

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **PREVENCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS EN GASODUCTOS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título de  
Ingeniero de Petróleo  
Por el Br. Ponce V., Elio M

Caracas, Octubre 2002

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **PREVENCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS EN GASODUCTOS**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Edgar Parra Perozo

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
de Ingeniero de Petróleo  
Por el Br. Ponce V., Elio M

Caracas, Octubre 2002

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi mayor agradecimiento es con Dios y con todas las personas que de alguna u otra manera han ayudado a la realización de este Trabajo Especial de Grado.

A mi Madre Esther y a mi Padre Carlos por todo su apoyo incondicional, infinitas gracias!.

A mis Hermanas Ely, Eliana y Elayne.

A mis Sobrinos Dubelys, Carlos, Victoria, Samanta, Sabrina y Danelys.

A Santiago Guerrero por su colaboración en el desarrollo del programa.

A mis Amigos; Félix, Francisco (Topo), Robert, David (Gordo), Cestari, Carlitos (Cul..), Loro, Cansing, Carlitros, Claudio, Rigo, Orangel, Jormi, Sandra, José, Alexander, Douglas.

Mi agradecimiento a Warren True de Oil and Gas Journal (OGJ).

A Patricia Preast de Gas Processors Association (GPA).

Al Profesor Yuri Makogon por sus consejos y la atención prestada.

Al Profesor Luis Norberto Bueno por su colaboración.

A la Profesora Griselda Zorrilla por su preocupación e interés en mi Trabajo.

Finalmente quiero dar un agradecimiento muy especial al Profesor Edgar Parra por la confianza brindada, su apoyo y por haberme dado la oportunidad de desarrollar el presente Trabajo Especial de Grado.

Sin todas estas personas no hubiera sido posible dicha realización. ¡Muchas Gracias!

**Ponce V., Elio M**

**PREVENCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS  
DE GAS EN GASODUCTOS**

**Tutor Académico: Prof. Edgar Parra. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.**

**Escuela de Ingeniería de Petróleo. Año 2002, 132 p.**

**Palabras Claves:** Hidratos de Gas, Formación de Hidratos, Inhibición de Hidratos, Prevención y Control de Hidratos de Gas.

**Resumen.** Uno de los problemas que se presentan en la Industria del gas y que afectan al proceso de transporte del mismo, son los hidratos de gas. Los hidratos de gas son compuestos cristalinos en los que una molécula de gas es encerrada en una estructura cristalina formada por el agua, que sin un control de sus condiciones de formación, son capaces de provocar el taponamiento u obstrucción de las líneas de transmisión del gas y de las válvulas, con la consecuente paralización del proceso de transporte. El objetivo de este trabajo es realizar un programa que pronostique las condiciones de formación de los hidratos de gas, el cual fue logrado por medio del modelo termodinámico de las relaciones de equilibrio sólido-vapor.

Los resultados obtenidos por medio del programa fueron los esperados. En gases con una mayor gravedad específica las condiciones de formación de los hidratos se alcanzan a menores presiones y mayores temperaturas, en gases con alto contenido de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno la formación de los hidratos de gas se logra a condiciones más favorables que en los gases dulces.

El programa es de gran ayuda no sólo por la velocidad con que permite obtener los resultados, sino que permite enfocar los mismos desde el punto de vista de las estructuras que se están formando. A su vez dicho programa incluye un método químico que determina la concentración del inhibidor a utilizar y la temperatura necesaria para disminuir las condiciones de formación de los hidratos de gas para una determinada concentración del inhibidor.

## ÍNDICE GENERAL

---

### ÍNDICE GENERAL

	Pag.
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>CAPÍTULO 1      INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2      RESEÑA HISTRÓRICA .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 3      PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>6</b>
3.1    Sistemas Hidrocarburo-Agua .....	7
<b>CAPÍTULO 4      MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>10</b>
4.1    Hidratos de Gas .....	10
4.2    Estructura de los Hidratos de Gas .....	11
4.3    Propiedades de los Hidratos de Gas .....	16
4.3.1    Densidad de los Hidratos de Gas .....	16
4.3.2    Elasticidad de los Hidratos de Gas .....	19
4.3.3    Propiedades Eléctricas de los Hidratos .....	20
4.4    Mecanismo de Formación y Tipos de Cristalización de los Hidratos de Gas .....	21
4.5    Formación de los Hidratos de Gas .....	36
4.5.1    Formación de los Hidratos debido a la disminución de la Temperatura, o Incremento de la Presión, sin Expansión Súbita .....	36
4.5.2    Formación de los Hidratos de Gas causados por reducción de la presión .....	40
4.6    Cálculo de las condiciones para la Formación de los Hidratos de Gas por medio del método de las constantes de equilibrio sólido -vapor .....	43

## ÍNDICE GENERAL

---

	Pag.
<b>4.7 Prevención de la Formación de los Hidratos de Gas .....</b>	<b>49</b>
<b>4.7.1 Deshidratación por Desecantes Sólidos .....</b>	<b>50</b>
<b>4.7.2 Deshidratación por Glicol .....</b>	<b>51</b>
<b>4.7.3 Control de los hidratos por medio del uso de químicos .....</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 5 MODELO TERMODINÁMICO .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1 Relaciones de Equilibrio Sólido-Vapor de</b>	
<b>los Hidratos de Gas Natural para Estructuras I y II .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.1 Construcción de las Gráficas .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.2 Estructura I .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1.3 Estructura II .....</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 6 MARCO METODOLÓGICO .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1 Recopilación de la Información .....</b>	<b>71</b>
<b>6.2 Desarrollo del Programa .....</b>	<b>71</b>
<b>6.3 Selección de las Muestras .....</b>	<b>72</b>
<b>6.4 Validación de los Datos .....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES .....</b>	<b>98</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>100</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS .....</b>	<b>104</b>
<b>APÉNDICE A .....</b>	<b>108</b>
<b>APÉNDICE B .....</b>	<b>119</b>
<b>APÉNDICE C .....</b>	<b>124</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

---

### ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
<b>Tabla 4.1:</b> Algunas constantes físicas de las estructuras de los hidratos .....	<b>14</b>
<b>Tabla 4.2:</b> Relación de diámetros moleculares a los diámetros de la cavidad para algunas moléculas que forman hidratos en Estructura I y Estructura II .....	15
<b>Tabla 4.3:</b> Propiedades de los hidratos de gas .....	18
<b>Tabla 4.4:</b> Densidades de hidratos en lb/pie <sup>3</sup> a presiones de equilibrio .....	18
<b>Tabla 4.5:</b> Coeficientes <i>a</i> y <i>b</i> que dependen de la presión .....	25
<b>Tabla 4.6:</b> Constantes Físicas de los Inhibidores .....	53
<b>Tabla 5.1:</b> Ejemplo del Cálculo de una Estructura II (Gas simulado sin H <sub>2</sub> S) .....	69
<b>Tabla 5.2:</b> Ejemplo del Cálculo de una Estructura II (Gas simulado con H <sub>2</sub> S) .....	69
<b>Tabla 7.1:</b> Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas para los gases de la Tabla A.10 .....	73
<b>Tabla 7.2:</b> Cálculo de la Temperatura de Formación de los Hidratos de Gas para la Tabla A.11 .....	74
<b>Tabla 7.3:</b> Resultados sobre las condiciones de formación de los Hidratos de Gas para los gases de la Tabla A.12 .....	76
<b>Tabla 7.4:</b> Comparación de la Temperatura de formación de Hidratos entre la Temperatura de Loh (T <sub>1</sub> ) para la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SKR), por medio de las Gráficas (T <sub>2</sub> ) y las obtenidas del Programa (T <sub>3</sub> ) para la Tabla A.13 .....	80

## ÍNDICE DE TABLAS

---

	Pag.
<b>Tabla 7.5:</b> Comparación de la Temperatura de formación de Hidratos entre la Temperatura de Loh ( $T_1$ ) para la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SKR), por medio de las Gráficas ( $T_2$ ) y las obtenidas del Programa ( $T_3$ ) para la Tabla A.14 .....	83
<b>Tabla 7.6:</b> Comparación de los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos por el programa que determina las condiciones de formación de los hidratos de gas .....	85
<b>Tabla 7.7:</b> Análisis para Otros Gases .....	89
<b>Tabla 7.8:</b> Análisis para los siguientes gases .....	92
<b>Tabla 7.9:</b> Análisis de diferentes muestras .....	93
<b>Tabla 7.10:</b> Comparación de las condiciones de formación de los hidratos de gas para los gases de la Tabla 7.9 (Estructura II) .....	94
<b>Tabla 7.11:</b> Resultados de las condiciones de formación de hidratos obtenidos para las muestras de la Tabla A.15 .....	95
<b>Tabla A.1:</b> Ecuaciones para las Relaciones de Equilibrio del Hidrato de Estructura I .....	109
<b>Tabla A.2:</b> Problema: Cálculo de la presión de Formación de Hidrato a 60 °F para un Gas Natural con la siguiente composición .....	110
<b>Tabla A.3:</b> Cálculo para determinar cual gráfica de gravedad utilizar @ $P = 200$ lpcia y $T = 36,0$ °F .....	110
<b>Tabla A.4:</b> Ecuaciones para el Equilibrio de los Hidratos de Estructura II .....	111
<b>Tabla A.5:</b> Coeficientes para la Ecuación (A.14) (Sistemas sin $H_2S$ – $T \leq 32$ °F) .....	112
<b>Tabla A.6:</b> Coeficientes para la Ecuación (A.15) (Sistemas sin $H_2S$ – $T > 32$ °F) .....	112

## ÍNDICE DE TABLAS

---

	Pag.
<b>Tabla A.7: Coeficientes para la Ecuación (A.16) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S) – Dióxido de Carbono .....</b>	<b>113</b>
<b>Tabla A.8: Coeficientes para la Ecuación (A.17) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S – T &lt;= 32 °F) .....</b>	<b>114</b>
<b>Tabla A.9: Coeficientes para la Ecuación (A.18) (Sistemas con H<sub>2</sub>S – T &gt; 32 °F) .....</b>	<b>115</b>
<b>Tabla A.10: Análisis para diferentes gases .....</b>	<b>116</b>
<b>Tabla A.11: Análisis de los Gases de referencia .....</b>	<b>116</b>
<b>Tabla A.12: Análisis de diferentes Gases .....</b>	<b>117</b>
<b>Tabla A.13: Composiciones de Varios Gases .....</b>	<b>117</b>
<b>Tabla A.14: Otros Gases .....</b>	<b>118</b>
<b>Tabla A.15: Datos de Campo para la composición de dos muestras de diferentes Plantas de Compresión .....</b>	<b>118</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

### ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 3.1:</b> Comportamiento de las fases en el sistema propano -agua por encima de los 32 °F .....	8
<b>Figura 3.2:</b> Contenido de Agua del Gas Natural .....	9
<b>Figura 4.1:</b> Estructuras de los Hidratos .....	11
<b>Figura 4.2:</b> Cavidad pequeña de la Estructura I formada por 12 pentágonos .....	12
<b>Figura 4.3:</b> Cavidad grande de la Estructura II formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos .....	13
<b>Figura 4.4:</b> Cavidad grande de la Estructura H .....	13
<b>Figura 4.5:</b> Rango de resistencia eléctrica de los hidratos, arena y lutita .....	20
<b>Figura 4.6:</b> Diferentes formas de agregados de moléculas de agua .....	23
<b>Figura 4.7:</b> Hidrato de metano formado sobre la superficie gas-agua .....	26
<b>Figura 4.8:</b> Hidrato de metano formado sobre la superficie gas-agua .....	27
<b>Figura 4.9:</b> Fotografía del crecimiento de una capa de Hidrato de Metano sobre la superficie del agua ( $P = 608$ Lpca; $T = 39$ °F) .....	29
<b>Figura 4.10:</b> Capa de Hidrato de Metano ( $P = 811$ Lpca; $T = 42$ °F) .....	29
<b>Figura 4.11:</b> Cristales masivos de Hidratos de Metano ( $P = 1095$ Lpca; $T = 50,3$ °F) .....	30
<b>Figura 4.12:</b> Cristal masivo de Hidrato de Metano creciendo sobre una capa de Hidrato en un volumen de gas ( $P = 802$ Lpca; $T = 35,3$ °F) .....	30
<b>Figura 4.13:</b> Hidrato masivo de Metano en un volumen de gas ( $P = 870$ Lpca; $T = 36,2$ °F) .....	31

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Pag.
<b>Figura 4.14:</b> Hidrato masivo de Metano creciendo sobre la superficie de una gota de agua ( $P = 1381$ Lpca; $T = 42$ °F) .....	31
<b>Figura 4.15:</b> Etapas de crecimiento de un Hidrato de Etano masivo ( $P = 203$ Lpca; $T = 42$ °F) .....	32
<b>Figura 4.16:</b> Hidrato de Metano con cristales tipo lámina, creciendo en un volumen de gas ( $P = 1255$ Lpca; $T = 39$ °F) .....	33
<b>Figura 4.17:</b> Hidrato de Metano con cristales tipo lámina ( $P = 1262$ Lpca; $T = 35,5$ °F) .....	33
<b>Figura 4.18:</b> Dos colonias de hidratos de Metano con cristales en láminas ( $P = 1141$ Lpca; $T = 41,5$ °F) .....	34
<b>Figura 4.19:</b> Hidratos de Metano del tipo masivo, lámina y tipo gel ( $P = 1227$ Lpca; $T = -453,6$ °F) .....	34
<b>Figura 4.20:</b> Hidrato de Metano tipo lámina creciendo en un volumen de gas y agua y cristales parecidos al gel (marcados con una flecha) creciendo en un volumen de agua ( $P = 1220$ Lpca; $T = 37$ °F) .....	35
<b>Figura 4.21:</b> Acumulación tipo Cono de hidratos sobre las burbujas de gas en un volumen de agua ( $P = 1399$ Lpca; $T = 48,1$ °F) .....	35
<b>Figura 4.22:</b> Diagrama de Fase de la porción de hidrato de una mezcla típica de agua y un hidrocarburo liviano .....	37
<b>Figura 4.23:</b> Condiciones para la formación de hidratos para varios gases .....	38
<b>Figura 4.24:</b> Condiciones para la formación de los hidratos para los gases naturales con diferentes gravedades específicas .....	39
<b>Figura 4.25:</b> Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,6 sin que ocurra la formación de hidrato .....	40

