibición parece ser factible pero, nuevamente, los costos económicos y del medio ambiente superan los resultados de la producción.

Las operaciones submarinas también se ven afectadas por los hidratos. La formación de hidratos durante la terminación y las intervenciones submarinas pueden evitarse mediante la inyección de metanol en las líneas de inyección de árbol de válvulas submarinas.

Los otros métodos son factibles sólo si se aprovecha estratégicamente la situación en la que se está desarrollando el conflicto, como es el caso del calor en

seguimiento que puede ser muy útil en las líneas de flujo submarino que también están sujetas a bloqueos por hidratos, especialmente cuando existen grandes distancias de enlace entre el árbol de válvulas submarinas y la plataforma de producción, ya que están sometidas a bajas temperaturas y a presiones hidrostáticas altas por largos periodos de tiempo.

De los otros métodos expuestos en este capítulo se puede concluir que algunos de ellos suman más riesgos al problema si no se tratan con precaución y cautela en el momento de ejecución, por este motivo aunque sean más económicos o sofisticados en la práctica no siempre han logrado obtener resultados beneficiosos.

#### **4.7 Discusión de estrategias recomendadas para remoción de tapones**

Aunque muchas situaciones sean similares, todos los bloqueos causados por los hidratos tienen su propio conjunto único de circunstancias. En consecuencia, cada desafío requiere una aplicación particular. Sin embargo, en las primeras etapas de la evaluación, es útil contar con un plan de orientación con los pasos inmediatos a seguir y las opciones a considerar.

En esta sección se hablara sobre los enfoques básicos y consideraciones en tuberías y líneas de flujo, pozos y equipos de proceso. Es importante reconocer el impacto y actuar en consecuencia con las implicaciones que conlleva la obstrucción causada por hidratos de metano en los casos mencionados anteriormente.

#### **Estrategias recomendadas en línea de flujos y tuberías**

Es importante planear las estrategias de acuerdo a los límites de seguridad establecidos. Si se encuentre una obstrucción causada por hidratos, es recomendable conocer el margen de seguridad y saber que se mantiene a una

distancia segura de las instalaciones. Si es así se sugiere usar los métodos mecánicos o químicos teniendo como consideración los riesgos de seguridad y daños posibles al equipo.

En el caso de que el bloqueo de hidrato se localice a una distancia segura de las instalaciones, normalmente se utiliza la despresurización para quitar el tapón. Sin embargo, una desventaja de este método es que puede tomar semanas en lograr el objetivo de eliminación. No siempre se puede usar la despresurización debido a que el tiempo es una variable muy importante y la mala administración de este recurso tiene consecuencias negativas como una mala producción y por lo tanto una gran pérdida económica. Si las circunstancias no permiten que se realice una despresurización y si se requiere eliminar lo más rápido posible el tapón de hidrato se sugiere como alternativa usar los métodos mecánicos.

### **Discusión detallada de las estrategias usadas en tuberías y líneas de flujo.**

#### **Método de presión**

##### **Opciones:**

- **Despresurización a doble cara**
- **Despresurización a una cara**

##### **Comentarios:**

- No aumentar la presión en la línea. Lo más probable es que se empeore el problema, por lo que el tapón se volverá más duro y más compacto, dejando así un tapón más difícil de remediar.
- Después de la descompresión, la presión en el tapón de hidrato debe ser menor a la presión de formación del hidrato a temperatura ambiente. (Tenga en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua.)

- La despresurización de un solo lado se puede hacer si los posibles riesgos se tienen controlados.
- El tiempo requerido para que el tapón se llegue a disociar completamente será mayor.
- Después de que el tapón esté disociado, es importante asegurarse que las cantidades adecuadas de productos químicos se han aplicado, todo esto para evitar que el tapón se vuelva a formar.

**Recomendaciones:**

- Alivie la presión para ambas superestructuras y en multiplicidad. Cuanto menor sea la presión, más rápido el tapón hidrato se disolverá.
- En caso de que no sea posible la despresurización a doble cara, despresurizar el tapón de hidrato considerando una distancia de operación segura y que se mantenga alejada de las instalaciones.

**Posibles riesgos y recomendaciones:**

- Si el tapón está cerca de la plataforma o incluso en el elevador, la despresurización de una y dos caras podría provocar que el tapón se mueva a gran velocidad hacia la plataforma, creando riesgos de ruptura en la línea, daños en el equipo, en las instalaciones y la seguridad humana. Los métodos mecánicos se debe considerar en este caso.

**Gestión de productos químicos**

**Opciones:**

- **Metanol, Etanol y Glicol**

**Comentarios:**

- Una cantidad suficiente de productos químicos debe ser inyectada para llenar toda la línea y llegar al tapón. Puede ser que no se llene toda la línea

debido a que no se tenga suficiente suministro de productos químicos debido a que el tapón se localice a una distancia muy alejada desde el punto de inyección o de las instalaciones.

- Después de que el tapón ha sido eliminado es recomendable asegurarse de que se han inyectado las cantidades necesarias de productos químicos y de esta forma evitar que el tapón se vuelva a formar.

#### **Recomendaciones:**

- Es recomendable inyectar toda línea para que quede totalmente provista La preparación debe realizarse en la línea y purgar los fluidos para prevenir la acumulación de alta presión.

#### **Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Los riesgos asociados con los productos químicos pueden afectar la salud, seguridad y medio ambiente (HSE).

#### **Métodos mecánicos**

##### **Opciones:**

- **Tuberías flexibles**

##### **Comentarios:**

- El dispositivo debe alcanzar toda la longitud del tapón (alcance típico de tubería flexible es de ~10,000 pies de la máquina).
- Después de que el tapón esté dissociado, es de suma importancia asegúrese que las cantidades de productos químicos se han suministrado apropiadamente para evitar futuras formaciones.

**Recomendaciones:**

- Insertar en la tubería flexible la salmuera y la línea de agua o los químicos (preferentemente caliente) sobre el tapón. Los cálculos de inyección deben hacerse sobre la cantidad mínima de agua salada o químicos para asegurarse que el hidrato se ha fundido, el líquido que llegue a sobrar en la línea, debe servir de plena protección en contra de la formación de hidratos.

**Posibles riesgos y preocupaciones**

- Riesgos asociados con los productos químicos HSE (si se utiliza).

**Método térmico****Opciones**

- **Calefacción eléctrica**
- **Paquete térmico**
- **Agua caliente externa en la tubería**

**Comentarios:**

- Estos métodos son considerados durante el diseño del proyecto. Si no están implementados actualmente, otros métodos deben ser considerados.
- Se debe conocer totalmente la ubicación y la longitud del tapón.
- Los riesgos asociados con las necesidades de calefacción eléctrica deben evaluarse.
- Después de que el tapón este disociado, asegúrese de suministrar los productos químicos para evitar nuevas formaciones de hidratos.

**Recomendaciones:**

- Para cualquiera de las anteriores opciones, se debe realizar un análisis cuidadoso de la temperatura en la pared del tubo; es esencial para la remediación segura del hidrato. La temperatura de la pared exterior del tubo

debe corresponder a la presión de disociación que excede en la tubería de presión máxima permisible, esta no debe ser excedida.

- El medio de calentamiento debe extenderse a lo largo de todo el tapón.
- El calentamiento debe ser uniforme en la pared del tubo.
- Asegurarse que el gas liberado tiene un camino libre para escapar.

#### **Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Si la temperatura en la pared de la tubería es inicialmente mayor que la presión de disociación(es la presión máxima admisible), las presiones locales debido a los gases liberados por la fusión del hidrato podrían ser superiores a la presión de rotura de la tubería.
- Si el tapón no se calienta de manera uniforme, el gas liberado puede no ser capaz de escapar, teniendo como consecuencia altas presiones localizadas, posiblemente superiores a la presión de ruptura de la tubería.

#### **Estrategias usadas en pozos**

Los métodos mecánicos para la eliminación de un tapón de hidratado (tales como tubería flexible o cable) suelen ser las más efectivas para los pozos en términos de seguridad y en tiempo de inactividad. Si los métodos mecánicos no están disponibles, la inyección de químicos y despresurización, son las únicas alternativas, pero estas últimas requieren de una cantidad considerable de tiempo de inactividad.

#### **Orden recomendado de consideraciones**

1. Consultar a un especialista
2. Si el método térmico se incluye en el diseño, utilizar como prioridad el método térmico.
3. Si un método mecánico está disponible y el dispositivo puede alcanzar el tapón, entonces utilizar el método mecánico.

4. Si los líquidos calientes pueden circular por el espacio anular, usar el método térmico preferentemente.
5. Si hay puntos de acceso para la inyección química, entonces utilizar el método químico.
6. Si es posible para despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato, entonces utilizar el método de presión.
7. Solución no estándar de ingeniería se requiere.

## **Discusión detallada de la Estrategia Pozo**

### **Método de presión**

#### **Opciones:**

- **Despresurización de un solo lado (en la cabeza del pozo)**

#### **Comentarios:**

- No aumentar la presión en el sistema de pozos. Lo más probable es que se agrave el problema, por lo que el tapón resultara más difícil y más compacto y por lo tanto más difícil de remediar.
- Después de la descompresión, la presión en el tapón de hidrato debe ser inferior a la presión de formación de estos a temperatura ambiente para que esto sea una opción viable. Se debe tener en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua. Además, es importante que la temperatura ambiente pueda variar con la profundidad y el tiempo.
- Mantener un amortiguador líquido aguas abajo del tapón en todo momento.
- Después de que el tapón esté dissociado, asegurarse que las cantidades adecuadas de productos químicos se han aplicado para evitar que el tapón se vuelva a formar.

**Recomendaciones:**

- Disminuir la presión en la cabeza del pozo lentamente.

**Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Si no se mantiene un amortiguador líquido entre el tapón de hidrato y la cabeza del pozo, la despresurización podría provocar que el tapón de hidrato viaje a gran velocidad hacia la cabeza del pozo, creando riesgos para la seguridad y el riesgo de ruptura de la tubería, en la línea de flujo, o daños al equipo.

**Métodos químicos**

- **Metanol, etanol y glicol**
- **Inyección en la cabeza del pozo**
- **Inyección en un puerto de acceso (por ejemplo, por encima de la válvula de seguridad de la superficie del subsuelo-controlado [SCSSV])**

**Comentarios:**

- Debido a las diferencias de densidad, se prefiere la inyección de glicol (en lugar de metanol o etanol) en los puertos de acceso por encima del tapón de hidratado, de esta manera las posibilidades que la sustancia llegue al tapón se incrementan.
- Por razones similares, el metanol o el etanol debe ser inyectado en los puntos de acceso por encima del tapón.
- Mantener un amortiguador líquido corriente abajo del tapón en todo momento.
- Después de que el tapón esté disociado, asegurarse que las cantidades adecuadas de productos químicos se han suministrado para evitar futuras formaciones.

**Recomendaciones:**

- Inyectar el metanol o el etanol a SCSSV.
- Inyectar glicol en árbol.

**Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Riesgos asociados con los productos químicos HSE.

**Método mecánico****Opciones:**

- **Tubería flexible**
- **Empezar a calentar la línea fija**

**Comentarios:**

- Mantener un amortiguador fluido corriente abajo del tapón en todo momento.
- Reducir en un mínimo la diferencia de presión a través del tapón durante la remediación.
- Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que las cantidades adecuadas de productos químicos se aplican para evitar que el tapón se forme.

**Recomendaciones:**

- Usar tubería flexible con salmuera caliente, lodo, o químicos en el tapón de hidrato.

**Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Riesgos asociados con los productos químicos HSE.

## **Método térmico**

### **Opciones:**

- **Circulación de lodo y salmuera**

### **Comentarios:**

- Mantener un amortiguador fluido corriente abajo del tapón en todo momento.
- Reducir en un mínimo la diferencia de presión a través del tapón durante la disociación.
- Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que las cantidades adecuadas de productos químicos se aplican para evitar que el tapón se forme.

### **Recomendaciones:**

- Inyectar al tapón de hidrato lodo de perforación caliente o salmuera por el espacio anular de la pared exterior.
- Una vez que la comunicación de presión a través del tapón se consigue, la inyección de productos químicos logra disociar aún más el tapón.

### **Posibles riesgos y preocupaciones:**

- Si no se mantiene un amortiguador fluido entre el tapón de hidrato y la cabeza del pozo, podría causar una despresurización en el tapón de hidrato, logrando así que el tapón viaje a gran velocidad hacia la cabeza de pozo, creando riesgos para la seguridad y el riesgo de ruptura de la tubería, en la línea de flujo, o daños al equipo.

## **Equipo estratégico**

Los hidratos se forman comúnmente en una gran variedad de equipos. Válvulas, separadores, colectores, tuberías, cambiadores de calor, y otros equipos similares se incluyen en esta categoría. Los bloqueos causados por los tapones de hidratos en los equipos son bastante comunes y pueden ser removidos rápidamente. Si el equipo afectado se encuentra en zonas de difícil acceso, la recuperación podría ser más desafiante y por lo tanto lleva más tiempo deshacerse del problema. La presión del equipo debe ser la primera consideración que se debe de tener. En equipos submarinos si la descompresión no es posible, el tratamiento químico debe ser considerado. Por último, la eliminación del tapón a través de medios mecánicos se debe considerar como un último recurso.

## **Orden recomendado de consideración**

1. Consultar un especialista
2. Si un método térmico se incluye en el diseño, utilizar el método térmico.
3. Si es posible para despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato; utilizar el método de presión.
4. Si hay puntos de acceso para la inyección de productos químicos, usar como prioridad el método químico.
5. Si un dispositivo mecánico está disponible y el dispositivo puede llegar al tapón, utilizar el método mecánico.
6. Sin solución de ingeniería estándar es necesario.

## CAPÍTULO 5. CASOS DE FORMACIÓN DE HIDRATOS EN AGUAS PROFUNDAS

### 5.1 Caso I Formación de Hidratos en la costa de Sudamérica

El caso I describe la formación de hidratos durante una prueba de producción a una profundidad de 595 ft (181 m) localizada en la costa de Sudamérica. El pozo estuvo terminado con una tubería de revestimiento de 7 pulgadas (178 mm) y una tubería de 3 y 1/2 pulgadas (89 mm), como se muestra en la Figura 5.1. Después de la perforación del pozo este tuvo una producción de gas condensado en varios cientos de barriles por día.

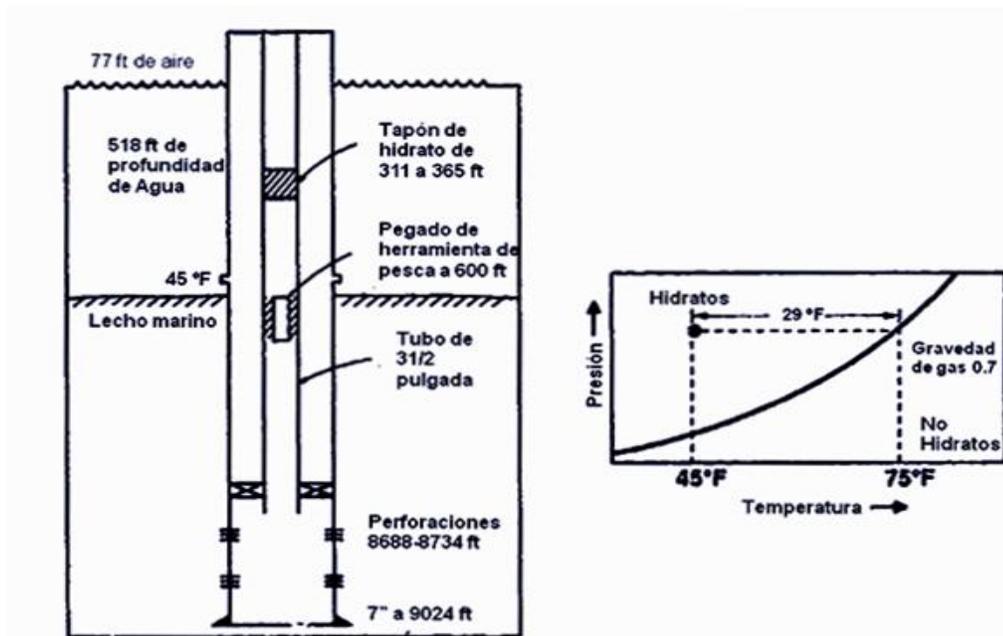


Figura 5.1 Bosquejo del pozo perforado para el caso I. (Barker, 1989)

El corte de agua era aproximadamente del 6%. La capacidad para inyectar el inhibidor químico no era favorable. La prueba se mantuvo por 15 horas seguidas trabajando y con un período de cierre de 25 horas, de esta forma se logró recopilar

en la base de datos los aumentos de presión en el reservorio. El pozo fue cerrado en la superficie, consiguiendo exponer el tubo a una presión alta de gas y a una temperatura de agua de mar de 45 °F (7 °C). Después de tomar las medidas de presión, la línea se trasladó desde 150 ft (46 m) donde esta parecía ser bloqueada por un puente dentro del cordón entubado. Tirando más allá la línea, subsecuentemente el lubricador fue encontrado lleno de hidratos de gas.

La combinación de lo frío del agua de mar (45° F ó 7 °C), la presencia de altas presiones del gas y el agua de formación producida en el tubo encima del largo período de cierre llevó a la formación de hidratos. Bajo estas condiciones, los fluidos en el tubo donde bruscamente bajo 29 °F (16 °C) se tiene la temperatura de formación de hidratos. (Ver Figura 4).