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Pag.
<b>Figura 4.26:</b> Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,7 sin que ocurra la formación de hidrato .....	41
<b>Figura 4.27:</b> Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,8 sin que ocurra la formación de hidrato .....	42
<b>Figura 4.28:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Metano .....	44
<b>Figura 4.29:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Etano .....	45
<b>Figura 4.30:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Propano .....	46
<b>Figura 4.31:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Iso-Butano .....	47
<b>Figura 4.32:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Dióxido de Carbono .....	48
<b>Figura 4.33:</b> Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Sulfuro de Hidrógeno .....	48
<b>Figura 4.34:</b> Fracción Molar de $H_2O$ vs. % en Peso de Metanol .....	53
<b>Figura 5.1:</b> Relaciones de Equilibrio del Metano (Estructura I) .....	59
<b>Figura 5.2:</b> Factor de corrección del Metano para sistemas Metano-Etano y Metano-Etano-Dióxido de Carbono .....	60
<b>Figura 5.3:</b> Relaciones de Equilibrio del Etano (Estructura I) .....	61
<b>Figura 5.4:</b> Relaciones de Equilibrio del Sulfuro de Hidrógeno (Estructura I) .....	62
<b>Figura 5.5:</b> Relaciones de Equilibrio del Dióxido de Carbono (Estructura I) .....	63
<b>Figura 5.6:</b> Relaciones de Equilibrio sólido-vapor del Etano para sistemas con y sin Fracción de $C_5+$ (Estructura II) .....	65
<b>Figura 5.7:</b> Relaciones de Equilibrio para el Metano sin $H_2S$ (Estructura II) .....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Pag.
<b>Figura 5.8:</b> Relaciones de Equilibrio para el Metano P = 100 lpcá .....	67
<b>Figura 5.9:</b> Relaciones de Equilibrio con H <sub>2</sub> S (Estructura II) .....	68
<b>Figura 7.1:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas G-1 de la Tabla 7.2 .....	74
<b>Figura 7.2:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas G-2 de la Tabla 7.2 .....	75
<b>Figura 7.3:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas D de la Tabla 7.3 .....	78
<b>Figura 7.4:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas B de la Tabla 7.3 .....	78
<b>Figura 7.5:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas C de la Tabla 7.3 .....	79
<b>Figura 7.6:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas 5 de la Tabla 7.3 .....	79
<b>Figura 7.7:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas 7-A de la Tabla 7.3 .....	80
<b>Figura 7.8:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-1 de la Tabla 7.4 .....	81
<b>Figura 7.9:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-2 de la Tabla 7.4 .....	82
<b>Figura 7.10:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-4 de la Tabla 7.4 .....	82
<b>Figura 7.11:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas B-2 de la Tabla 7.5 .....	84
<b>Figura 7.12:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el Metano puro (1) de la Tabla 7.6 .....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Pag.
<b>Figura 7.13:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (2) de la Tabla 7.6 .....	87
<b>Figura 7.14:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (3) de la Tabla 7.6 .....	87
<b>Figura 7.15:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (4) de la Tabla 7.6 .....	88
<b>Figura 7.16:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (5) de la Tabla 7.7 .....	90
<b>Figura 7.17:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (7) de la Tabla 7.7 .....	91
<b>Figura 7.18:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (8) de la Tabla 7.7 .....	91
<b>Figura 7.19:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (9) de la Tabla 7.8 .....	92
<b>Figura 7.20:</b> Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (10) de la Tabla 7.8 .....	93
<b>Figura 7.21:</b> Curva de Formación de Hidratos para el Gas (1) de la Tabla 7.11 ..	96
<b>Figura 7.22:</b> Curva de Formación de Hidratos para el Gas (2) de la Tabla 7.11 ..	96
<b>Figura A.1:</b> Representación esquemática de los distintos Tópicos relacionados con los Hidratos de Gas .....	108
<b>Figura B.1:</b> Entorno de Visual Basic .....	123
<b>Figura C.1:</b> Pantalla de Presentación del Programa .....	125
<b>Figura C.2:</b> Primera Vista del Programa .....	126
<b>Figura C.3:</b> Entorno del Programa .....	127

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Pag.
<b>Figura C.4:</b> Vista del cálculo de las condiciones de formación de los hidratos de gas para la Estructura II .....	128
<b>Figura C.5:</b> Vista del cálculo de las condiciones de formación de los hidratos de gas para la Estructura I .....	129
<b>Figura C.6:</b> Vista de la indicación de la presencia de hidratos de gas .....	130
<b>Figura C.7:</b> Presentación del método de inhibición química .....	131
<b>Figura C.8:</b> Otra vista del método de inhibición química .....	132

**INTRODUCCIÓN**

Los hidratos de gas son compuestos cristalinos formados por agua y moléculas de gases cuando estos son puestos en contacto y con apropiadas condiciones de presión y temperatura. Componentes del gas natural como Metano, Etano, Propano, Iso-Butano, Dióxido de Carbono y Sulfuro de Hidrógeno, gases tales como Neón, Argón, Kriptón, Xenón, Nitrógeno, Oxígeno y otros forman hidratos y son atrapados en estructuras formadas por la unión del hidrógeno a las moléculas de agua.

Las estructuras de los hidratos son conocidas como I, II, H y una nueva aún sin nombre, las mezclas de gases naturales pueden formar cualesquiera de las estructuras I, II ó H dependiendo de la composición de los gases y de las condiciones de formación de los hidratos. De la nueva estructura se sabe que es formada por bio-moléculas y agua.

A partir del conocimiento de que los hidratos bloqueaban las líneas de transmisión del gas, se realizaron numerosos estudios para comprender las características, propiedades físicas y químicas de estos compuestos, y así poder controlar eficazmente la posible formación de los mismos, estudios relacionados con las condiciones de formación de los hidratos de gas, la predicción de las mismas, su prevención y la inhibición, han traído como consecuencia la creación de programas para computadoras capaces de generar gráficas que permiten obtener las temperaturas y presiones a las cuales se forman los hidratos de gas así como también variar la composición del gas, con una exactitud bastante aceptable y de fácil manejo para los ingenieros de campo.

El objetivo principal de este trabajo es crear un programa que sea capaz de pronosticar en cuales condiciones se puede formar el hidrato de gas en los gasoductos, y así poder corregir las condiciones que afectan a la formación de estos compuestos.

La idea del diseño del programa en este trabajo está basada en el cálculo de las constantes o relaciones de equilibrio entre el vapor y el sólido de los componentes del gas natural, así pues, que por medio de la temperatura del gas, la presión y la composición del mismo se puede determinar si realmente en un determinado momento del proceso el gas está cumpliendo con las condiciones de formación de los hidratos de gas, sí esto fuera

cierto entonces el programa necesariamente tendría que advertir al ingeniero lo que está sucediendo en el flujo de gas y así éste pueda tomar las acciones y consideraciones para resolver el problema. El uso de estas relaciones de equilibrio son clasificadas según las estructuras de los hidratos. Los hidratos de gas que forman estructuras tipo I son mezclas de metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, mientras que los hidratos de gas que forman estructuras tipo II son mezclas de los componentes anteriores con la adición de propano, iso-butano y n-butano.

Las gráficas de equilibrio de vaporización para componentes del gas natural han sido desarrolladas para hidratos de estructuras tipo I y tipo II. Estas gráficas presentan una alternativa a las gráficas tentativas construidas por Katz<sup>7</sup>, las cuales no son función de la estructura o de la composición. A diferencia de las gráficas de Katz, las nuevas cubren un amplio rango de presión y temperatura, ambos por encima y por debajo de los 32 °F y son consistentes con la regla de las fases para temperatura, presión, composición y estructura cristalina.

En la Escuela de Petróleo de la Universidad Central de Venezuela como antecedente puede decirse que esta es la primera vez que se trabaja con el tema relacionado al diseño de un programa que pronostique la formación de los hidratos de gas en gasoductos, con lo cual resulta un precedente e implica que puede ser mejorado y ampliado en sus aplicaciones.

Este tipo de programas le permitirá al ingeniero obtener rápidamente la posibilidad de aplicar las medidas adecuadas de corrección de las propiedades de distribución y manejo del gas, para así evitar la formación de los hidratos de gas y por consiguiente disminuir la probabilidad de paralización del transporte de gas debido al taponamiento de las líneas de transmisión.

**RESEÑA HISTÓRICA**

Por más de 200 años, los científicos se han encontrado con los hidratos y han intentado explicar las diversas propiedades de estos compuestos. Los estudios tanto gubernamentales como industriales han sido iniciados para determinar el impacto de los hidratos en la producción y en el medio ambiente.

Sólo en los últimos cincuenta años los químicos han comenzado a entender y a explicar profundamente las propiedades de los hidratos y su composición. En 1948, Herbert Marcus Powell, experto en cristalográfica, fue considerado el padre de la química de estos compuestos, describió las estructuras y los principios de organización enfocando el arreglo entre las moléculas huésped y las moléculas anfitrionas que continúan influyendo la manera de pensar de los químicos sobre los hidratos.

Fue el gran filósofo y naturalista inglés Joseph Priestley, en 1778, quién descubrió que el SO<sub>2</sub> (Dióxido de Azufre), cuando está disuelto en agua, provoca el congelamiento de la misma, mientras que con otros gases como el HCl y el SiF<sub>4</sub> no ocurre esto. Sin embargo, el análisis de Priestley nunca fue confirmado por experimentos adicionales así que los resultados nunca fueron verificados. Los experimentos se llevaron a cabo a 17 °F, por debajo del punto de congelación del agua así que no se tenía la certeza de que el producto observado realmente era un hidrato o sólo era agua congelada. El crédito por su descubrimiento generalmente se le atribuye por consiguiente a Sir Humphrey Davy, casi veinte años después. Davy había observado que el gas se había cristalizado internamente en una especie de jaula de hielo formada por agua.

Con el descubrimiento de los hidratos, los investigadores se enfocaron entonces en la identificación de todos los que existían, seguido por la caracterización para determinar su composición y las propiedades físicas. Los investigadores franceses R. de Forcrand y P. Villard descubrieron los hidratos de metano, etano, y propano en 1888 y seguidamente determinaron que “regularmente todos cristalizan y tienen la misma constitución que puede expresarse por M + 6 H<sub>2</sub>O” donde M es el número de moléculas de gas. Fue una evaluación precisa de la mayoría de los hidratos conocidos en el momento, sin embargo, gradualmente se puso en claro que estos no siempre cumplían con lo anterior. Además, el número de

hidratación era a menudo complicado de determinar debido a la dificultad para remover el exceso de agua de la muestra. Villard, en 1896, propuso que ese número de hidratación podría encontrarse indirectamente considerando el calor de formación. Después, La difracción del cristal por medio de la Radiografía (Rayos X) proporcionó las estructuras de los hidratos. Luego de casi dos décadas de trabajo de los años 1940, 1950, el físico alemán von Stackelberg interpretó las estructuras I y II de los hidratos. Más tarde, la estructura H fue descubierta por Ripmeester en 1987. Las mezclas de gas natural pueden formar cualesquiera de las estructuras tipo I, II ó H dependiendo de la composición de los gases y de las condiciones de formación de los hidratos. Nuevas estructuras fueron encontradas en hidratos formados por bio-moléculas y agua, a estas no se le han dado nombre aún.

Los hidratos pasaron a ser materia de interés para la Industria del Gas en respuesta al descubrimiento de Hammerschmidt (1934) en el cual las líneas de gas natural estaban tapándose a temperaturas sobre el punto de congelación del agua debido a los hidratos. Esto llevó eventualmente a la estricta regulación del contenido de agua en el gas, pero también resultó en un auge de la investigación -entre otros- de los hidratos de metano. La Asociación Americana del Gas (AGA) promovió un estudio extenso de los hidratos con La Oficina Americana de Minas. En 1942, Carson y Katz asumieron la hipótesis de que los hidratos se comportan como una solución sólida, esto fue probado por medio del estudio con Rayos X, en un artículo con una amplia visión, ellos propusieron un método, basado en las relaciones de equilibrio vapor-sólido, K<sub>vs</sub>, para predecir el equilibrio de las tres fases, el gas, hidrato y el agua líquida. Y en 1946, Deaton y Frost experimentalmente investigaron la formación de hidratos para componentes puros y mezclas más pesadas de gases naturales simulados y reales. Ellos determinaron los efectos de los inhibidores en esas formaciones, y se encontró que muchas soluciones salinas trabajaban considerablemente bien. El metanol evolucionó como el principal inhibidor debido a su habilidad para concentrarse en los depósitos de agua en las tuberías.

También ha comenzado la investigación sobre la promesa de que los hidratos de gas natural pueden ser una fuente eficiente de energía, debido a la gran cantidad de depósitos que se han descubierto tanto en los sedimentos marinos cerca de las costas como en depósitos continentales en las zonas de Hielos Perpetuos, se ha determinado que las

reservas mundiales de hidratos de gas son aproximadamente el doble de las reservas mundiales actuales de Petróleo, Gas y Carbón juntas, los hidratos de metano han sido estimados por varios autores en un amplio rango, por ejemplo: en  $7,6 \times 10^{18} \text{ m}^3$  (Trofimuk, 1979) a  $3,1 \times 10^{15} \text{ m}^3$  (McIver, 1981). Investigaciones más detalladas muestran que el potencial es de aproximadamente  $1,5 \times 10^{16} \text{ m}^3$  (Makogon, 1984) a  $1,8 \times 10^{16} \text{ m}^3$  (Kvenvolden, 1988). En el Instituto de la Industria del Gas y Petroquímica Gubkin en la extinta U.R.S.S., ahora Rusia, Yuri Makogon (1965, 1981) fue uno de los primeros en estudiar la cinética de la formación de los hidratos de gas a partir de experimentos sobre la formación y disociación de los mismos en muestras de núcleos naturales y artificiales. En 1995, científicos japoneses Handa y Ohsumi investigaron la cinética de los hidratos ya que existen depósitos sustanciales en el Mar de Okhotsk, y también existe la esperanza de poder aliviar el efecto invernadero por medio del almacenamiento de los hidratos de dióxido de carbono en los sedimentos oceánicos.

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El principal problema a resolver es el conocer las condiciones de formación de los hidratos de gas, es decir las condiciones de presión y temperatura para una composición específica de gas y así evitar por medio del manejo de las mismas la formación de estos compuestos que son problemáticos para el transporte del gas, también teniendo en cuenta los posibles métodos de inhibición que se pueden aplicar para la prevención de la formación de los hidratos.

Por esta razón el modelo termodinámico que se va aplicar es determinante para obtener los resultados más aceptables y estar así preparados para tomar las medidas más adecuadas para resolver el indeseado problema. Es bueno saber que el método que se aplicará no toma en cuenta el contenido de agua pero éste es un término que necesariamente es determinante conocerlo, puesto que nos permite tener una mejor idea de cómo se puede afectar a la formación de los hidratos de gas.

A su vez, el agua es un componente sobresaliente del gas natural en todos los pasos que involucra el manejo del gas desde su producción inicial hasta su consumo. La presencia del agua en el gas natural comprimido es especialmente problemática, debido a que la solubilidad del agua en el gas es disminuida por el incremento de la presión y la disminución de la temperatura. La presión favorece la combinación del agua con los gases naturales para así formar **hidratos de gas**, aunque la temperatura esté por encima del punto de congelación del agua. La formación de los hidratos de gas, debe evitarse ya que ellos pueden tapar las líneas de transmisión y las válvulas, interrumriendo así el flujo estable del gas.

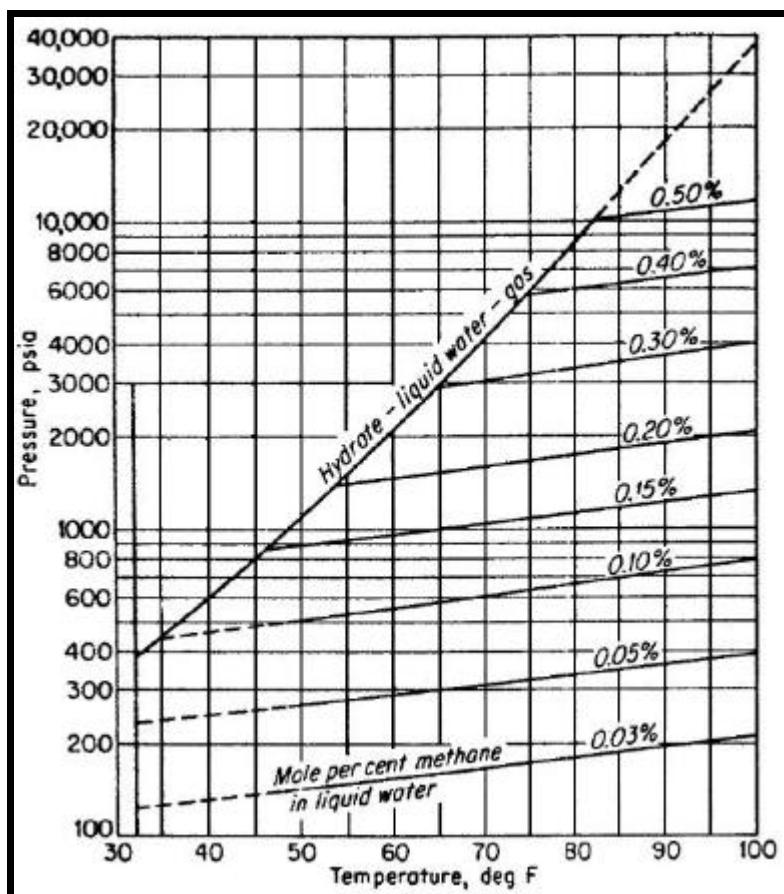
La información que concierne al ingeniero incluye el equilibrio del contenido de agua de los gases naturales para diferentes presiones y temperaturas y también las condiciones en las cuales se forman los hidratos cuando el agua líquida está presente. El contenido de agua de los gases naturales determina la cantidad de agua que debe ser eliminada cuando los gases están deshidratados, para que ellos no alcancen el punto de rocío del agua a condiciones específicas de tubería. Ya que pequeñas cantidades de agua se disuelven en el propano, butano, y en otros hidrocarburos livianos (líquidos), deben

eliminarse antes de la distribución, por esto sus concentraciones también son de mucho interés.