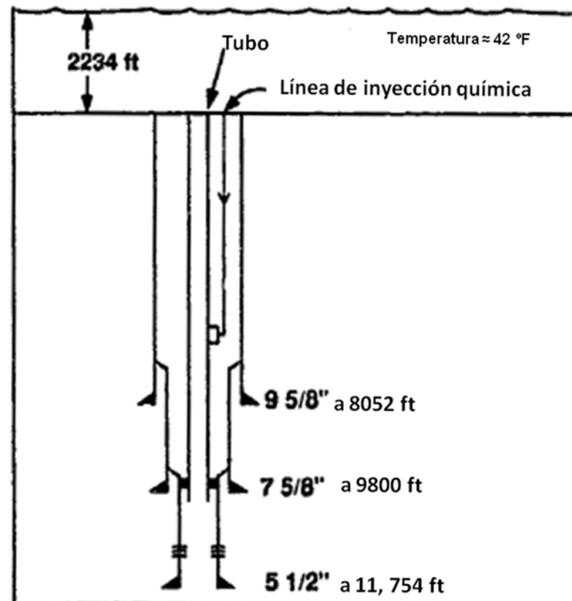
Varios galones de glicol fueron vertidos arriba del tubo para remover el tapón de hidrato cerca de la superficie. Una pesca se corrió en la tubería para recuperar la herramienta de línea. Mientras se tiraba la herramienta de pesca en el agujero, esta llegó a pegarse (probablemente en hidratos), cerca de 600 ft (183 m), justamente por encima del BOPs submarino.

Para fundir los hidratos, un esfuerzo fue circulado en el tubo con un lodo calentado y agua de mar por varios días. A causa de las altas pérdidas de calor del riser o tubo de elevación hacia el mar, los hidratos no se disociaron por este método. Las presiones a 7000 psi (48 MPa) se aplicaron al tubo en la superficie para romper los tapones de hidratos y empujar al fondo. Este esfuerzo era infructuoso. Como se muestra la gráfica Presión-Temperatura en la Figura 4, el incrementar la presión en los tapones de hidrato causa que la temperatura de equilibrio de hidratos también incremente, posiblemente haciendo los hidratos más estables. Por consiguiente, aplicando presión no ayudará a la remoción del tapón. Un entubado enrollado al cordón se introdujo al interior de la tubería y con 175 °F (79 °C) de calor, el mono etilenglicol fue circulado. Un tapón de hidrato fue identificado a 311 ft (95 m), como se muestra en la Figura 4. El tapón de hidrato fue disuelto con éxito y removido por contacto directo con el calor del glicol. Las

operaciones de pruebas de producción reasumieron después de quitar los hidratos pero más de 13 días estaban perdidos a causa de este incidente.

## 5.2 Caso II Formación de hidratos en Pozo Satélite

Otro operador reportó la formación de hidratos de gas en una línea de tubería de exportación, posiblemente en las líneas de flujo durante horas de producción. El prospecto se localizó en aguas profundas en un rango de 1462 ft (446 m) a 2243 ft (684 m). El prospecto de aceite fue desarrollado por un sistema de producción flotante, conectado a un pozo plantado en el mar y tres pozos satélites con terminación en el mar. La Figura 29 muestra un diseño de pozo típico para este prospecto. Durante los primeros pocos meses de producción, los hidratos de gas fueron formados en la línea de exportación. Este incidente causó que las operaciones cerraran y la línea se dé presión para remover el tapón de hidrato. Estas operaciones involucran retraso considerable en la producción y tiempos fuera de servicio muy costoso.



**Figura 5.2** Pozo satélite de aguas profundas en el Golfo de México (Ocean industry, 1989).

Varios meses después, entre otros problemas, el corte de agua incrementó. En un pozo, la velocidad de producción de agua, estuvo en el rango de 120 bbls (19 m<sup>3</sup>) a 350 bbls (56 m<sup>3</sup>) de agua por día. Además, la velocidad de producción declinó continuamente por encima de un período de varios meses. El fluido producido tenía una alta viscosidad. Durante por lo menos una operación de partida para remover la restricción en la línea de flujo, el aceite recuperado en la superficie estaba mezclado con pequeñas cantidades de blancos cristales de parafina.

Bajo las condiciones de alta producción de agua y gas en la presencia de ambientes fríos en el lecho marino, es realmente posible la formación de hidratos de gas en este fluido. En sistemas crudo-aceite, la formación de cristales de hidrato puede consumir los hidrocarburos de bajo peso molecular, causando la permanencia del líquido que será rico en hidrocarburos de alta masa molecular. Esto hará al fluido remanente más viscoso<sup>7</sup>. La formación de hidratos fue posiblemente uno de los factores de contribución en la causa de un tapón parcial de las líneas de flujo o reducción de las velocidades de producción del pozo debido al incremento de viscosidad.

Cada pozo tenía una línea de inyección química con capacidad de inyección a tres niveles del mar y una localización de varios agujeros a cientos de ft bajo el lecho marino. El metanol fue inyectado en los tres niveles del mar y bajo el agujero durante el inicio de la producción para inhibir el agua condensada de la fase vapor del gas. El rango de velocidad de 3 a 5 gal/millones ft<sup>3</sup>. Después de iniciada la producción, el metanol continuó siendo inyectado en los tres niveles del mar, pero no inyectado debajo del lecho marino. Varios meses después, la proporción de agua libre producida incrementó, pero la velocidad de inyección de metanol en los tres niveles del mar no incrementó a causa de las condiciones (presión y temperatura) que no favorecen la formación de hidratos. Sin embargo cuando los pozos son perforados, las condiciones en la línea de flujo y el agujero del pozo llegan a ser favorables para la formación de hidratos desde que se enfría rápidamente el pozo debido a las altas pérdidas de calor en el mar.

Varios meses después este prospecto estuvo considerado como no económico y por consiguiente, el operador decidió taponar y abandonar todo, los 4 pozos. Después de detener la producción las líneas de flujo y los tres conductos de tuberías donde se llenaba con agua de mar e inhibidores de corrosión de la superficie al lecho marino. Durante el taponamiento y abandono de las operaciones, el operador encontró sólidos de hielo dentro del tubo taladro de los tres en el lecho marino y en el espacio anular. Esto se debió probablemente a la presencia de gas y agua libre en los tres así como las operaciones comenzadas.

Los tapones fueron confirmados al ser los hidratos subsecuentemente burbujas de gas observadas con la disociación de las estructuras de hielo. Esta es una característica los hidratos de gas. Los tapones de hidrato sólido fueron disueltos por circulación a alta temperatura de salmuera de  $\text{CaBr}_2$  a través del cordón del tubo recorriendo subsecuentemente el tubo.

Los casos anteriores muestran que los tapones de hidratos durante las pruebas de producción o durante la producción submarina de pozos pueden causar severos problemas:

1. Que el área de cruce-seccional puede ser reducida, lo cual puede reducir la velocidad de flujo.
2. Que el cordón entubado pueda ser taponado completamente, cerrando el flujo.
3. Que las válvulas bajo el agujero puedan ser inoperables debido a los hidratos sólidos en el interior del tubo.

Las razones para la formación de hidratos en estos pozos eran: 1) la falta de capacidad de inyección de químico adecuado; 2) la falta de inyección de químico bajo el lecho marino; 3) la falta de aislamiento adecuado o sistemas de calentamiento que mantengan la temperatura del tubo por encima de la temperatura de equilibrio de hidratos.

### 5.3 Caso III Ducto de exportación de gas en Pompano

En la principal línea de exportación de gas en Pompano (VK 989) se identificó un taponamiento causado por hidratos. En los últimos cuatro días la unidad de deshidratación de gas en la plataforma de Pompano no había estado operando correctamente y se concluyó que durante 4 días el gas húmedo se produjo a través de la tubería. Durante este período, se asumió que los sólidos de hidrato se habían formado en la tubería, lo que progresivamente se había acumulado hasta que el tapón bloqueó la línea de flujo.

La cantidad de hidrato fue aproximada mediante la estimación de la cantidad de agua inyectada en la tubería y la estimación de la cantidad de hidratos detectados por mediciones realizadas en la tubería con el densitómetro. El densitómetro ROV-deployable fue una valiosa herramienta que permitió la "medición" de los tapones de hidratos.

La masa de hidrato basada en la cantidad de agua inyectada fue calculada de la siguiente manera:

- El tiempo estimado para la producción de gas húmedo en 4 días.
- El promedio de flujo de gas durante este periodo  $\frac{1}{4}$  65 MMSCFD (millones de pies cúbicos estándar por día)
- Cantidad de agua  $\frac{1}{4}$  0.11 barriles de agua/ mmscf (40 lb / mmscf)
- El agua inyectada en la tubería de  $\frac{1}{4}$   $4 * 65 * 0,11$   $\frac{1}{4}$  de 28,6 barriles de agua
- Expresado en metros cúbicos  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$   $0.159 * 28,6 * 4,5$  m<sup>3</sup> de agua
- Expresado en toneladas de agua  $\frac{1}{4}$  de 4,5 toneladas de agua

Si se asume que toda el agua disponible se convierte en hidrato y que la composición del hidrato es aproximadamente del 85% en peso de agua y 15% en peso de gases de hidrocarburos, la masa máxima de hidrato se estimó en 5.3 toneladas métricas (los hidratos son 85% mol H<sub>2</sub>O y el 15% de hidrocarburos, pero

recuerde estos son cálculos aproximados). En el peor de los escenarios se esperaría el 100% de conversión de agua en hidratos.

La masa de hidrato se estimó haciendo mediciones en la tubería con el densitómetro. Mirando las lecturas del densitómetro, parecía que un bloqueo se encontraba a unos 3300 pies desde la plataforma de Pompano. Los hidratos probablemente estaban esparcidos sobre unos 900 pies en el que había cerca de 100 pies con una gravedad específica que van desde 0,68 hasta 0,83, rodeado por otro aproximadamente 150 pies en el rango de 0.5 a 0.6. El resto van disminuyendo con el rango de 0.2 a 0.5. Desde la medición de la densidad de tuberías, se estimó que aproximadamente 200 m<sup>3</sup> de hidrato estuvo presente en la tubería, o 5.7 toneladas métricas. Las estimaciones de la cantidad de hidrato fueron (notablemente) similares, teniendo en cuenta los niveles de incertidumbre que estaban presentes. El bloqueo se localizaba a unos 3300 pies desde la plataforma de Pompano, este valor fue consistente con las simulaciones realizadas con gas caliente como refrigerante.

La estrategia empleada para disociar el tapón fue de la siguiente manera:

El procedimiento recomendado y acordado con el operador para disociar de la tubería el tapón fue de forma lenta y se realizó con la mayor atención la despresurización de la tubería para ambos lados de la obstrucción con un sesgo lejos de VK 989. Las válvulas submarinas en aguas profundas podría aislar la línea principal, y el acceso del extremo inferior del tapón estaba disponible a través de una línea en una plataforma adyacente MP 313 [23]

Mientras que los procedimientos estaban siendo acordados, la inyección de metanol en el VK 989 iniciaba. Las tasas de inyección se incrementaron logrando que las presiones descendieran. Un total de 2500 galones fueron inyectados en la base del elevador. La presión de la tubería se redujo a 500 psi en VK 989, y 300 psi en MP 313. La presión se redujo a 200 psi en MP. La comunicación a través

del tapón se observó y la presión en VK 989 había caído a 480 psi. Este valor de la presión estaba en las predicciones de los modelos (480 psi presión de disociación a 55 ° F). La comunicación rápida a cada lado del tapón indica que el tapón era muy poroso y no era muy denso.

La presión en VK 989 siguió disminuyendo a 400 psi. En MP 313 se redujo la presión a 200 psi y la comunicación se observó de nuevo en VK 989. El proceso continuó hasta que MP 313 alcanzó los 100 psi. Para BK 989 la presión continuó decreciendo hasta alcanzar una presión final de 125 psi. VK 989 se despresurizó luego a 100 psi para que coincidiera con la presión de MP 313. El procedimiento de descompresión se completó después de 28 horas.

Se realizaron nuevas mediciones con el densitómetro y se logró conocer la nueva longitud del tapón el tapón se había reducido a una longitud de 2 m, que es considerada como un tamaño apropiado para realizar una última etapa de disociación. La presión en VK 989 se incrementó a 200 psi al intentar cambiar el metanol en el reverso del tapón, pero se trasladó el tapón. La presión se redujo nuevamente a 100 psi y el resto del tapón se disocio después de 62 horas.

El oleoducto fue re-presurizada enseguida, y se reanudo la producción. Al final del proceso, 2.900 galones habían sido inyectados en la tubería en VK 989. La inhibición completa con metanol se aplicó poco tiempo después hasta que los operadores confiaron en que la unidad de glicol se realizara según las especificaciones.

El tiempo de inactividad total fue de 14 días que consiste de 10 días para evaluar el problema y llegar a un acuerdo con otros operadores sobre las medidas de remediación, y 4 días para despresurizar la línea de flujo y disociar el bloqueo de hidratos.

#### 5.4 Caso IV Formación de hidratos en una tubería de gas condensado

Chevron (Davalath, 1996) informó que un bloqueo se había formado a 6 in en una tubería de 15 millas. El oleoducto fue aislado, lo suficiente para mantener el gas por encima de la temperatura de formación de los hidratos [23]. El contenido de condensado fue de aproximadamente 20 bbl/mmscf. Aunque no había agua libre, el gas se satura con vapor de agua a la presión de entrada de la tubería. Y esta agua condensada contribuyó a formar tapones de hidratado. La temperatura ambiente fue de 3 a 5 °C (37 a 41 °F).

El bloqueo se produjo durante un largo periodo de cierre en una sección de 300 pies por debajo de un cruce de vías. El hot tapping<sup>34</sup> se había utilizado en el pasado para encontrar una obstrucción en el mismo lugar. Pero el calentamiento con el Hot tapping se consideró demasiado arriesgado en este caso. Los hidratos no suelen formarse en líneas a 6 in porque la tubería no se encuentra bajo presión, no al menos en las primeras 24 horas.

Para eliminar la obstrucción, se utilizaron dos métodos en forma secuencial. La línea se despresurizó por primera vez en ambos lados del tapón. Un equipo de soldadura por arco se utilizó para aplicar corriente eléctrica directamente a la sección de 300 pies en la tubería de acero. La línea se calentó a 20-25 °C (68 a 77 °F). Este enfoque fue eficaz para fusionar el tapón de hidrato. La operación de recuperación tomó 2 días para completar.

---

<sup>34</sup> Hot tapping: es un procedimiento que se utiliza para hacer perforaciones en caliente en distintos diámetros; usualmente es ejecutado cuando no es viable o impráctico, tener las tuberías fuera de servicio. Una conexión de hot tap puede ser hecha con seguridad sin interferir con los procesos operativos.

## 5.5 Caso V Formación de hidratos en un Pozo (Gas condensado)

Davalath y Barker (1993) describen un problema de formación de hidratos en 595 pies de agua ubicados costa afuera de América del Sur. El pozo se completó a 7 in en la cubierta y de 3,5 en la tubería. La producción consistía en gas condensado en varios cientos de barriles por día con un corte de agua alrededor del 6%. Una prueba de producción de 15 horas fue seguida por una de 25 horas de cierre en el período de depósito para recoger los datos de la acumulación de presión.

El pozo fue cerrado en la superficie y con la exposición de la tubería a alta presión de gas y agua fría (45 °F), todo esto dio lugar a la formación de hidratos. En estas condiciones, el fluido de la tubería era de aproximadamente 29 °F por debajo de la temperatura de disociación de hidratos.

Los intentos para fundir los hidratos fueron:

- Verter glicol en la parte superior de la tubería
- Uso de lodo y agua de mar caliente
- El aumento de la presión a 7000 psi en la superficie para romper el tapón de hidrato

Estos intentos no tuvieron éxito y los autores observaron que el aumento de la presión apareció para crear un hidrato más estable, en lugar de expulsarlo de la tubería.

En una tubería en espiral se dejó correr glicol a 175 °F y se distribuyó en el tapón de hidrato a 311 pies. En contacto directo con el glicol caliente se logró quitar el tapón de hidrato. Más de 13 días se perdieron debido a este incidente.

## 5.6 Caso VI Obstrucción en equipo (Golfo de México BP)

En el 2009 se presentó el caso del submarino PennWell en el foro Tieback en San Antonio, Texas, BP informó que se habían eliminado con éxito los tapones de hidrato a 16 in en un puente que conectaba con la línea de exportación de gas Atlantis al sistema de Mardi Gras de transporte de gas[21]

El campo Atlantis se encuentra en el oeste de Atwater. La profundidad del agua oscila entre 4200 m en la parte superior del acantilado Sigsbee a más de 6,800 pies del acantilado. Atlantis se encuentra aproximadamente a 50 millas al sureste del campo de la Troika y 90 millas al suroeste del campo de Marte. Las exportaciones de petróleo y gas desde el campo entran en el Mardi Gras en tuberías "Caesar" y el aceite de recopilación del sistema al "Cleopatra" sistema de recolección de gas para el transporte al mercado.