### **3.1. Sistemas Hidrocarburo-Agua.**

Una comprensión de las relaciones fisicoquímicas que gobiernan la conducta de los sistemas hidrocarburo-agua ayuda al ingeniero ha ocuparse de los problemas involucrados en el control del contenido de agua del gas natural y los hidrocarburos livianos (líquidos). La información sobre la naturaleza de los hidratos de gas y de las condiciones de equilibrio en las cuales ellos se forman cuando el agua está presente le permitirá al ingeniero seleccionar las temperaturas y presiones adecuadas en las cuales los gases no formen dichos hidratos.

Las relaciones de fases para el metano y el agua en la región por sobre los 32 °F puede mostrarse en una curva de PT que representa las condiciones en la que el hidrato, el agua líquida, y el gas están en equilibrio, Figura 3.1 <sup>7</sup>.



**Figura 3.1.** Comportamiento de las fases en el sistema metano-agua por encima de los 32 °F.

Es de suma importancia conocer con exactitud el contenido de agua en el gas natural. Existen gráficas que permiten obtener -con un error que no excede al 4 por ciento- el contenido de agua en el gas natural. La Figura 3.2<sup>13</sup>, da el contenido de agua de gases naturales, se muestra en esta gráfica una curva de formación del hidrato, la cual es función de la composición del gas. Como se puede apreciar, el contenido de agua en el gas natural aumenta con el aumento de la temperatura y disminuye con el aumento de la presión. Por otra parte, el contenido de agua en el gas natural cae con un incremento en el peso molecular del gas y con un incremento en la salinidad del agua. Dos gráficas auxiliares se muestran dentro de ésta, ellas permiten determinar los factores de corrección para el peso molecular y la salinidad del agua, el contenido de agua obtenido debe ser multiplicado por estos dos factores de corrección.

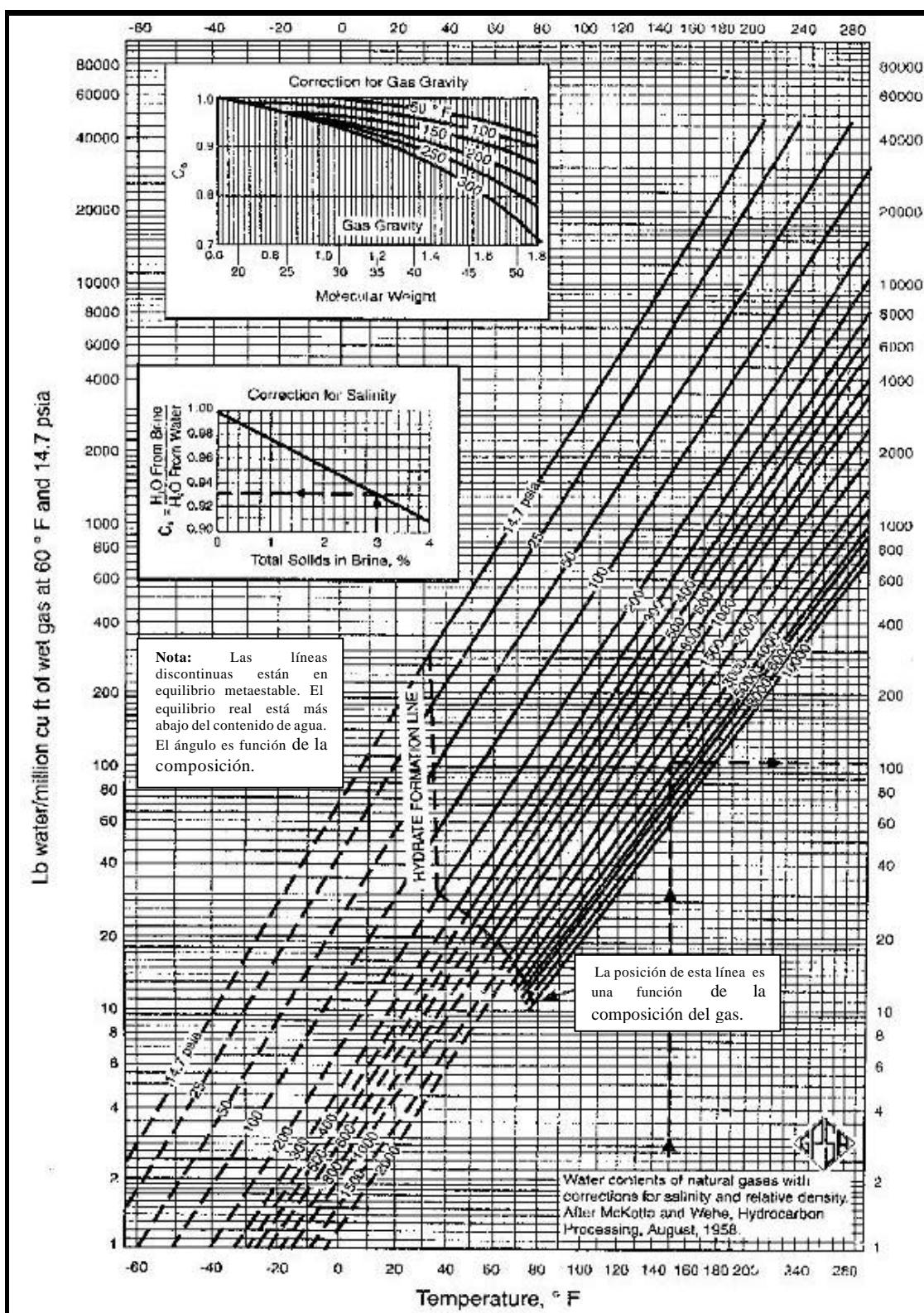


Figura 3.2. Contenido de Agua del Gas Natural.

#### 4.1. Hidratos de Gas.

Los hidrocarburos gaseosos y el agua líquida se combinan para formar sólidos que se parecen a la nieve o al hielo a temperaturas algo por encima de la temperatura en la cual el agua se congela. Estos sólidos se llaman **Hidratos de Gas**. Este fenómeno particularmente interesa a la Industria del gas debido a que estos sólidos pueden formarse a temperaturas y presiones encontradas normalmente en los procesos de producción y transporte del gas natural. Los hidratos de gas son considerados como un problema delicado para la industria, debido a que estos pueden causar graves contratiempos para el transporte del gas.

Los hidratos de gas natural son compuestos de dos o más componentes donde uno de ellos siempre es el agua. Los hidratos de gas pueden llamarse formalmente como compuestos químicos. Sin embargo, los hidratos son compuestos de una especie molecular originados por las fuerzas de atracción de van der Waals entre las moléculas. El enlace covalente no está presente en los hidratos de gas ya que durante su formación no se forman pares de electrones de valencia y no ocurre la redistribución espacial de la densidad en la nube de electrones. Estos hidratos existen debido a la habilidad de las moléculas de agua para formar una estructura en forma de jaula o enrejado, por medio de la unión del hidrógeno y estabilizada por las moléculas pequeñas de gas, no-polares. Por la inclusión del componente gaseoso, la estructura, que termodinámicamente es inestable se estabiliza.

Las moléculas de gas son encerradas en las cavidades del enrejado formado por el agua, y ellas sólo se liberan de las mismas bajo circunstancias apropiadas, cuando el enrejado de agua colapsa. Así, los componentes del gas que llenan las cavidades no están unidas directamente al armazón de moléculas de agua. Es por razones geométricas que los componentes del gas no pueden dejar el enrejado, sólo ocurre hasta que éste colapse.

Los hidratos de gas de interés para la industria del hidrocarburo están compuestos de agua y de las siguientes ocho moléculas:

Metano (I), Etano (I), Propano (II), Iso-Butano (II), normal-Butano (II), Dióxido de Carbono (I), Nitrógeno (II) y Sulfuro de Hidrógeno (I).

Otros potenciales formadores de hidratos de gas en ambiente natural e industrial son: Alcanos como Neo-pentano (II), 2 Metil-butano (H), 2,2 Di-metil-butano (H), 2,2 Di-metil-pentano (H), y otros, Ciclo-alcanos como Ciclo-propano (I, II), Ciclo-butano (II), Ciclo-pentano (II), Metil-ciclo-pentano (H), Metil-ciclo-hexano e Inorgánicos como O<sub>2</sub> (II), SO<sub>2</sub> (I), Cl<sub>2</sub> (I).

#### 4.2. Estructura de los Hidratos de Gas.

Las diferentes cavidades que pueden formar los Hidratos de Gas en cada una de las estructuras se presentan en la Figura 4.1 <sup>18</sup>.

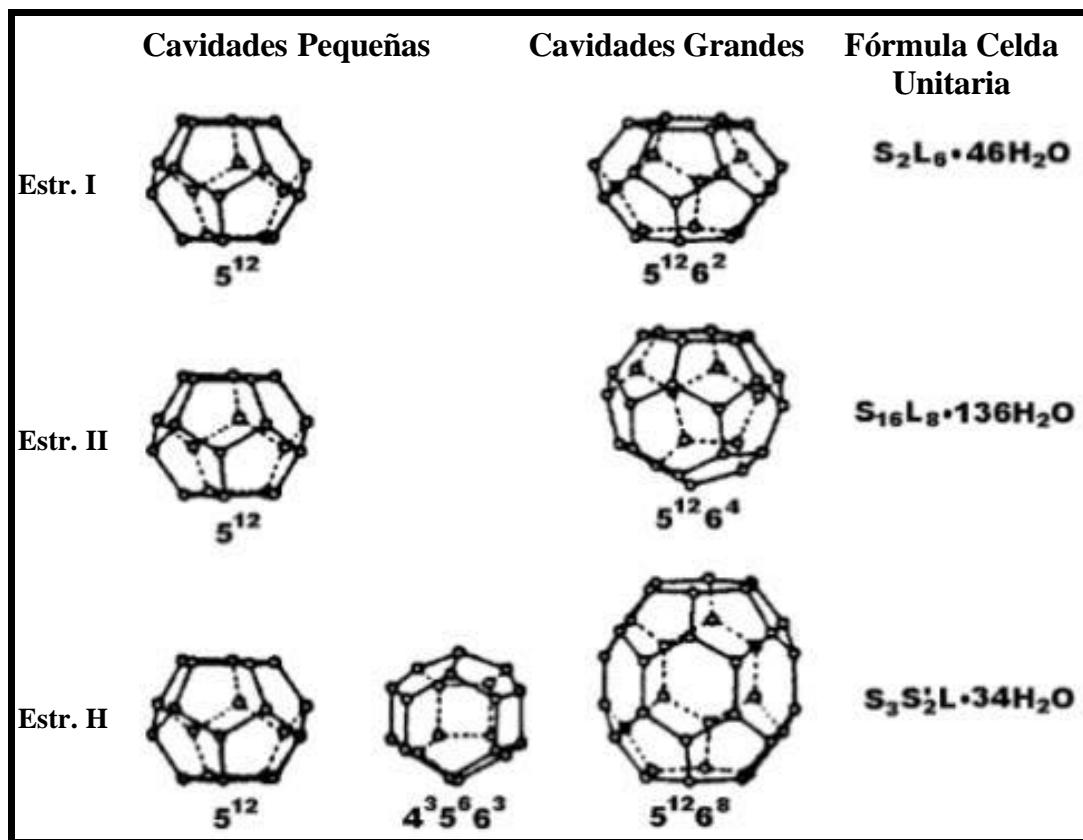
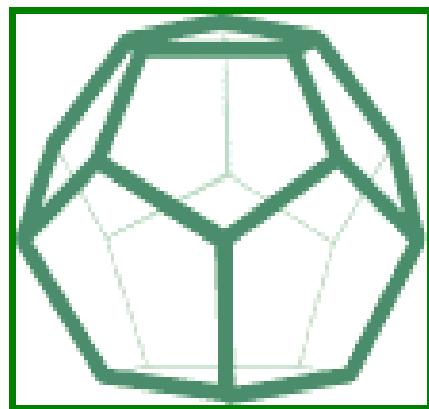


Figura 4.1. Estructuras de los Hidratos.

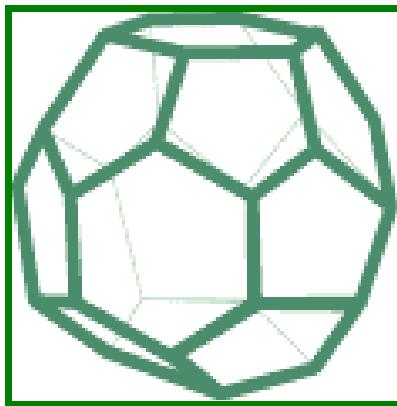
Los hidratos normalmente forman una pequeña estructura de cristal, la estructura de hidrato I se forma con gases naturales que contienen moléculas más pequeñas que el propano, tales como: metano, etano y dióxido de carbono. Con 46 moléculas de agua por 8

moléculas de gas, la estructura I tiene una composición teórica de  $8X \cdot 46 H_2O$  donde X es la molécula del gas, es decir, está formado por dos cavidades pequeñas y seis cavidades grandes como se aprecia en la Figura 4.1. En la Figura 4.2<sup>9</sup>, se muestra la cavidad más pequeña de la estructura I, es una estructura cúbica de cuerpo-centrado formado por un dodecaedro pentagonal, es decir, un sólido de 12 caras pentagonales.



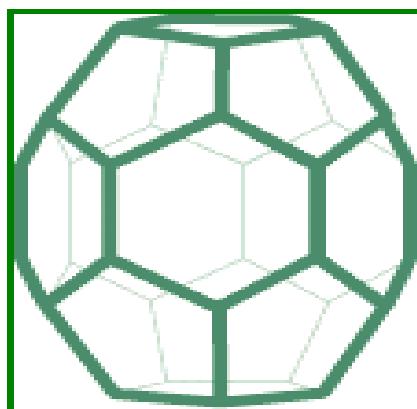
**Figura 4.2. Cavidad pequeña de la Estructura I formada por 12 pentágonos.**

La estructura de hidrato II se forma cuando gases naturales contienen moléculas más grandes que el etano pero más pequeñas que el pentano, tales como: propano, isobutano, n-butano, con 136 moléculas de agua por 24 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $24X \cdot 136 H_2O$ , de las 24 moléculas de gas 16 entran en las cavidades pequeñas de la estructura y 8 entran en las cavidades más grandes de la estructura II, como se puede ver en la Figura 4.1. Si sólo las cavidades grandes están ocupadas lo cual es típico, entonces la composición teórica es  $8X \cdot 136 H_2O$ . La Figura 4.3<sup>9</sup>, muestra la cavidad más grande de la estructura II, es un enrejado de diamante dentro de un armazón cúbico, formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos.