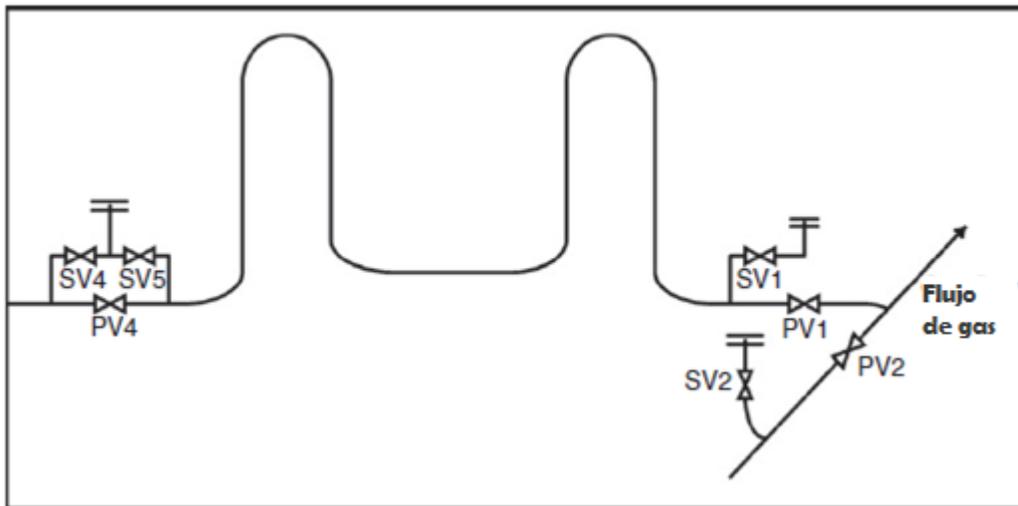


Figura 5.3 Esquema del arreglo de la válvula Atlántida (Davalath y Barker, 1993).

El sistema definitivo y puesto en marcha de exportación de gas era casi completo, y la producción total entro en funcionamiento poco después. Un esquema de la línea de exportación de Cleopatra se muestra en la figura (Figura 5.3)

La puesta en marcha fue casi completa para el Atlantis lateral de la línea de exportación de gas Cleopatra (Figura 5.3) a partir de los cuartos de producción Atlantis (PQ) en la red de gasoductos se encontró en el equipo un hidrato, específicamente en la válvula de servicio SV-1 en el canal W4 de la terminación final (PLET) justo antes de la Atlántida / Mardi Gras en el punto de encuentro. Un densitómetro de rayos gamma confirmó la formación de hidratos en el puente J4 (Figura 5.4).

En la presentación que se llevó a cabo en foro Tieback no se mencionó la existencia de un depósito de hidratos y la explicación que se dio fue que en la válvula de la línea PV1 había filtraciones o que había existido una fuga, ya que la única fuente de gas para formar hidratos sería de allí.

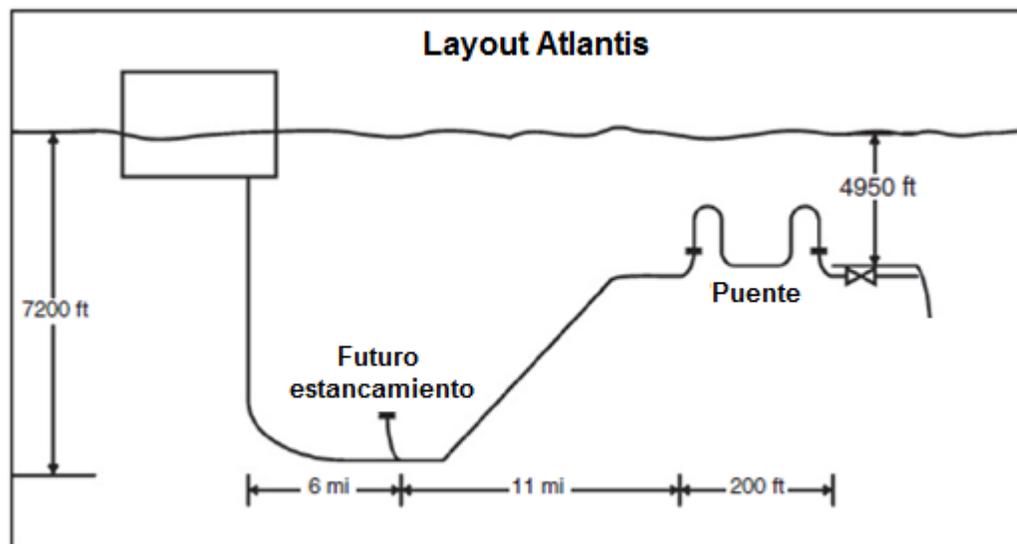


Figura 5.4 Atlantis lateral a Cleopatra sistema de recolección de gas (Davalath y Barker, 1993).

Se realizaron numerosos intentos para disociar el tapón con métodos convencionales, tales como bombas de vacío y la inyección de metanol, pero no se tuvo éxito. Las operaciones fueron suspendidas hasta que se lograra hacer una operación de rehabilitación más vigorosa y que pudiera ser desarrollada e implementada.

Después las operaciones de recuperación fueron suspendidas, un aumento lento de la presión pero constante en la línea de Cleopatra en el centro de la Atlántida PQ fue detectado. Cuando el servicio de la válvula SV-4 en el PLET P4 fue cerrada, el aumento de presión en el PQ Atlantis se detuvo. Modelos posteriores indicaron que aproximadamente 9.000 barriles de agua de mar se había filtrado en la tubería. La válvula temporal de pila se utiliza en las operaciones puestas en marcha unida a la SV y SV-4-5. El Conector MEC ha proporcionado la trayectoria del escape en la tubería.

Después de considerar todas las opciones, se decidió utilizar un equipo de perforación para extraer fluidos de la tubería, y posteriormente hacer una despresurización y tratar químicamente el hidrato del puente J4.

La rehabilitación de tuberías a continuación, consta de tres componentes principales: la línea de desagüe, secado de la línea químicamente, y eliminación de hidratos en el puente.

Se temía que el vacío entre los dos tapones cerrara el puente con una alta presión. Para determinar si existe comunicación de presión a través de cualquiera de estos bloqueos, especialmente se han fabricado medidores de formación que se han instalado a ambos lados de los tapones. Como las presiones cambiaron durante la fase de desecación, las bandas de tensión fueron supervisadas por ROV.

Mediciones de tensión indicaron que no había comunicación de presión a través del tapón, con etiqueta "A " en la figura 5.5. Por desgracia, el agua fue forzada a través del tapón "A". Esto fue confirmado por el hecho de que las bandas de tensión en el otro lado de "A" dejaron de responder. El vacío entre los tapones "A "y "B" fue sellado en el pico de presión durante el cual el agua fluyó a través del tapón "A"

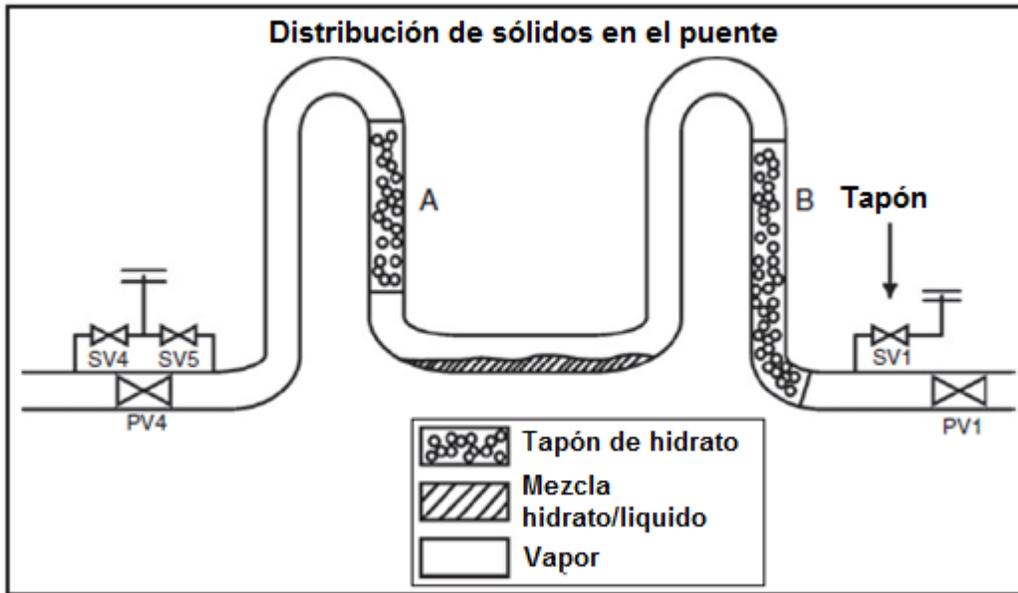


Figura 5.5 Distribución de sólidos en el Puente (Davalath y Barker, 1993).

Tras el éxito de deshidratación y secado de los laterales, los procedimientos de remediación se iniciaron inmediatamente logrando que la presión disminuyera a través de las tuberías de servicio de P4. En el foro, BP informó de que había sido un tapón de "suave liberación" después de que los hidratos se quitaran de la trayectoria del flujo a la del workstring<sup>35</sup>. Después de que los hidratos se suprimieran de la trayectoria del flujo, la despresurización de dos caras se inició para despejar los bloqueos que permanecen en SV1 y en el puente.