**Figura 4.3. Cavidad grande de la Estructura II formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos.**

Los hidratos del tipo H son únicos ya que ellos se forman típicamente en presencia de un gas liviano como el metano y moléculas más pesadas tales como el metil-ciclopentano, metil-ciclo-hexano, ciclo-octano. Constan de 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $S_3S'_2L\cdot 34H_2O$  donde S es la cavidad formada por 12 pentágonos y de las cuales se forman 3, S' es la cavidad más pequeña formada por 3 cuadrados con 6 pentágonos y 3 hexágonos para formar un dodecaedro, de éstas se forman 2 cavidades y por último L es la cavidad más grande formada por 12 pentágonos con 8 hexágonos de la cual se forma una cavidad por unidad. En cada una de estas cavidades sólo una molécula de gas adecuada va a entrar y estabilizar a la misma. La Figura 4.4<sup>9</sup>, muestra la cavidad más grande de la estructura H que se ha encontrado recientemente, formada por 12 pentágonos y 8 hexágonos.



**Figura 4.4. Cavidad grande de la Estructura H.**

La Tabla 4.1<sup>10</sup> muestra un resumen de las estructuras de los hidratos I, II y H. Las cavidades más pequeñas de las estructuras I y II son dodecaedros pentagonales ( $5^{12}$ ) formadas por las moléculas de agua. La cavidad grande de la estructura I son tetraedros, es decir poseen 14 lados, formadas por 2 hexágonos opuestos y 12 pentágonos situados entre ellos ( $5^{12}6^2$ ); la cavidad más grande de la estructura II es un hexadecaedro, es decir poseen 16 lados, construidas por 4 hexágonos y 12 pentágonos ( $5^{12}6^4$ ). La estructura H está formado por una cavidad de 12 pentágonos, otra cavidad (la más pequeña) formada por un segundo dodecaedro ( $4^35^66^3$ ) que consta de tres cuadrados, seis pentágonos y tres hexágonos. La cavidad más grande, es la cavidad  $5^{12}6^8$ , y esta formada por doce pentágonos y ocho hexágonos.

**Tabla 4.1. Algunas constantes físicas de las estructuras de los hidratos.**

Propiedad	Estructura I	Estructura II	Estructura H
Número de moléculas H <sub>2</sub> O/celda	46	136	34
Número de cavidad $5^{12}$	2	16	3
Número de cavidad $5^{12}6^2$	6	-	-
Número de cavidad $5^{12}6^4$	-	8	-
Número de cavidad $4^35^66^3$	-	-	2
Número de cavidad $5^{12}6^8$	-	-	1
Diámetro de cavidad $5^{12}$ , Å	5,0	5,0	5,0
Diámetro de cavidad $5^{12}6^2$ , Å	5,8	-	-
Diámetro de cavidad $5^{12}6^4$ , Å	-	6,47	-
Diámetro de cavidad $4^35^66^3$ , Å	-	-	~ 5,0
Diámetro de cavidad $5^{12}6^8$ , Å	-	-	~ 9,0

Å: son unidades Angstrom equivale a  $1 \times 10^{-10}$  m

Cada una de las cavidades en cualquier estructura puede contener sólo una molécula de gas.

La Tabla 4.2<sup>10,14</sup> muestra la relación de tamaño de varias moléculas de gas dentro de cada una de las cavidades. Note que una relación de tamaño de aproximadamente 0,92 es necesaria para la estabilidad del hidrato, dado por el símbolo "†". Cuando la relación de tamaño excede la unidad, la molécula no encajará dentro de la cavidad y la estructura no se

formará. Cuando la relación es significativamente menor a 0,92 la molécula no puede prestar una estabilidad a la cavidad para formar el hidrato. La Tabla 4.2 indica cuales de los compuestos gaseosos encontrados en las mezclas típicas de petróleo pueden entrar en las cavidades y formar el hidrato.

**Tabla 4.2. Relación de diámetros moleculares a los diámetros de la cavidad para algunas moléculas que forman hidratos en Estructura I y Estructura II.**

	<b>Tipo de Cavidad</b>	<b>R=(Diámetro Molecular)/(Diámetro de la Cavidad)</b>			
		<b>Estructura I</b>	<b>Estructura II</b>		
<b>Molécula</b>	<b>Diámetro huésped (Å)</b>	<b>5<sup>12</sup></b>	<b>5<sup>12</sup>6<sup>2</sup></b>	<b>5<sup>12</sup></b>	<b>5<sup>12</sup>6<sup>4</sup></b>
Ne*	2,97	0,604	0,516	0,606	0,459
Ar	3,8	0,772	0,660	0,775†	0,599†
Kr	4,0	0,813	0,694	0,816†	0,619†
N <sub>2</sub>	4,1	0,833	0,712	0,836†	0,634†
O <sub>2</sub>	4,2	0,853	0,729	0,856†	0,649†
CH <sub>4</sub>	4,36	0,886†	0,757†	0,889	0,675
H <sub>2</sub> S	4,58	0,931†	0,795†	0,934	0,708
CO <sub>2</sub>	5,12	1,041	0,889†	1,044	0,792
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	1,118	0,955†	1,122	0,851
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,28	1,276	1,090	1,280	0,971†
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,5	1,321	1,128	1,325	1,005†
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	7,1	1,443	1,232	1,447	1,098

Å: son unidades Angstrom equivale a  $1 \times 10^{-10}$  m

R: Adimensional.

† Indica la cavidad ocupada por el formador de hidrato.

\* Indica que una molécula no formará los hidratos como un solo componente, ya que es demasiado pequeño (o demasiado grande) para estabilizar una cavidad.

**4.3. Propiedades de los Hidratos de Gas.**

A pesar de los más de 200 años de historia de los hidratos de gas, sus propiedades han sido muy poco estudiadas debido a la extrema complejidad de las investigaciones. Las propiedades de los hidratos de gas son determinadas por su composición y estructura cristalina. Actualmente más de 100 tipos de moléculas son conocidas como formadoras de hidratos de varias estructuras.

Un estudio en profundidad de las propiedades de los hidratos y las características de su formación y descomposición permite el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en estas propiedades. El estudio de las propiedades de los hidratos fue iniciado con la llegada de las técnicas modernas de medición. Actualmente, los hidratos son estudiados a un nivel molecular usando los instrumentos y técnicas más avanzadas, tales como la difracción de Rayos X, espectroscopio infrarrojo, etc.

A partir de 1950, el análisis estructural por medio de los Rayos X reveló las estructuras de los hidratos de gas (Estructura I y II). Una aplicación adicional de este método permitió la expansión de las clases de estructuras de los hidratos. El espectroscopio infrarrojo permitió determinar el nivel de las interacciones moleculares (cavidad-gas, cavidad-cavidad y gas-gas) en los hidratos de gas. Estas interacciones, están relacionadas a la vibración, rotación y movimientos de traslación de las moléculas en los hidratos de gas.

A continuación se presentan algunas propiedades de los hidratos de gas.

**4.3.1 Densidad de los Hidratos de Gas.**

Una de las principales características de los hidratos es la densidad. Se necesitaron cerca de dos siglos de investigaciones sobre los hidratos para medir con exactitud la densidad de los mismos. Sólo después del estudio de las estructuras de los hidratos de gas usando resonancia magnética fue que se desarrollaron los métodos para el cálculo de la densidad.

Conociendo los parámetros de la estructura de los hidratos ( $a$ ), la relación de llenado de las cavidades en la estructura I y II es ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) respectivamente, y la densidad

del hidrato del gas formador con peso molecular M, podemos encontrar la densidad del hidrato:

Densidad del Hidrato de Estructura I:

$$\delta^I = \frac{(46H_2O + 6M\alpha_1)(1/N)}{a^3} \quad \text{Ec.(4.1)}$$

Densidad del Hidrato de Estructura II:

$$\delta^{II} = \frac{(136H_2O + 8M\alpha_2)(1/N)}{a^3} \quad \text{Ec.(4.2)}$$

Donde:

d: densidad del hidrato en lb/pie<sup>3</sup>;

M: Es el peso molecular del formador de hidratos en lb / lbmol;

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ : son las relaciones de llenado de las cavidades en las estructuras I y II, respectivamente;

N: es el número de Avogadro ( $2,733 \times 10^{26}$  moléculas / lbmol);

a : es la constante de estructura de la unidad de hidratos.

Este método produce buenos resultados para las presiones de equilibrio a Temperaturas de 32 °F.

La composición del hidrato y el volumen específico del agua en estado de hidrato para diferentes componentes se muestran en la Tabla 4.3 <sup>18</sup>.

La densidad del hidrato aumenta con la presión. La densidad de los hidratos de metano y de sulfuro de hidrógeno son presentados en la Tabla 4.4 <sup>18</sup> a diferentes presiones de equilibrio.

Tabla 4.3. Propiedades de los hidratos de gas.

Gas	Peso Molecular, lb/lbmol	Presión de Disociación a T= 32 °F, Lpca	Constante <i>a</i> , (x10 <sup>-9</sup> ) pie	Volumen específico del agua en estado Hidrato a T= 32 °F, (x10 <sup>-2</sup> ) pie <sup>3</sup> /lb	Densidad del Hidrato a T= 32 °F, lb/pie <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	16,04	371,3	3,944	2,018	56,809
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	77	3,947	2,058	59,868
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	25	5,709	2,094	54,063
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	16,4	5,722	2,105	56,248
CO <sub>2</sub>	44,01	181	3,960	2,050	69,732
H <sub>2</sub> S	34,08	14	3,944	2,018	65,175
N <sub>2</sub>	28,01	2074	3,944	-	62,116
Ar	39,95	1262	3,944	2,018	-
Kr	83,8	212	3,944	2,018	-
Xe	131,3	22,6	3,937	2,006	-

**Nota:** Las unidades originales de los datos presentados en la Tabla 4.3, están en g/mol para el peso molecular, MPa para la Presión, la Temperatura en Kelvin, la constante *a* en metros, el volumen específico en cm<sup>3</sup>/g y la densidad en g/cm<sup>3</sup>.

Tabla 4.4. Densidades de hidratos en lb/pie<sup>3</sup> a presiones de equilibrio.

Hidratos de Gas	Presión, Lpca				
	14,5	145,04	1450,4	14503,8	145037,7
CH <sub>4</sub>	-	55,9	57,3	59,3	65,7
H <sub>2</sub> S	62,7	65,2	65,7	67,9	-

**Nota:** Las unidades originales de la Tabla 4.4 para la Presión está en MPa y la densidad está en g/cm<sup>3</sup>.

**4.3.2. Elasticidad de los Hidratos de Gas.**

La Elasticidad de los hidratos de gas depende de las condiciones de formación, composición y estructura de los hidratos, grado de subenfriamiento, y tiempo de estabilización. A pesar de la importancia que tiene el poder conocer propiedades de los hidratos como son la compresibilidad y otras, estas no han sido muy estudiadas. Es necesario conocer la compresibilidad y los esfuerzos de los hidratos durante el diseño de los métodos para la eliminación completa de los tapones de hidratos en pozos y gasoductos, durante la perforación de rocas sedimentarias en zonas de formación de hidratos, y durante la construcción y operación de instalaciones en zonas de formación de hidratos de gas natural.

Las propiedades de elasticidad y esfuerzos de los hidratos han sido estudiadas por los investigadores en laboratorios utilizando muestras estables a presiones relativamente bajas y temperaturas por encima de los 13,73 °F. Comúnmente, las propiedades elásticas de los hidratos son estudiadas por investigadores utilizando muestras de hidratos puro, o usando núcleos de arena o arenisca saturada de hidratos con una relación de saturación de hidrato que varía entre 0 y 1. El diámetro de los núcleos está entre 0,984 – 3,937 pulgadas, y la longitud entre 3,937 – 7,874 pulgadas.

Durante la preparación de las muestras para las pruebas, son determinadas: la composición de los granos, porosidad, porcentaje de humedad, saturación del hidrato, contenido de hielo, y composición en volumen y peso de las fases. Las muestras son almacenadas a ciertas condiciones de P-T de 48 – 72 horas antes de las pruebas.

Para poder correlacionar o comparar los resultados de las pruebas, utilizaron muestras idénticas unas saturadas con hidratos y otras con hielo. La deformación y los esfuerzos en las muestras dependen de la magnitud, tasa y el tiempo de exposición a la fuerza aplicada.

La deformación  $e$  en un tiempo  $t$  es determinada como:

$$e(t) = \frac{\Delta L(t)}{L_i} \quad \text{Ec.(4.3)}$$

Donde:

$L_i$  es la longitud inicial de la muestra;

Y  $\Delta L$  es el cambio de longitud de la muestra bajo presión con respecto al tiempo.

Determinaron que a bajas tasas de deformación los esfuerzos de las muestras saturadas con hidratos fueron menores que para las muestras llenas con hielo. Para altas tasas de deformación los esfuerzos fueron prácticamente los mismos.

#### 4.3.3. Propiedades Eléctricas de los Hidratos.

Es importante conocer las propiedades eléctricas de los hidratos de gas durante la interpretación de los resultados de los registros eléctricos en pozos los cuales penetran la roca saturada con hidratos; durante los procesos de control de la formación y descomposición de los hidratos por medio de la aplicación de campos eléctricos con diferentes fuerzas y frecuencias.

Durante los experimentos que estudiaban las condiciones de formación de los hidratos en forma natural y acumulaciones en núcleos reales, se notó (Makogon, 1974) que el proceso de formación de los hidratos estaba acompañado por un incremento en la forma de la resistencia eléctrica en las muestras.

La Figura 4.5<sup>18</sup> presenta un nomograma para la resistencia eléctrica del hidrato y de núcleos saturados con hidratos. Puede verse de la figura que los valores de la resistencia están en diferentes órdenes de magnitud (Tzirita, 1991).



Figura 4.5. Rango de resistencia eléctrica de los hidratos, arena y lutita.

Es prematuro hacer conclusiones generalizadas acerca de la resistencia eléctrica de los hidratos de gas y emitir recomendaciones prácticas sobre la determinación del contenido de hidratos en los estratos durante las operaciones de registros eléctricos en pozos. Aún continúa el estudio de las propiedades eléctricas de los hidratos de gas.

#### **4.4. Mecanismo de Formación y Tipos de Cristalización de los Hidratos de Gas.**

Los conocimientos sobre los procesos de formación de los hidratos de gas y de sus propiedades están basados en los resultados obtenidos de estudios experimentales. Varias de las relaciones fueron descritas analíticamente las cuales se basaron comúnmente en los informes conocidos y en coeficientes empíricos. El nivel actual de conocimiento sobre las estructuras y las energías de las uniones intermoleculares en los complejos sistemas de múltiples componentes no es suficiente para permitir el desarrollo de una teoría que explique exactamente el proceso de formación del cristal de hidrato y permita predecir las propiedades de los mismos.

Los hidratos de gas pueden formarse en cualquier lugar donde un gas, agua y las apropiadas condiciones de presión y temperatura existan: en el espacio, en las atmósferas de los planetas, en el interior de los planetas y en los sistemas de producción, transporte y procesamiento del gas. Los hidratos de gas se forman cuando la temperatura del fluido cae por debajo de la temperatura de equilibrio como resultado de grandes reducciones en la presión, o durante el bombeo de agua teniendo una temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio del hidrato dentro de un pozo en la zona de gas.

Para determinar la localización de la formación de los hidratos, se debe conocer la composición del gas, la composición de vapor en la fase gaseosa antes y después de la formación del hidrato, las condiciones de presión y temperatura de equilibrio de la formación de los hidratos y los efectos de los cambios de presión y temperatura, así como la concentración de sales en el agua. Durante la caída de la temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio, los hidratos se formarán y comenzarán su acumulación, por ejemplo, en un gasoducto se pueden formar en serie varios tapones de hidratos. La intensidad de la acumulación de los hidratos está determinada por muchos factores, siendo

los más importantes el estado del agua, el grado de subenfriamiento y turbulencia del flujo, la tasa de formación de la interfaz agua-gas , y otros.