<sup>35</sup> **Workstring:** Trabajo de cadenas es una tubería suspendida en un pozo al que se une a una herramienta especial o dispositivo que se utiliza para llevar a cabo una determinada tarea, como apretar cementación o la pesca.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Quitar un taponamiento formado por hidratos puede ser peligroso. En la mayoría de los casos se busca que el método seleccionado disocie por completo el hidrato. La forma más efectiva y económica para combatir el problema de formación de hidratos involucra una combinación de procesos, entre ellos los que más destacan son los inhibidores químicos y liberación de presión. Otra forma segura de combatir el problema es eliminar el agua por debajo del punto de rocío, mantener la temperatura por encima del punto de formación de hidratos y utilizar inhibidores para evitar que la mezcla se solidifique. La solución correcta para el tratamiento de los hidratos esta relacionada íntimamente con prever el encuentro de los mismos, es preferible evitar la formación desde un principio y evitar el uso de técnicas poco sofisticadas y peligrosas. Una buena circulación de fluidos de perforación y el uso de una salmuera debidamente bien diseñada en base a sus propiedades es suficiente para no crear daños de formación ni taponamiento con hidratos y otros sólidos. El único inconveniente es que las condiciones de presión y temperatura no se pueden conocer certeramente, sin embargo, existen diversos programas computacionales que ayudan a predecir estas condiciones en el sistema de perforación, favoreciendo el control y los beneficios del fluido seleccionado.

Mantener un pozo de perforación o un sistema de ductos fuera del margen de peligro es casi imposible, los métodos hasta hoy conocidos y aplicados para inhibir y corregir un problema conllevan una serie de ventajas y desventajas. La data obtenida en proceso es útil para predecir los lugares susceptibles de bloqueo, esta información puede llegar a ser poco exacta, por lo que a menudo se tiene que asumir el peor de los casos y es recomendable conocer que es lo que esta impidiendo el paso del flujo antes de continuar con cualquier otra propuesta. Es muy difícil de definir pautas absolutas para cada situación, tomar medidas más allá del protocolo normal en una tentativa por remediar los bloqueos sólo puede

provocar que las circunstancias se agraven, implicando así una alta posibilidad de riesgo en la vida humana.

## GLOSARIO

### A

**Absorción:** Operación unitaria que consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de un solvente líquido con el cual forma solución (un soluto A, o varios solutos, se absorben de la fase gaseosa y pasan a la líquida).

**Acetilo:** Es el alquino más sencillo. Es un gas, altamente inflamable, un poco más ligero que el aire e incoloro. Produce una llama de hasta 3.000° C, la mayor temperatura por combustión hasta ahora conocida.

**Acetona:** Compuesto químico de fórmula química  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$  del grupo de las cetonas que se encuentra naturalmente en el medio ambiente.

**Agua:** El agua (del latín aqua) es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Aire:** Mezcla de gases que constituye la atmósfera terrestre, que permanecen alrededor de la Tierra por la acción de la fuerza de gravedad. El aire es esencial para la vida en el planeta, es particularmente delicado, fino y etéreo, transparente en las distancias cortas y medias si está limpio, y está compuesto, en proporciones ligeramente variables por sustancias tales como el nitrógeno (78%), oxígeno (21%), vapor de agua (variable entre 0-7%), ozono, dióxido de carbono, hidrógeno y algunos gases nobles como el criptón o el argón, es decir, 1% de otras sustancias.

**Alcohol:** Son todos aquellos hidrocarburos saturados, o alcanos que contienen un

grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente.

**Asfáltenos:** Mezcla de hidrocarburos que resulta de la destilación fraccionada del petróleo crudo; sustancia negra, muy viscosa, pegajosa, sólida o semisólida según la temperatura ambiente.

## B

**Barita:** Es conocida también como baritina o espato pesado, siendo unas de sus principales características el ser un material inerte, no tóxico y que tiene un alto peso específico, llegando a ser de hasta 4.5 gr/cc, siendo ésta última característica de donde proviene su nombre que es de la palabra griega *baros* que significa pesado.

**Barrena:** Es una herramienta manual usada para la perforación de orificios sin causas de fisuras en el material.

**Benceno:** Hidrocarburo aromático poliinsaturado de fórmula molecular  $C_6H_6$ , con forma de anillo (se le llama anillo bencénico, o aromático, ya que posee un olor característico) y puede considerarse una forma poliinsaturada del ciclohexano.

**Bentonita:** Es una arcilla de grano muy fino (coloidal) del tipo de montmorillonita que contiene bases y hierro, utilizada en cerámica. El nombre deriva de un yacimiento que se encuentra en Fort Benton, Estados Unidos.

## C

**Capacidad calorífica:** Cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. En una forma menos formal es la energía necesaria para aumentar 1 K la temperatura de una determinada cantidad de una sustancia, (usando el SI).<sup>1</sup> Indica la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor. Puede interpretarse como una medida de inercia térmica. Es una propiedad extensiva.

**Caprolactama:** Es una molécula clave en la síntesis del nylon, de fórmula química  $C_6H_{11}NO$ . Se obtiene a partir del tolueno.

**Carbón:** Sustancia combustible sólida de color negro o negro amarronado, muy usada como combustible natural, que se forma por la descomposición parcial de la materia vegetal que no está expuesta a la acción del aire, por si recibe el efecto de la humedad y en algunos casos, de presión y temperatura elevadas.

**Casings:** Es una tubería de gran diámetro reducido en un pozo abierto y cementado en su lugar. El diseño de la carcasa debe soportar una variedad de fuerzas, como el colapso, estalló, y la falta de tracción, así como de las salmueras químicamente agresivas.

**Combustible fósil:** Combustible (como el carbón, el petróleo o el gas natural) que se forma en la tierra a partir de restos vegetales o animales.

**Conductividad térmica:** Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en  $W/(K \cdot m)$ . También se lo expresa en  $J/(s \cdot ^\circ C \cdot m)$

**Densidad:** (símbolo  $\rho$ ) es una magnitud escalar referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de una sustancia.

**Densitometría:** Es el nombre que recibe una técnica por la que se puede determinar la densidad de una sustancia, de un cuerpo o incluso de partes del cuerpo humano, como ocurre en la densitometría ósea. El procedimiento más habitual se basa en la proporción de luz que deja pasar y retiene una determinada masa.

**Despresurización:** Bajar presión de un sistema.

**Diagramas de fase:** En termodinámica y ciencia de materiales se denomina diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de variables elegidas para facilitar el estudio del mismo. Cuando en una de estas representaciones todas las fases corresponden a estados de agregación diferentes se suele denominar diagrama de cambio de estado.

**Dietilenglicol:** Es también denominado DEG y éter de glicol. Es un líquido viscoso, incoloro e inodoro de sabor dulce. Es higroscópico, miscible en agua, alcohol, etilenglicol, etc. Posee una densidad de 1,118. El punto de ebullición es 244-245 °C.

**Disociación:** Proceso mediante el cual una combinación química se descompone en componentes más simples, especialmente el que se produce como consecuencia de la acción de la energía (como el calor) sobre un gas, o de un solvente sobre una sustancia disuelta.

## E

**Elastómero:** Cualquier polímero sintético que cuenta con la particularidad de ser elástico y flexible, es decir, se deforman al someterlos a una fuerza pero recuperan su forma inicial al suprimir la fuerza.

**Endotérmico:** Formado con absorción de calor o caracterizado por la absorción de calor.

**Entalpía de fusión:** Es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentre en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante. Unidades: kJ/mol

**Entalpía de vaporización:** Es la cantidad de energía necesaria para que la unidad de masa de una sustancia que se encuentre en equilibrio con su propio vapor a una presión de una atmósfera pase completamente del estado líquido al estado gaseoso.

**Etano:** Hidrocarburo alifático alcano con dos átomos de carbono, de fórmula  $C_2H_6$ . En condiciones normales es gaseoso y un excelente combustible. Su punto de ebullición está en  $-88\text{ }^{\circ}C$ .

**Etanol:** Alcohol que se presenta como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de  $78\text{ }^{\circ}C$ . Mezclable con agua en cualquier proporción; a la concentración de 95% en peso se forma una mezcla azeotrópica. Su fórmula química es  $CH_3-CH_2-OH$ , principal producto de las bebidas alcohólicas.

**Etilenglicol:** Diol (compuesto con dos grupos hidroxilos) líquido y espeso,  $C_2H_6O_2$ , utilizado especialmente como anticongelante y para la fabricación de fibras de poliéster.

**Exotérmico:** Formado con desprendimiento de calor o caracterizado por desprendimiento de calor.

## F

**Flujo multifásico:** Se define como la presencia de más de dos fases en una misma línea de flujo.

## G

**Gas natural:** Fluido que, como el aire, no tiene forma ni volumen propio pero tiende a expandirse indefinidamente. Gas combustible o mezcla gaseosa utilizada como combustible o para iluminación.