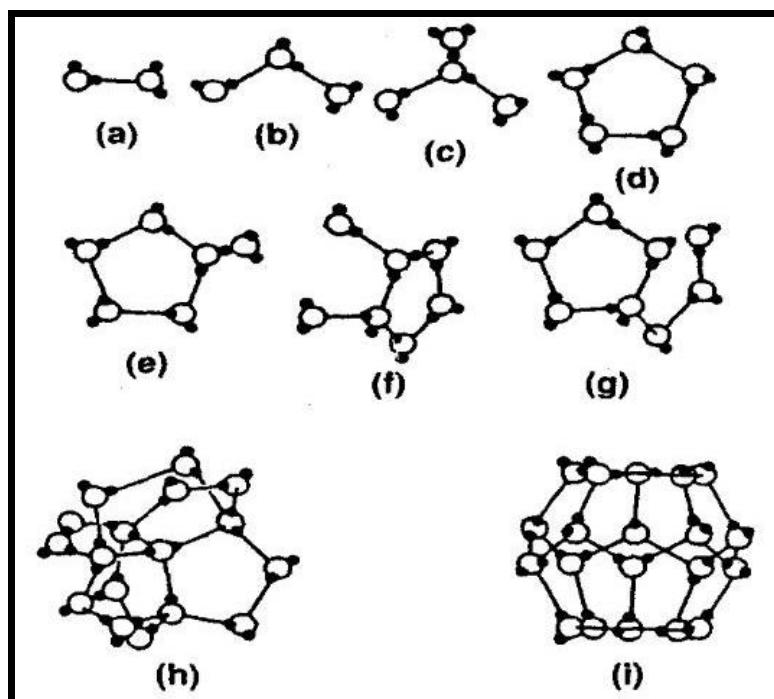
El proceso de formación de los hidratos de gas, así como cualquier proceso de cristalización, consiste en varias etapas –desde el nacimiento de la cristalización del núcleo hasta el crecimiento de los cristales a un tamaño crítico-. Los cristales pueden ser masivos y en forma de láminas. La cristalización de los núcleos de hidrato usualmente ocurre en la interfaz gas-agua. El crecimiento de los cristales de hidrato puede ocurrir en presencia de la cristalización del núcleo en la interfaz gas-agua (superficie de la capa de hidrato), y en el volumen de gas o en el volumen de agua. El crecimiento de la superficie de contacto del hidrato está caracterizado por una tasa relativamente alta cuya magnitud es determinada por los parámetros cinéticos y la intensidad de la eliminación del calor liberado durante la cristalización.

El flujo de las moléculas de gas y agua a través de la capa de un hidrato que se está formando es también un factor determinante, dependiendo del estado de la fase del medio donde ocurre el crecimiento del cristal de hidrato –en la interfaz gas-agua, en el volumen de gas, o en el volumen de agua–. La tasa de formación de un hidrato es más alta en la interfaz gas-agua, donde las moléculas de gas y agua están disponibles en exceso sobre la superficie de formación.

El proceso de cristalización de los núcleos puede ocurrir sólo a saturación de gas con el vapor de agua, o saturación de agua con gas. Dos casos entonces son posibles: el agua está en una fase, en estado vapor, y el agua está en dos fases, en estado líquido-vapor y en hielo-vapor. El proceso de crecimiento del hidrato sobre los núcleos formados puede ocurrir en ambos casos, a una saturación de vapor de agua y a una saturación incompleta cuando la presión parcial del vapor de agua es más alta en la fase vapor que la presión parcial sobre el hidrato.

La interfaz gas-agua durante el período previo a la cristalización es una superficie estructural de grupos formados por burbujas. Dependiendo de las características termodinámicas de la interfaz gas-agua, los grupos de moléculas de agua están en un estado metaestable (Figura 4.6 <sup>18</sup>). Las moléculas de gas adsorbidas están localizadas entre los

grupos separados de agua. La relación molar gas-agua máxima está localizada en la interfaz gas-agua y la superficie de la capa está saturada con las moléculas de gas. A su vez, el medio gaseoso inmediatamente en contacto con el agua está sobresaturado con las moléculas de agua que dejan el volumen de líquido debido a su energía cinética y regresan a él debido a que su energía no es lo suficientemente alta para permanecer en el gas.



**Figura 4.6. Diferentes formas de agregados de moléculas de agua.**

Así, en la interfaz gas-agua se localiza una capa de transición, donde ambos, agua y gas existen en un estado sobresaturado. Durante la creación de las condiciones termodinámicas apropiadas, esta capa está donde se forma el núcleo de cristal, y la orientación de las moléculas de gas y agua es fijada en su estado cristalino. Como la diferencia entre los potenciales químicos del agua y del gas se incrementan, el proceso de formación del hidrato ocurre como consecuencia de la adsorción simultánea de las moléculas de gas y agua (Los cristales de las capas continúan creciendo). El proceso de formación de una capa de hidrato en la interfaz gas-agua continúa hasta cubrir completamente la superficie del agua.

La formación del núcleo de cristal ocurre en las siguientes interfaces:

- Agua líquida-gas, agua líquida-gas líquido, o hielo-gas
- En la superficie de una capa de agua y en las gotas condensadas en el volumen de gas
- En la superficie de las burbujas de gas en el volumen de agua
- En la superficie de las gotas de gas líquido dispersas saturadas con vapor de agua en el volumen de gas
- En la interfaz agua-metal donde las moléculas de gas están disueltas en agua adsorbida

Una formación intensa de núcleo de cristal en la interfaz metal-agua (sin la presencia visual de burbujas de gas libres) tiene lugar durante la formación del hidrato de gas desde el agua que proviene del hielo fundido en presencia de gas líquido. Las moléculas de gas adsorbidas gradualmente se hacen más densas y forman una superficie estructural junto con las moléculas de agua en la cual ocurre el crecimiento de los cristales de hidrato.

Cuando un hidrato se forma del gas líquido a la presión de saturación, normalmente la temperatura en la celda tiene que ser reducida por debajo de la temperatura de congelación en condiciones estáticas para comenzar la formación de los núcleos. La congelación del agua saturada con gas está acompañada por la emanación de gas disuelto y su adsorción en las paredes de la celda. (La solubilidad del gas en el hielo es mucho más baja que en el agua líquida). Durante la siguiente fusión de hielo a la presión por encima del equilibrio del hidrato (por medio del calentamiento externo de la celda) una película de hidrato se forma en las paredes de la celda a partir de las moléculas de gas y de agua adsorbidas. Los túneles moleculares, a través de los cuales las moléculas de gas fluyen hacia los hidratos con cristales del tipo láminas que crecen en el volumen de agua, se forman en la interfaz formada por las paredes de la celda y el hidrato. Durante este proceso se desarrolla una presión de cristalización relativamente alta.

La tasa de formación del núcleo de hidrato es determinada por la magnitud de la presión externa y el grado de subenfriamiento. Con el aumento de la presión la tasa de formación del núcleo de hidrato también aumenta. Con el incremento en el grado de subenfriamiento la formación de núcleos aumenta exageradamente, y después de alcanzar un cierto valor a una presión específica, disminuye ligeramente.

La dependencia de la tasa de formación del núcleo de hidrato de metano en la interfaz gas-agua con respecto a la presión  $P$  y grado de subenfriamiento  $\Delta T$  pueden ser descritas por la ecuación (Makogon<sup>18</sup>):

$$J = a \times e^{-b\Delta T / 20 \times \sqrt{P}} \times \sqrt{\Delta T} \quad \text{Ec.(4.4)}$$

Donde  $J$  es la tasa de formación del núcleo de hidrato de metano,  $a$  y  $b$  son los coeficientes cuyos valores dependen de la presión (ver Tabla 4.5<sup>18</sup>).

Después que el núcleo de hidrato emerge, los hidratos se esparcen y cubren completamente la superficie de contacto gas-agua. La tasa de formación de la capa completa de hidrato en la interfaz gas-agua depende de muchos factores, de los cuales los más importantes son la composición y el estado de fase del gas, el grado de subenfriamiento, el estado estructural del agua, la presión y temperatura del proceso.

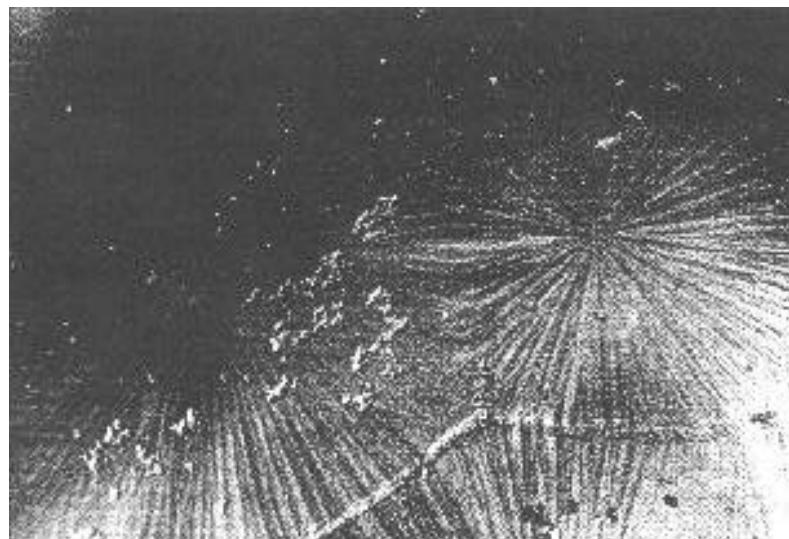
**Tabla 4.5. Coeficientes  $a$  y  $b$  que dependen de la presión.**

<b>P, Lpca</b>	<b>725,2</b>	<b>870,2</b>	<b>1015,3</b>	<b>1160,3</b>	<b>1305,3</b>	<b>1450,4</b>
<b><i>a</i></b>	0,705	0,838	3,09	12,99	27,28	37,75
<b><i>b</i></b>	1,65	3,55	5,68	8,18	12,65	51,39

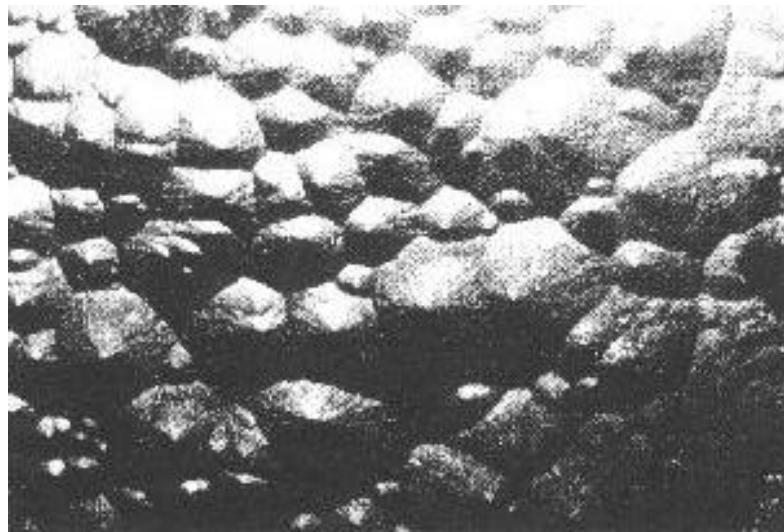
Según estudios por medio del láser sobre la formación de núcleos de hidrato (Nerheim, 1992), los tamaños críticos de los núcleos están entre 5 y 30 nm. Sin embargo, los cristales de este tamaño son metaestables y fácilmente se aglomeran para hacerse más grandes con tamaños que van de 100 a 2000 nm los cuales son estables y por lo tanto su crecimiento seguirá desarrollándose.

Bajo condiciones de sobresaturación el proceso de formación de núcleos de cristal gana más actividad cerca de la superficie en la capa de agua la cual está sobresaturada con gas durante la disminución de la presión, cuando un gran número de micro-burbujas emergen y las cuales tienen una presión interna significativamente más grande que la presión externa. Incluso con una pequeña cantidad de subenfriamiento los microcristales se forman activamente y crecen en la región cerca de la superficie.

El hidrato crece alrededor de los núcleos de cristal como capas esféricas cubriendo la interfaz gas-agua. Las Figuras 4.7 y 4.8 <sup>18</sup> muestran dos fotografías de cristales de hidrato de metano obtenidas en la interfaz gas-agua a diferentes presiones y grados de subenfriamiento.



**Figura 4.7. Hidrato de metano formado sobre la superficie gas-agua.**



**Figura 4.8. Hidrato de metano formado sobre la superficie gas-agua.**

La tasa radial de la formación de una capa de hidrato en una interfaz libre es bastante alta, alcanzando cientos de micrones por segundo. Se mantiene constante para las condiciones termodinámicas dadas. Con el aumento de la presión, con la disminución del volumen específico del gas y con el subenfriamiento incrementado, aumenta la tasa de formación de la capa superficial.

La dependencia de la tasa de crecimiento radial de la capa superficial del hidrato de metano con respecto a la presión puede determinarse de:

$$V_r = a \times e^{b\Delta T / 10P} \quad \text{Ec.(4.5)}$$

El espesor de la capa de hidrato formado en la interfaz gas-agua para el metano, depende de la presión y el grado de subenfriamiento, los rangos están entre 0,5 y 200  $\mu\text{m}$ .

Después de la formación de una capa de hidrato en toda la interfaz gas-agua, el proceso de formación del hidrato va de un tipo de capa superficial a un tipo de volumen difuso cuando el formador de hidrato se difunde a través de la capa de hidrato formado. Durante el primer período, la tasa de crecimiento del volumen difuso es bastante alta debido a que la capa de hidrato que separa a los formadores es relativamente delgada. Por otra parte, el influjo de un formador de hidrato desde la capa de transición sobresaturada toma lugar durante el período inicial.

Cuando el agua líquida está ausente pero el vapor saturado de agua está presente, el mecanismo de formación del hidrato tiene un carácter algo distinto. Las moléculas de agua en el vapor durante la etapa de precondensado forman grupos (ver Figura 4.6) compuestos de cadenas y jaulas parecidas a las estructuras que forma el hielo. Con las condiciones termodinámicas apropiadas, estos grupos entran en las uniones con moléculas de gas y entre sí, formando así la base de los núcleos de cristal, alrededor de los cuales los núcleos de cristal se forman y el cristal de hidrato crece.

A ciertas condiciones termodinámicas, el crecimiento del hidrato se forma en el volumen de agua en la interfaz agua-metal. La formación inicial del hidrato puede ocurrir en ambos casos: en un volumen grande de agua y en la superficie de una capa condensada o gota.

Los cristales en láminas normalmente crecen cuando los núcleos de hidrato están presentes en un volumen de agua. Los cristales en forma de láminas son empujados desde la base cuando los materiales fuentes (en nuestro caso las moléculas de agua y gas) llegan a la misma posición geométrica, a la base de un cristal. El cristal que crece es empujado desde su base. La forma de los cristales en láminas, independientemente de la composición del gas, pueden ser rectos, con suave curvatura, o espirales, o más a menudo colonias enteras de cristales con forma de fibras.

La tasa de crecimiento axial de hidratos en láminas, ambos en las fases gaseosa y líquida para gases de diferentes composiciones, está en un rango entre 0,05 y 1  $\mu\text{m}/\text{segundo}$  durante el período de incubación del cristal. En el medio gaseoso la tasa de formación de los cristales en láminas es a veces más grande por varios órdenes de magnitud que la tasa de formación de los cristales en un volumen de agua.

Después que se forma el núcleo sobre la superficie gas-agua, una capa de hidrato crece alrededor del núcleo y encierra la superficie libre (Ver Figuras 4.9 y 4.10 <sup>18</sup>). Esta superficie de hidrato permite la formación de los cristales masivos.

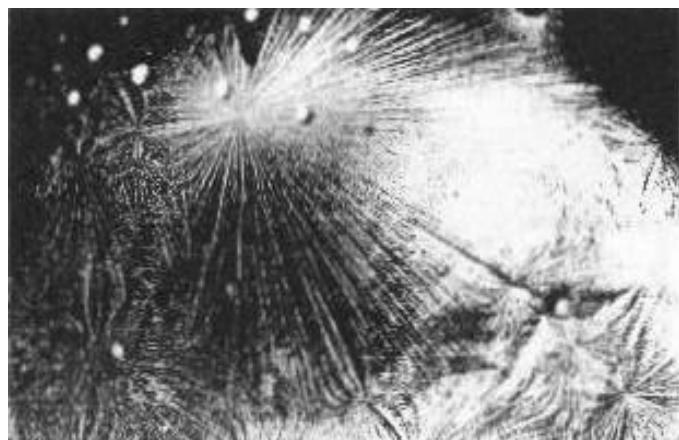
Los hidratos de cristales masivos están caracterizados por una gran variedad de formas que dependen de la composición del gas y el agua, la presión y temperatura, etc.

(ver Figuras 4.11 – 4.15 <sup>18</sup>). Los hidratos masivos pueden comenzar a formarse sobre el acero de la celda desde una capa condensada de vapor de agua (ver Figura 4.13 y 4.14 <sup>18</sup>). La Figura 4.14 muestra una fotografía de hidrato de metano formado sobre la superficie de una gota de agua. La Figura 4.15 muestra el crecimiento de un hidrato de etano masivo.

Los cristales masivos crecen mayormente en la fase gaseosa debido a los diferentes tamaños moleculares del gas y del agua, y a los diferentes coeficientes de difusión para una capa de hidrato formado previamente en la interfaz gas-agua.



**Figura 4.9. Fotografía del crecimiento de una capa de Hidrato de Metano sobre la superficie del agua ( $P = 608$  Lpca;  $T = 39$  °F).**



**Figura 4.10. Capa de Hidrato de Metano ( $P = 811$  Lpca;  $T = 42$  °F).**

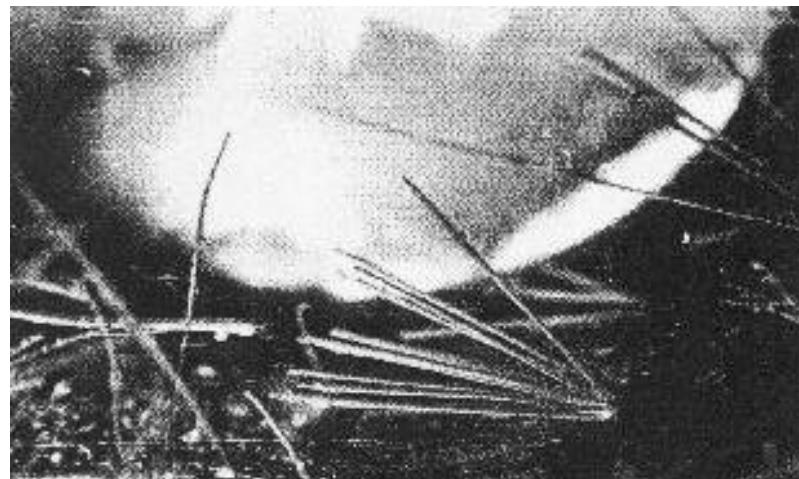


Figura 4.11. Cristales masivos de Hidratos de Metano ( $P = 1095$  Lpca;  $T = 50,3$  °F).

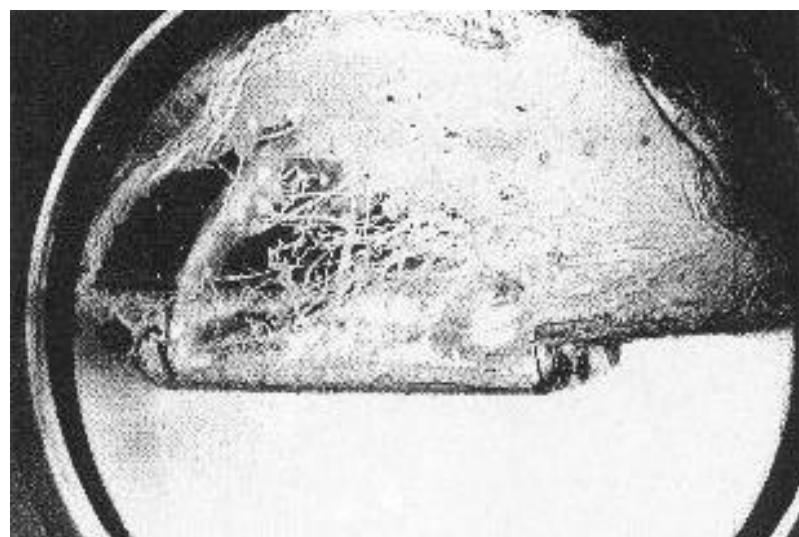


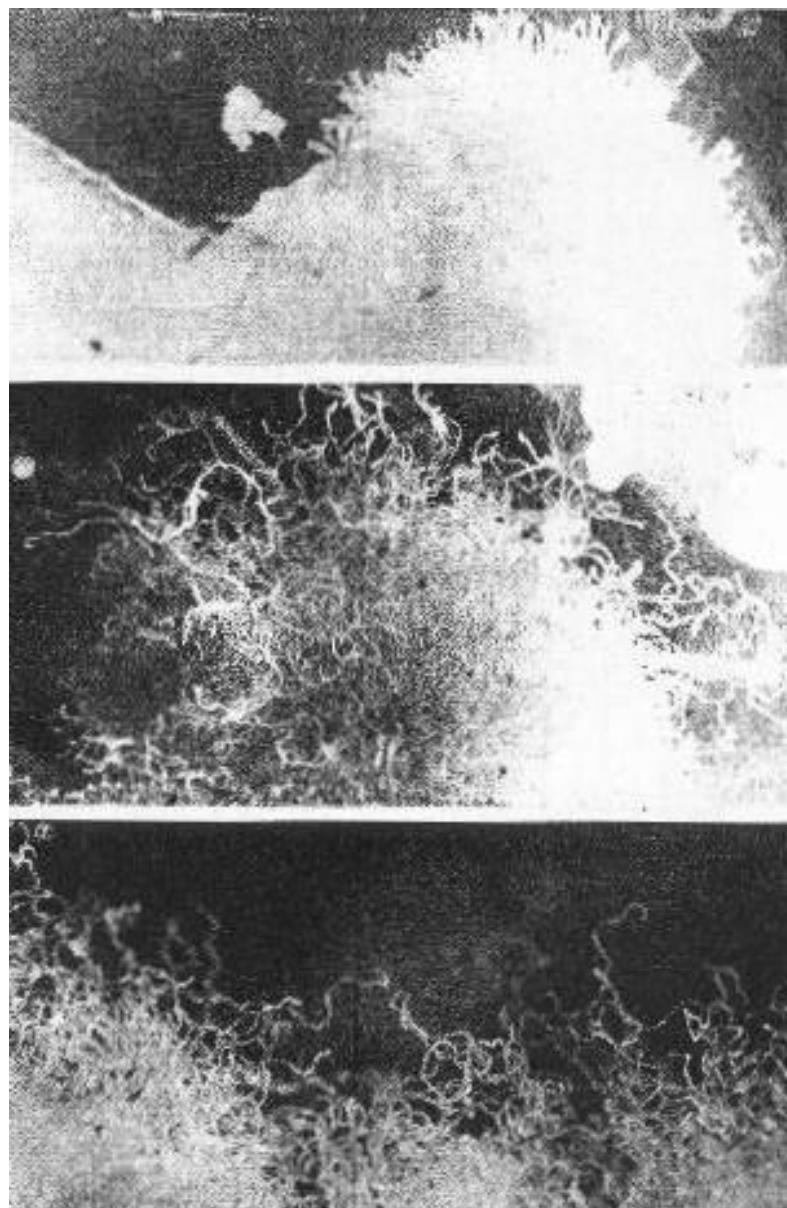
Figura 4.12. Cristal masivo de Hidrato de Metano creciendo sobre una capa de Hidrato en un volumen de gas ( $P = 802$  Lpca;  $T = 35,3$  °F).



**Figura 4.13.** Hidrato masivo de Metano en un volumen de gas ( $P = 870$  Lpca;  $T = 36,2$  °F).



**Figura 4.14.** Hidrato masivo de Metano creciendo sobre la superficie de una gota de agua ( $P = 1381$  Lpca;  $T = 42$  °F).

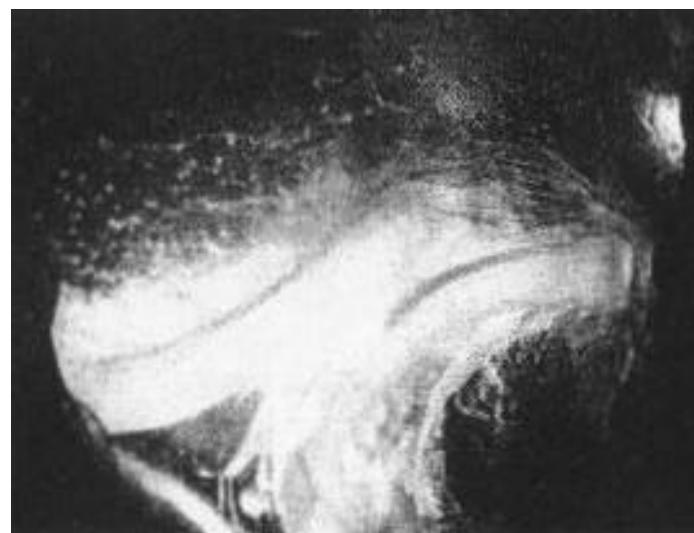


**Figura 4.15. Etapas de crecimiento de un Hidrato de Etano masivo ( $P = 203$  Lpca;  $T = 42$  °F).**

Las colonias laminadas de cristales con apariencia de fibras crecen en volúmenes tanto de gas como de agua y tienen una alta estabilidad y presión de cristalización. La tasa lineal de crecimiento de los cristales en forma de láminas es de tres a cuatro veces menor que los hidratos masivos sobre una superficie libre gas-agua. Ver Figuras 4.16 – 4.21 <sup>18</sup>.



**Figura 4.16.** Hidrato de Metano con cristales tipo lámina, creciendo en un volumen de gas ( $P = 1255$  Lpca;  $T = 39$  °F).

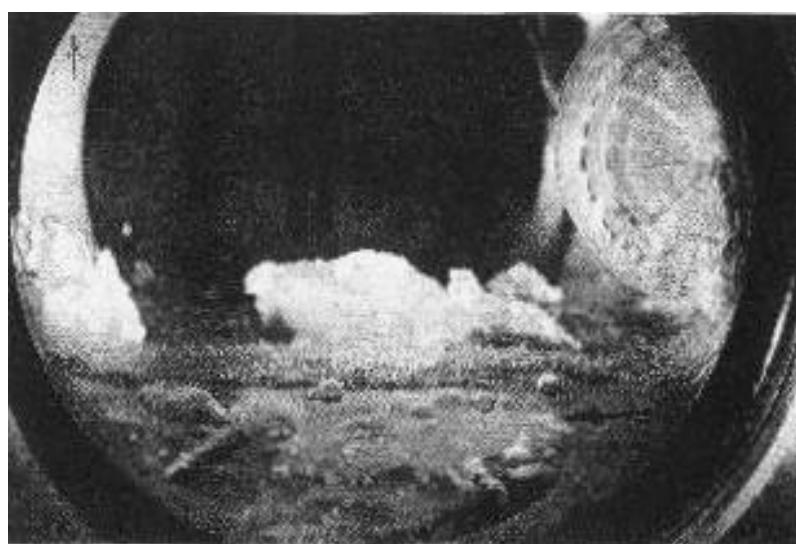


**Figura 4.17.** Hidrato de Metano con cristales tipo lámina ( $P = 1262$  Lpca;  $T = 35,5$  °F).

La Figura 4.18 muestra como una tubería puede ser tapada por los hidratos.

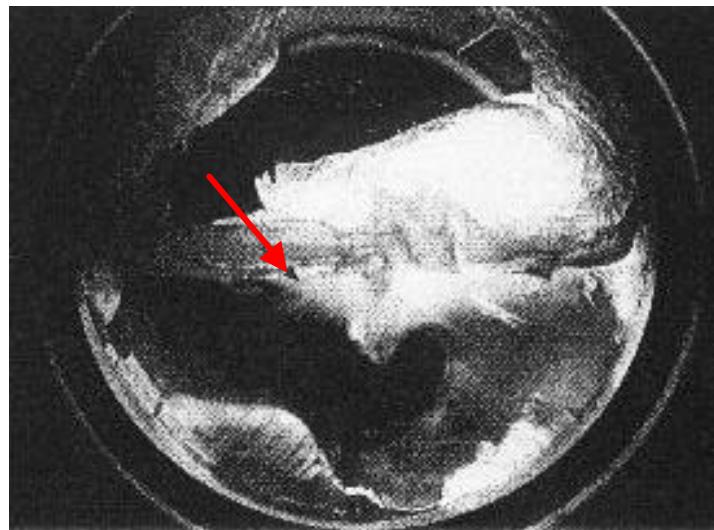


**Figura 4.18. Dos colonias de hidratos de Metano con cristales en láminas ( $P = 1141$  Lpca;  $T = 41,5^{\circ}\text{F}$ ).**

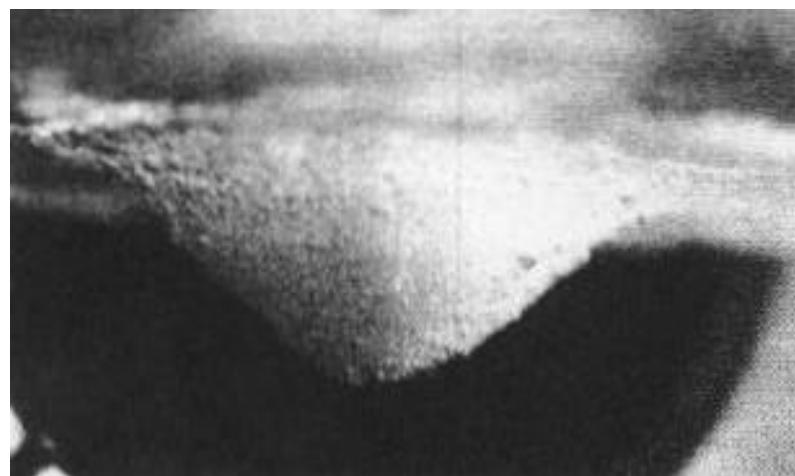


**Figura 4.19. Hidratos de Metano del tipo masivo, lámina y tipo gel ( $P = 1227$  Lpca;  $T = -453,6^{\circ}\text{F}$ ).**

La Figura 4.20 muestra los tipos de cristal de hidrato de metano creciendo en el volumen de gas y agua (el cristal con apariencia de gel está en el agua).



**Figura 4.20.** Hidrato de Metano tipo lámina creciendo en un volumen de gas y agua y cristales parecidos al gel (marcados con una flecha) creciendo en un volumen de agua ( $P = 1220$  Lpca;  $T = 37$  °F).



**Figura 4.21.** Acumulación tipo Cono de hidratos sobre las burbujas de gas en un volumen de agua ( $P = 1399$  Lpca;  $T = 48,1$  °F).