**Glicol:** (HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) se denomina sistemáticamente etano-1,2-diol. Se trata del diol más sencillo, nombre que también se emplea para cualquier poliol. Su nombre deriva del griego glicos (dulce) y se refiere al sabor dulce de esta sustancia. Por esta propiedad ha sido utilizado en acciones fraudulentas intentando incrementar la dulzura del vino sin que el aditivo fuera reconocido por los análisis que buscaban azúcares añadidos. Sin embargo es tóxico y produce insuficiencia renal.

**Gradiente geotérmico:** Variación de temperatura, es decir gradiente térmico, que se produce en el material de un planeta rocoso (de ahí el prefijo GEO) cuando se avanza desde la superficie hacia el centro por un radio de su esfera, esto es, avanzando perpendicularmente desde la superficie del planeta hacia su interior.

**Grado de saturación:** Cociente entre el volumen de huecos llenos de agua y el volumen total de huecos.

## H

**Hemática y galena:** Es utilizada en zonas en donde es necesario un lodo extremadamente pesado para contener la presión de la formación. **La galena**

es un mineral del grupo de los sulfuros. Forma cristales cúbicos, octaédricos y cubo-octaédricos.

**Hexacidecahedron:** Poliedro de 16 caras, 24 aristas y 10 vértices.

**Hidratofílico:** Parte de la molécula del hidrato que tiene afinidad con las moléculas de agua.

**Hidratofóbico:** Parte de la molécula del hidrato que no es capaz de interactuar con las moléculas de agua ni por interacciones ión-dipolo ni mediante puentes de hidrógeno.

**Hidrocarburo:** Compuesto orgánico (como el acetileno o el butano) que sólo contiene carbono e hidrógeno y generalmente se encuentra en el petróleo, el gas natural, el carbón y el betún.

**Hidrogeno:** Elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico ( $H_2$ ) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794(7) u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo.

**Hielo:** Elemento químico de número atómico 2, símbolo He y peso atómico estándar de 4,0026. Pertenece al grupo 18 de la tabla periódica de los elementos, ya que al tener el nivel de energía completo presenta las propiedades de un gas noble. Es decir, es inerte (no reacciona) y al igual que éstos, es un gas monoatómico incoloro e inodoro que cuenta con el menor punto de ebullición de todos los elementos químicos y sólo puede ser solidificado bajo presiones muy grandes.

**Hot tapping:** Es un procedimiento que se utiliza para hacer perforaciones en caliente en distintos diámetros; usualmente es ejecutado cuando no es viable o impráctico, tener las tuberías fuera de servicio. Una conexión de hot tap puede ser hecha con seguridad sin interferir con los procesos operativos.

## I

**Inhibidor:** Sustancia química que interfiere en una reacción química

**Isobutano:** Compuesto orgánico perteneciente a los alcanos de fórmula  $(\text{H}_3\text{C})\text{-CHCH}_3\text{-CH}_3$ , isómero del butano.

## L

**LDHI:** Inhibidores de la baja dosis de hidrato (LDHI) es uno de los métodos óptimos para el control de problemas de la formación de hidratos de gas y asegurar su flujo en sistemas de producción de petróleo y gas.

**Lodo nativo:** Una mezcla de agua con algún material arcilloso que pueda permanecer en suspensión por tiempo considerable que tenga una densidad de 1.05 a 1.1 g/cc y que además debe ser delgado como el agua para evitar efectos negativos en algunas formaciones.

**Lutita:** Es una roca sedimentaria detrítica, es decir, formada por detritos, que está integrada por partículas del tamaño de la arcilla y del limo. Es conocida por ser la roca madre o almacén por excelencia, dadas sus condiciones de porosidad y permeabilidad.

## M

**Metano:** Hidrocarburo gaseoso inflamable incoloro e inodoro, CH<sub>4</sub>, producido por la descomposición de materia orgánica y la carbonización del carbón. Se utiliza como combustible y como iniciador de la síntesis química. Es el más simple de los alcanos.

**Metano Termogénico:** Metano formado cuando la materia orgánica (restos de animales y plantas) son cubiertas por el sedimento marino y enterrados bajo el fondo de la mar, a altas presión y temperatura (> 70-80 °C) encontradas en las profundidades de la corteza terrestre. Siguiendo este proceso de 'cocción' de la materia orgánica en profundidad, se origina el petróleo.

**Metanol:** Alcohol líquido liviano, volátil, inflamable y tóxico, CH<sub>3</sub>OH, utilizado especialmente como solvente, anticongelante o desnaturizante del alcohol etílico y en la síntesis de otras sustancias químicas.

**Método sísmico de refracción:** La sísmica de refracción es una técnica que se encuadra dentro de los métodos de exploración geofísica y estudia la propagación en el terreno de ondas sísmicas producidas artificialmente, estableciendo su relación con la configuración geológica del subsuelo.

**Modelo plástico de Bingham:** Se denomina plástico ideal o de Bingham a las sustancias o fluidos que para tensiones tangenciales inferiores a un valor característico  $\tau_0$  (tensión tangencial de fluencia) se comportan elásticamente, y superado ese valor muestran un comportamiento similar al de un fluido newtoniano.

## N

**n-butano:** Hidrocarburo liberado en la fermentación de las mantecas rancias, de ahí su nombre. También llamado n-butano, es un hidrocarburo saturado, parafínico

o alifático, inflamable, gaseoso que se licúa a presión atmosférica a  $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , formado por cuatro átomos de carbono y por diez de hidrógeno, cuya fórmula química es  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

**Nitrógeno:** Elemento químico, de número atómico 7, símbolo N y que en condiciones normales forma un gas diatómico (nitrógeno diatómico o molecular) que constituye el 78% del aire atmosférico. En ocasiones es llamado ázoe, antiguamente se usó también Az como símbolo del nitrógeno.

**No formadores:** Sustancias químicas que por sus propiedades, no pueden formar hidratos.

## O

**Offshore:** Es un término del idioma inglés que literalmente significa "en el mar, alejado de la costa".

**Oro:** Metal amarillo y dúctil que por lo general se halla en estado libre o incluido en algunos minerales.

**Oxígeno:** Elemento químico de número atómico 8 y símbolo O. En su forma molecular más frecuente,  $\text{O}_2$ , es un gas a temperatura ambiente. Representa aproximadamente el 20,9% en volumen de la composición de la atmósfera terrestre. Es uno de los elementos más importantes de la química orgánica y participa de forma muy importante en el ciclo energético de los seres vivos, esencial en la respiración celular de los organismos aeróbicos. Es un gas incoloro, inodoro (sin olor) e insípido. Existe una forma molecular formada por tres átomos de oxígeno,  $\text{O}_3$ , denominada ozono cuya presencia en la atmósfera protege la Tierra de la incidencia de radiación ultravioleta procedente del Sol.

## P

**Permafrost:** Capa que permanece permanentemente congelada a profundidades variables por debajo de la superficie, en las regiones heladas de la tierra.

**Petróleo:** Cualquiera de las sustancias combustibles untuosas que son líquidas o se pueden licuar por medio de calor.

**Pirrolidona (Povidona):** Es un polímero sintético de la vinilpirrolidinona, que actúa como un surfactante no-iónico. Es un polímero higroscópico, amorfo, suministrado como polvo blanco de flujo libre con olor característico débil, en solución acuosa.

**Plataforma continental:** planicie submarina poco profunda de ancho variable que bordea un continente y que culmina en el talud continental.

**Poliedro:** m. *Geom.* Sólido limitado por superficies planas.

**Presión hidrostática:** Es la **presión que ejerce el peso de un fluido en reposo**. Se trata de la presión que experimenta un cuerpo por el solo hecho de sumergirse en un líquido. Dicha presión hidrostática, con el fluido en reposo, genera una **fuerza** perpendicular a las paredes del recipiente o a la superficie del objeto.

**Propano:** Gas incoloro e inodoro. Pertenece a los hidrocarburos alifáticos con enlaces simples de carbono, conocidos como alcanos. Su fórmula química es  $C_3H_8$ .

**Propileno:** ( $H_2C=CH-CH_3$ ) es un hidrocarburo perteneciendo a los alquenos, incoloro e inodoro. Es un homólogo del etileno. Como todos los alquenos presenta el doble enlace como grupo funcional.

## R

**Refrigeración:** Proceso de reducción de temperatura se realiza extrayendo energía del cuerpo, generalmente reduciendo su energía térmica, lo que contribuye a reducir la temperatura del sistema.

**Registros de pozos:** Mediciones de una o más magnitudes físicas de un pozo o de sus alrededores en función de la profundidad o del tiempo, o de ambos. El término en inglés, well logs, proviene de la palabra "log", que se utiliza para denominar un registro o anotación. Las mediciones obtenidas por medio de cables para sondeo se toman en el fondo del pozo, se transmiten por el cable y se registran en la superficie. Los registros de la "medición durante la perforación" (MWD, por su sigla en inglés) y el "sondeo durante la perforación" (LWD, por su sigla en inglés) también se toman en el fondo del pozo. Se transmiten a la superficie por medio de pulsos de lodo, o bien se registran en el fondo del pozo para luego recuperarlos en la superficie cuando se extrae el instrumento de medición. Los registros de lodo que describen las muestras de los detritos de perforación se obtienen y se registran en la superficie.