**4.5. Formación de los Hidratos de Gas.**

La formación de los hidratos de gas puede ser dividida en dos categorías:

1. Formación de hidratos debido a la disminución de la temperatura, o incremento de la presión, sin expansión súbita (o compresión), tal como ocurre en líneas superficiales
2. Formación de hidratos debido a una expansión súbita, tal como ocurre en estranguladores y en reguladores de presión

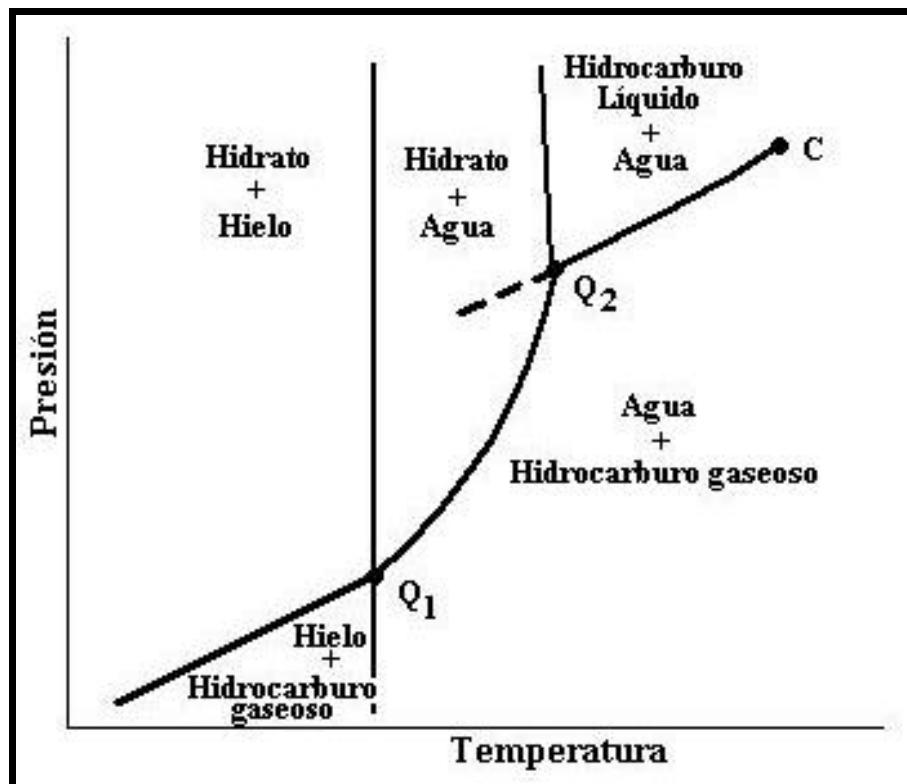
**4.5.1 Formación de los Hidratos debido a la disminución de la Temperatura, o Incremento de la Presión, sin Expansión Súbita.**

Una porción del diagrama de fase para una mezcla de agua y un hidrocarburo liviano se da en la Figura 4.22 <sup>8</sup>. La curva Q<sub>2</sub>C separa la región en la cual el agua líquida y el gas de hidrocarburo existen de la región en la que el agua líquida y el hidrocarburo líquido existen. Ninguna de las fases es pura; todas contienen pequeñas cantidades de la otra sustancia según su mutua solubilidad.

La línea a rayas a la izquierda de punto Q<sub>2</sub> simplemente es una extensión de la línea de presión de vapor del hidrocarburo. El punto C es el punto triple en el cual las propiedades del hidrocarburo gaseoso y el hidrocarburo líquido se unen para formar una sola fase del hidrocarburo en equilibrio con el agua líquida.

La curva Q<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> separa el área en la cual el agua líquida y gas de hidrocarburo existen del área en la que el agua líquida y el hidrato existen. Esta curva representa las condiciones en la que el gas y el agua líquida se combinan para formar el hidrato de gas.

El punto Q<sub>2</sub> es un punto cuádruple. En Q<sub>2</sub>, cuatro fases están en equilibrio: el agua líquida, el hidrocarburo líquido, el hidrocarburo gaseoso y el hidrato. La línea casi-vertical que se extiende del punto Q<sub>2</sub> separa el área de agua líquida e hidrocarburo líquido del área de agua líquida e hidrato.

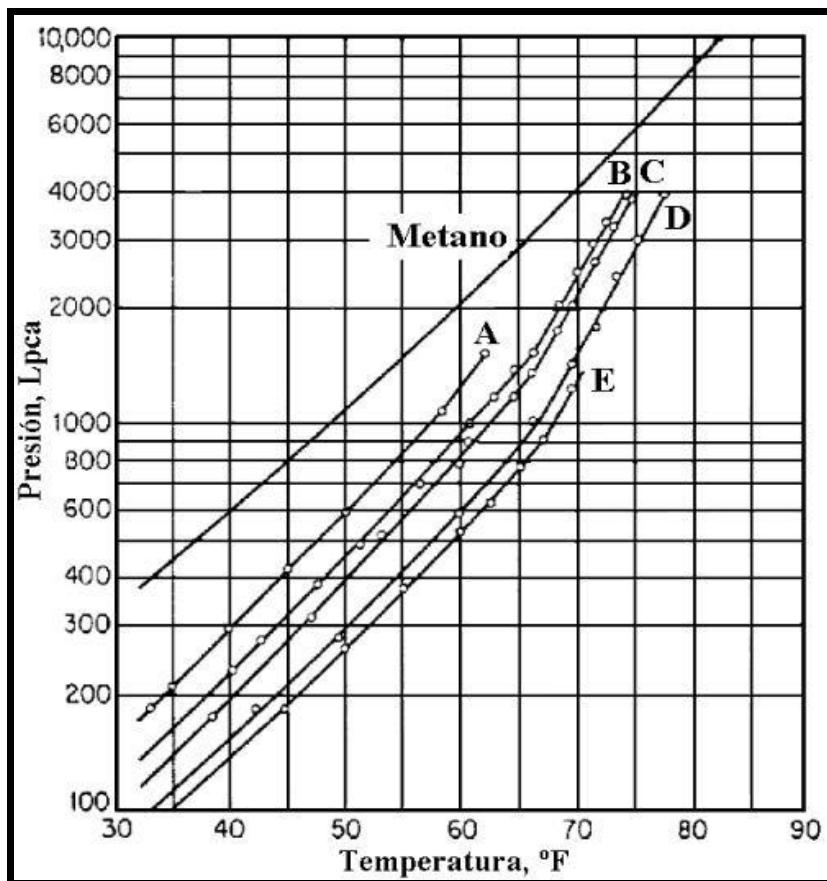


**Figura 4.22. Diagrama de Fase de la porción de hidrato de una mezcla típica de agua y un hidrocarburo liviano.**

Q<sub>1</sub>, el cual está a una temperatura de aproximadamente 32 °F, también es un punto cuádruple que representa al punto en el que el hielo, el hidrato, el agua líquida, y el hidrocarburo gaseoso existe en equilibrio. La línea vertical que se extiende del punto Q<sub>1</sub> separa el área para el hidrato y el agua líquida del área para el hielo y el hidrato.

La curva de mayor interés en este diagrama de fase es la línea Q<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>, que representa el equilibrio entre el gas de hidrocarburo, el agua líquida, y el hidrato.

La Figura 4.23 <sup>7</sup> muestra la curva de formación de los hidratos de gas para el metano junto con la curva de formación de los hidratos para los gases A, B, C, D y E. Las presiones en la cual ocurre la formación del hidrato son significativamente más bajas para los gases naturales que para el metano.

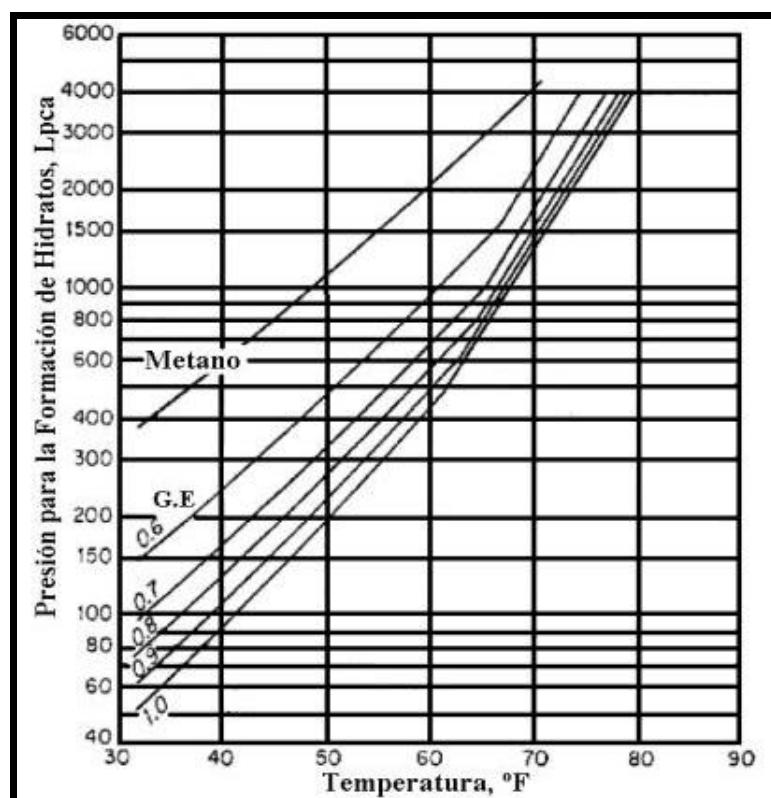


**Figura 4.23. Condiciones para la formación de hidratos para varios gases.**

La Figura 4.24<sup>7</sup>, fue desarrollada a partir de los datos de la Figura 4.23. La Figura 4.24 es una correlación de las condiciones de formación del hidrato para los gases naturales con varias gravedades específicas. Esta figura puede usarse para estimar las condiciones bajo las cuales los hidratos se formarán. Las condiciones de formación del hidrato resultantes deben usarse con cautela ya que hay una gran diferencia entre los datos publicados y la correlación mostrada en la Figura 4.24.

La diferencia en la presión de formación del hidrato entre los datos disponibles y la correlación de la Figura 4.24 está en un rango de aproximadamente 10% en las gravedades específicas más altas y tanto como 35% en las gravedades específicas más bajas. Dado un valor de presión, el error en la estimación de la temperatura de formación del hidrato podría ser de 5 °F o más.

La Figura 4.24 es para gases dulces. La presencia de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono traslada las curvas hacia la derecha. Esto produce un aumento en la temperatura de formación del hidrato para una presión dada o una disminución en la presión del hidrato para una temperatura dada.



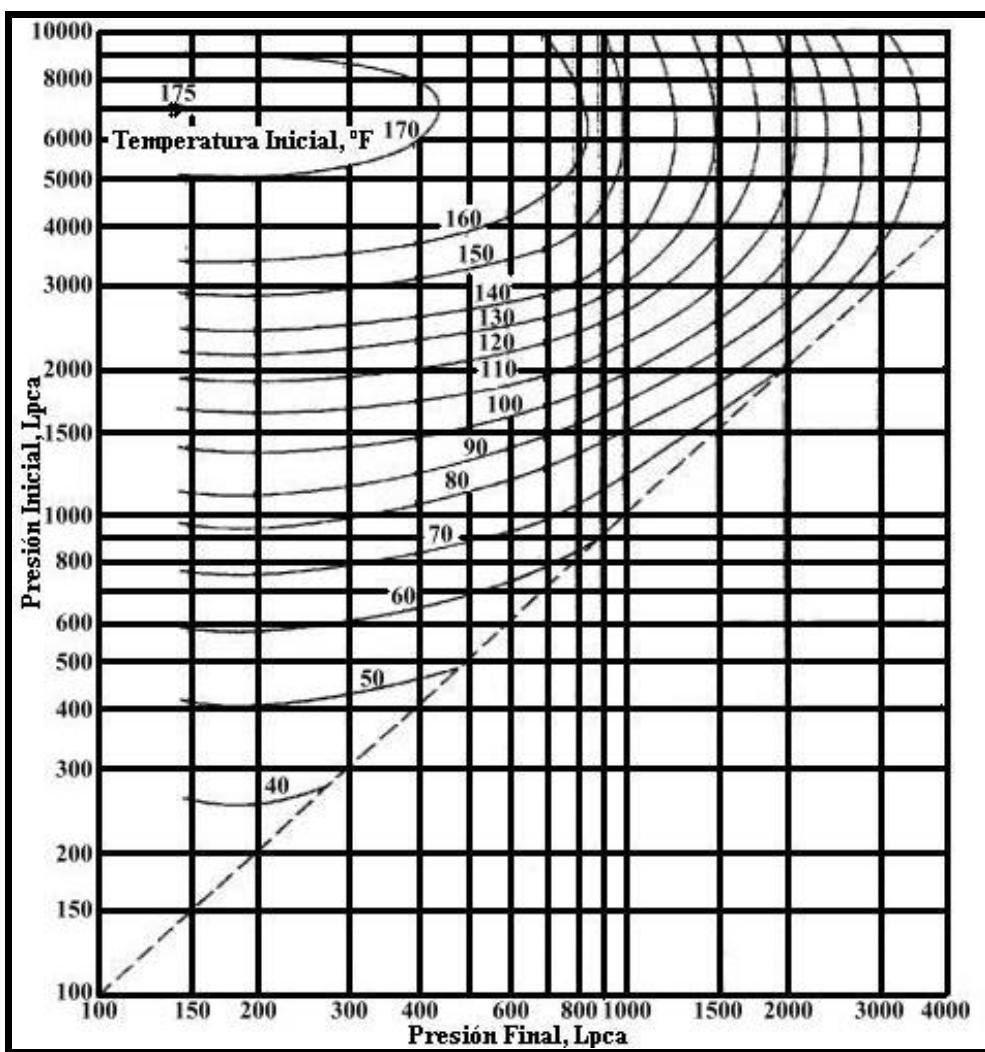
**Figura 4.24. Condiciones para la formación de los hidratos para los gases naturales con diferentes gravedades específicas.**

Por ejemplo, un gas natural con una gravedad específica de 0,7 es comprimido a 500 lpcas y enfriado a 50 °F. ¿Existe la posibilidad de que se formen hidratos bajo estas condiciones?

La respuesta es afirmativa, según la Figura 4.24 a una gravedad específica de 0,7 se forman hidratos a temperaturas por debajo de 56 °F a una presión de 500 lpcas con la consideración de que el agua líquida esté presente.