**Ripio:** Residuo o fragmentos de ladrillos, piedras y otros materiales de obra, que se utiliza para rellenar huecos de paredes o pisos.

**Riser:** Es un tubo de gran diámetro que va desde la plataforma o barco de perforación hasta el lecho marino en la perforación de pozos marinos; y dentro del cual se baja la tubería de perforación e instrumentos necesarios en la perforación del pozo.

## S

**Sal:** Compuesto químico formado por cationes (iones con carga positiva) enlazados a aniones (iones con carga negativa). Son el producto típico de una reacción química entre una base y un ácido, la base proporciona el catión y el

ácido el anión.

**Sarta:** Tuberías de acero de aproximadamente 10 metros de largo que se unen para formar un tubo desde la barrena de perforación hasta la plataforma de perforación. El conjunto se gira para llevar a cabo la operación de perforación y también sirve de conducto para el lodo de perforación.

**Sísmico:** Relativo a las ondas de energía elástica, como la que transmiten las ondas de compresión (ondas P) y de corte (ondas S), en la banda de frecuencias comprendida entre 1 y 100 Hz aproximadamente. Los científicos estudian la energía sísmica para interpretar la composición, el contenido de fluidos, la extensión y la geometría de las rocas subterráneas.

**Surfactantes o tensoactivos:** Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

## T

**Talud continental:** Declive generalmente pronunciado que desciende desde la plataforma continental hacia el lecho marino.

**Tetraedro:** Poliedro de 4 caras, cuyas caras son polígonos regulares.

**Tixotrópico:** Propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio dependiente del tiempo en su viscosidad. Un fluido tixotrópico es un fluido que tarda un tiempo finito en alcanzar una viscosidad de equilibrio cuando hay un cambio instantáneo en el ritmo de cizalla.

**Tolueno:** ( $C_6H_5CH_3$ ) es la materia prima a partir de la cual se obtienen derivados del benceno, el ácido benzoico, el fenol, la caprolactama, la sacarina, el TDI (diisocianato de tolueno) materia prima para la elaboración de poliuretano, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT y detergentes.

**Trépano:** Es un dispositivo que se coloca en el final de una sarta de perforación para que rompa, corte y muele las formaciones rocosas mientras se perfora un pozo. Ya sea éste un pozo de gas, agua o petróleo.

**Triol:** Compuesto químico que contiene tres grupos hidroxil (-OH) en su estructura, como el glicerol.

## V

**Velocidad del sonido:** Es la velocidad de propagación de las ondas sonoras. En la atmósfera terrestre es de 343.5 m/s (a 20 °C de temperatura). La velocidad del sonido varía en función del medio en el que se trasmite.

## W

**WELLTEMP:** Programa de computación y materiales asociados a los mismos, un código de computadora para determinar temperaturas en el fondo del pozo.

**Workstring: Trabajo de cadenas** es una tubería suspendida en un pozo al que se une a una herramienta especial o dispositivo que se utiliza para llevar a cabo una determinada tarea, como apretar cementación o la pesca.

## X

**Xileno:**  $C_6H_4(CH_3)_2$  es el que se obtiene a partir del Benceno. Según la posición relativa de los grupos metilo en el anillo bencénico, se diferencia entre orto-, meta-, o para- xileno(o con sus nombres sistemáticos 1,2-; 1,3-; y 1,4-dimetilbenceno). Se trata de líquidos incoloros e inflamables con un característico olor parecido al tolueno.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bagirov E y Larche I: "Hydrates Represent Gas Source, Drilling Hazard" Oil & Gas Journal 95, no 48 [Diciembre1, 1997]:99-101,104
- [2] Blunier, T. (2000). *Paleoclimate: "Frozen" methane escapes from the sea floor*. Science 288(5463): 68 –69.
- [3] Velásquez Reyes Mauricio, (2004). "Los Hidratos de Gas Submarinos: Una esperanza energética y la contribución de la Armada para el futuro desarrollo del país", *Ciencia y Tecnología, Revista de Marina*, Núm. 1, Chile.
- [4] Krajick K: "The crystal fuel" *Natural History* 106, No 4 (Mayo de 1997): 26-31.
- [5] Macdonald IR, Guinasso N, Sassen R, Brooks JM, Lee y L, y Scott KT: "Gas Hydrate That Breaches the Seafloor on the Continental Slope of the Gulf of Mexico" *Geology* 22, no 8 (august de 1994): 4539-4555
- [6] Data from TGS-NOPEC Geophysical Company, published in Max et al., 2006. *Economic Geology of Natural Gas Hydrates*, Springer
- [7] Collet&Lewis, "El Creciente interés de los Hidratos de Gas", *Oilfield Review*, [Otoño, 2000]:47-61
- [8] Bagirov E y Larche I: "Hydrates Represent Gas Source, Drilling Hazard" Oil & Gas Journal 95, no 48 [Diciembre1, 1997]:99-101,104
- [9] Dillon William; (Sep. 1992), "Gas (Methane Hydrates): A New Frontier", *Marine and Coastal, Geology Program*, U.S. Geological Survey.
- [10] Bagirov E y Larche I: "Hydrates Represent Gas Source, Drilling Hazard" Oil & Gas Journal 95, no 48 [Diciembre1, 1997]:99-101,104
- [11] Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Stephen, O. B. E. and Stephen, T. (eds.), MacMillan Co., New York City (1964) 100-103.
- [12] Dahl, Dennis G.: "Subsea Chemical Injection Proposed for Multiple Wells", *Offshore/Oilman* (1993) 34-35.

- [13] McInturff, T.L., et al.: "An Overview of the Zinc Subsea Tree and Wellhead System, paper OTC 7284 presented at the 1993 Offshore Technology Conference, Houston, May 3-6.
- [14] Shaughnessy, J.M., et. al.: "Successful Flow Testing of a Gas Reservoir in 3,500 ft of Water," JPT (July 1992) 824-830.
- [15] Natural Gas Hydrates: a guide for engineers, John Carroll Segunda Edición, Editorial Gulf Professional, 2009.
- [16] V. Thieu, L.M. Frostman, Baker Petrolite. Source. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2-4 February 2005
- [17] Rubio, E.E., Gutierrez , B. and Frank, R., 1987., Peces de la Isla Gorgona., Centro de Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle.
- [18] Freitas, A. M. and E. 2005. Formation and removal of a hydrate plug formed in the annulus between coiled tubing and drill string. Offshore Technology Conference, Houston TX, USA, 2-5 May 2005, OTC 17229:1-6.
- [19] Koh, C. A. (2002). Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. Chem. Soc. Rev. 31; 157-167.
- [20] Pickering P. F., Edmonds, B., Moorwood, R. A. S., Szczepanski, R., Watson, M. J. (2001). Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production. IIR Conference, Aberdeen, Escocia; 1-15.
- [21] Barker, J. W., and Gomez, R. K.: "Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations," (March 1989)297-301.
- [22] Production system fulfills all design expectations," Ocean Industry (October 1989) 36-38.
- [23] Sloan, E. D., Jr.: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, (1990).
- [24] Callarotti R.E, Electromagnetic heating of oil, SPE Handbook of petroleum engineering, New technologies, Chapter 12, 2005
- [25] Katz, D.L.(1945), Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases, "Trans. A.I.M.E., Vol.160, pp 140-149.
- [26] Kvenvolden K:"Gas Hydrates Geological perspective and global change" *Reviews of Geophysics* 31, no 2 (Mayo de 1993):173-187

[27] González, F. (2003). Pozos I. Guía de estudios para la materia Pozos I. Universidad Central de Venezuela

[27] Barberii Efraín, “El Pozo Ilustrado”. Filial de Petróleos de Venezuela, S.A. Caracas, Venezuela-198

## Páginas WEB

1. AR017239B2. 2005. Procedimiento para control-hidráulico de hidratos de gas mediante el sistema generador de nitrógeno/solución. Disponible en: <http://www.patentes-online.com.ar/procedimiento-para-control-hidraulico-de-hidratos>.
2. 2000-002185. Un método para inhibir la formación de hidratos. Disponible en: <http://www.patentesonline.com.ve/un-metodo-para-inhibir-la-formacion-de-hidratos-40734.html>. Fecha de consulta: 3 de diciembre de 2010.
3. Media V. J. 2005. AR009693B1. Procedimiento para control termo-hidráulico de hidratos de gas. Disponible en: <http://www.patentes-online.com.ar/procedimiento-para-control-termo-hidraulico-de-hidratos>. Fecha de consulta: 16 de diciembre de 2010.
4. <http://biblioteca.iapg.org.ar/ArchivosAdjuntos/Petrotecnica/20026/HidratosdeMeta nos.pdf>
5. [www.fte-energia.or](http://www.fte-energia.or)