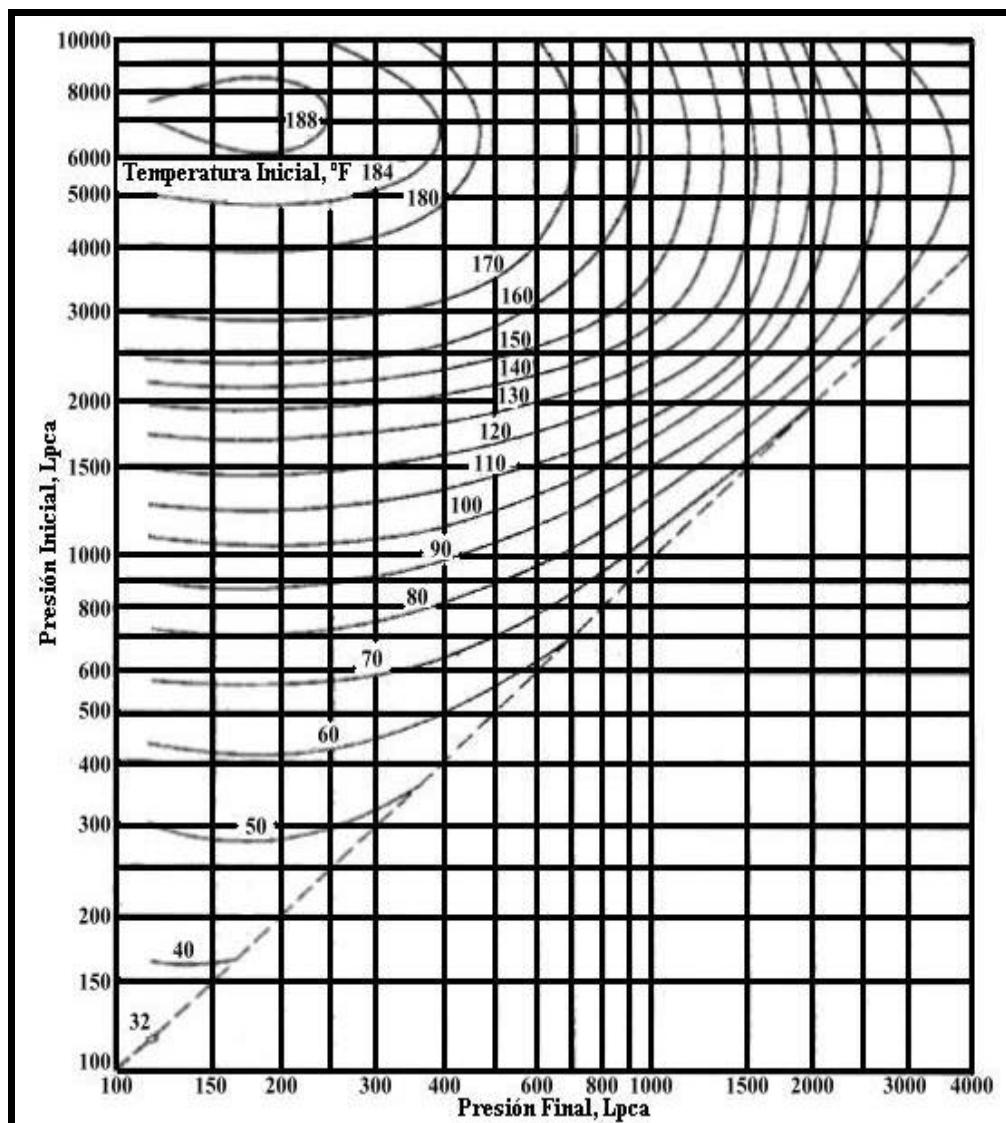
#### 4.5.2 Formación de los Hidratos de Gas causados por reducción de la presión.

Reduciendo la presión a condiciones normales de superficie, por medio de un estrangulador, causa una reducción en la temperatura del gas. Esta reducción de la temperatura podría causar la condensación del vapor de agua contenido en el gas. También podría llevar la mezcla de gas y agua líquida a las condiciones necesarias para provocar la formación de los hidratos. Katz y otros<sup>3</sup> investigadores han combinado las condiciones de formación de los hidratos calculadas y observadas (Figura 4.24) para los gases naturales con los datos termodinámicos de entalpía-entropía para obtener las Figuras 4.25 a la 4.27<sup>7</sup>.



**Figura 4.25. Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,6 sin que ocurra la formación de hidrato.**

Estas figuras pueden emplearse para predecir la reducción máxima de presión de los gases naturales sin que se produzca la formación del hidrato cuando el agua líquida está presente. Las gráficas también dan el cambio de temperatura después de la expansión.



**Figura 4.26. Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,7 sin que ocurra la formación de hidrato.**

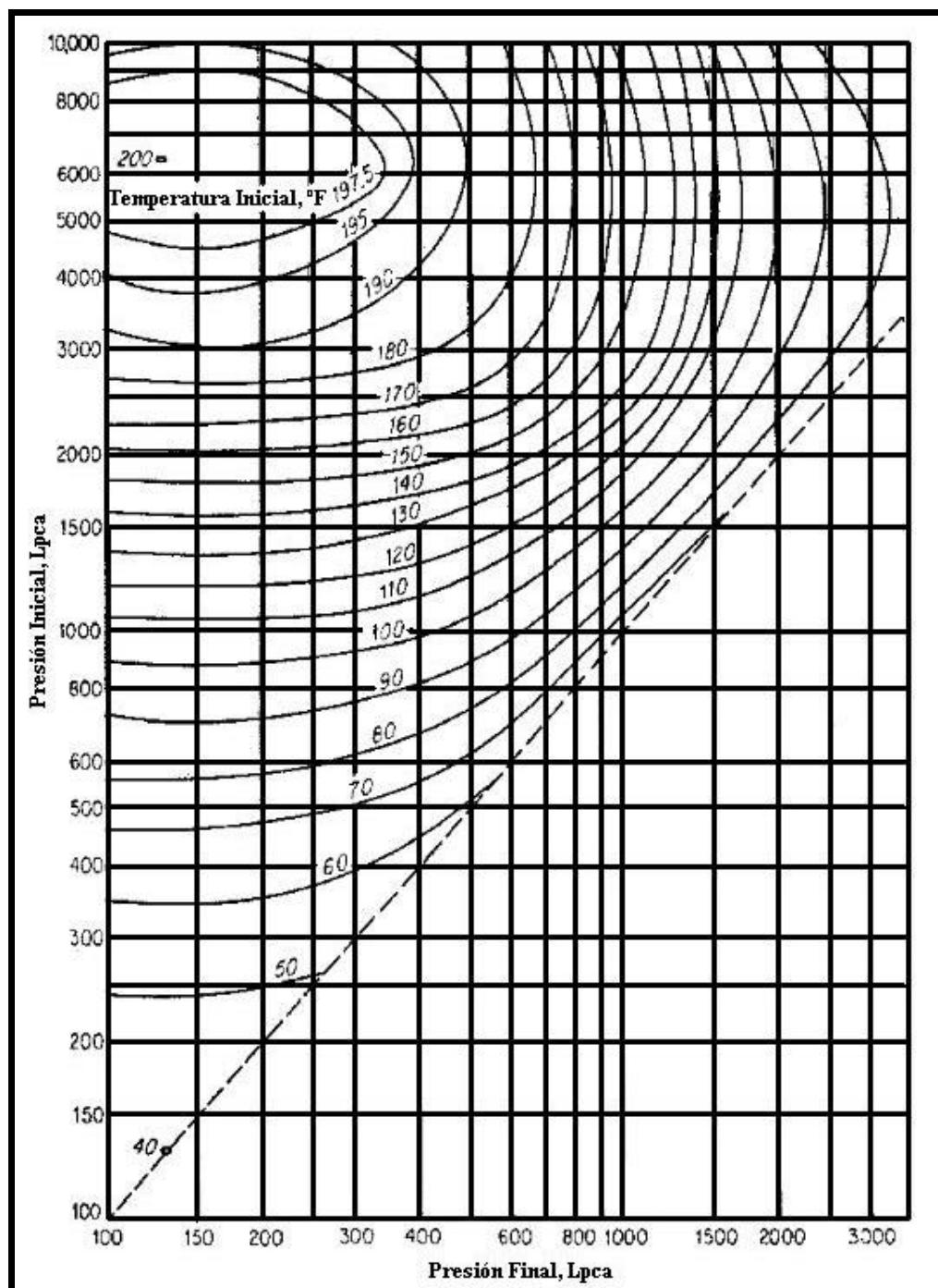


Figura 4.27. Reducción máxima de presión para un gas con gravedad específica de 0,8 sin que ocurra la formación de hidrato.

En las gráficas se entra con la presión inicial y la temperatura inicial con la intersección de estas dos se obtiene la presión más baja a la cual el gas puede expandirse sin causar la peligrosa formación de hidratos directamente de la abscisa debajo de esta intersección, es decir, se obtiene la presión final.

La intersección de la presión final con la línea a rayas, da la temperatura que se esperaría obtener después de la expansión a esa presión. La exactitud de estas gráficas está limitada por la exactitud de la Figura 4.24.

Ejemplo: La presión y temperatura de un gas natural de gravedad específica igual a 0,7 es de 3000 lpcas y 160 °F. A qué presión este gas puede expandirse sin causar la formación de hidratos y a qué temperatura el gas se enfriará como resultado de la expansión?

Entrando en la ordenada de la Figura 4.26 con una presión inicial de 3000 lpcas. Se mueve horizontalmente a la isoterma de 160 °F. Luego verticalmente a la abscisa, se obtiene una presión final de 580 lpcas que es la presión más baja en la cual se evita la formación del hidrato. La intersección de la presión final de 580 lpcas con la línea seccionada da como resultado aproximadamente 59 °F que sería la temperatura después de la expansión a 580 lpcas.

#### **4.6. Cálculo de las condiciones para la Formación de los Hidratos de Gas por medio del método de las constantes de equilibrio sólido-vapor.**

Por analogía con el equilibrio líquido-vapor, Wilcox, Carson y Katz postularon que las condiciones para la formación de los hidratos podrían calcularse de las constantes de equilibrio sólido-vapor determinadas empíricamente.

$$K_{v-s} = \frac{y}{x_s} \quad \text{Ec.(4.6)}$$

Donde:  $K_{v-s}$  = constante de equilibrio sólido-vapor.

$y$  = fracción molar del componente en la fase gas sobre una base de agua libre.

$x_s$  = fracción molar del componente en la fase hidrato (sólido) sobre una base de agua libre.

Carson y Katz presentaron las constantes de equilibrio para el metano, etano, propano e iso-butano. En investigaciones recientes, las constantes de equilibrio sólido-vapor han sido determinadas para mezclas ternarias de metano, dióxido de carbono y agua, y de metano, sulfuro de hidrógeno y agua. Estas constantes de equilibrio se presentan en las Figuras 4.28 a la 4.33<sup>7</sup>.

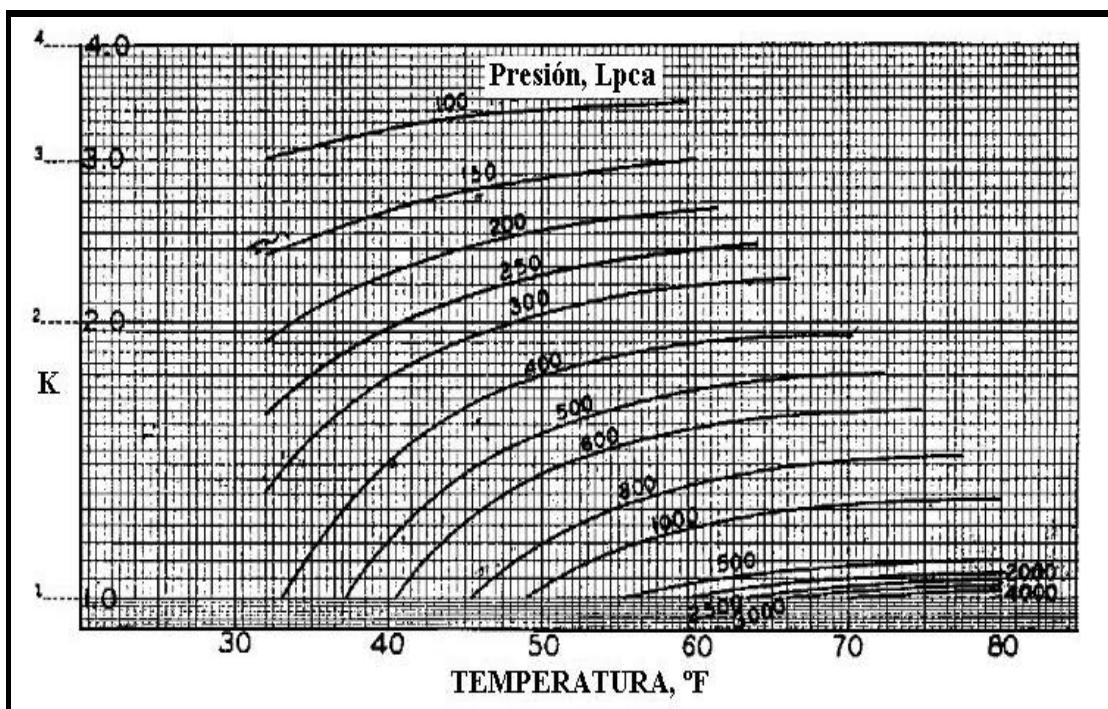


Figura 4.28. Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Metano.

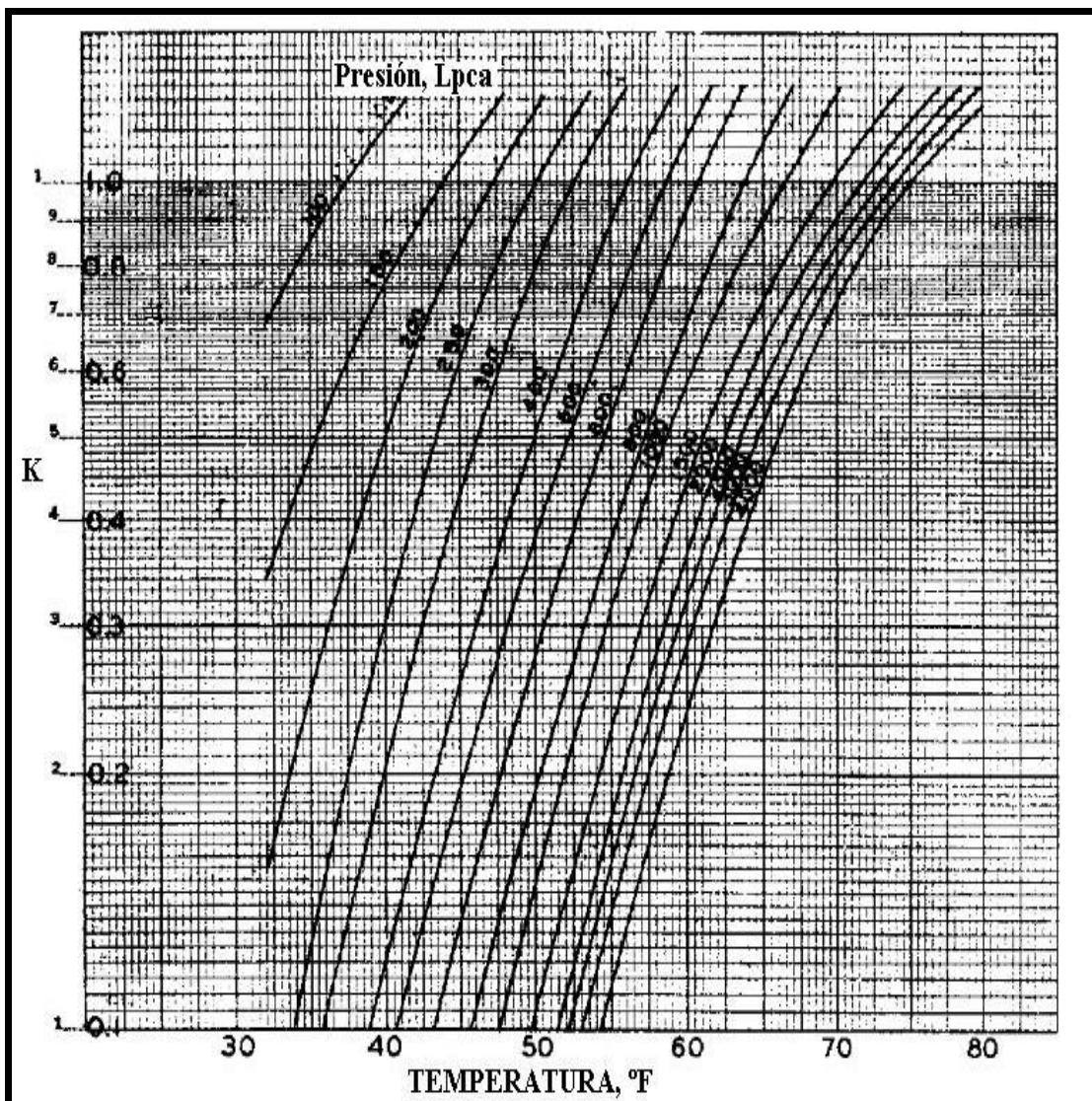


Figura 4.29. Constantes de equilibrio sólido -vapor para el Etano.

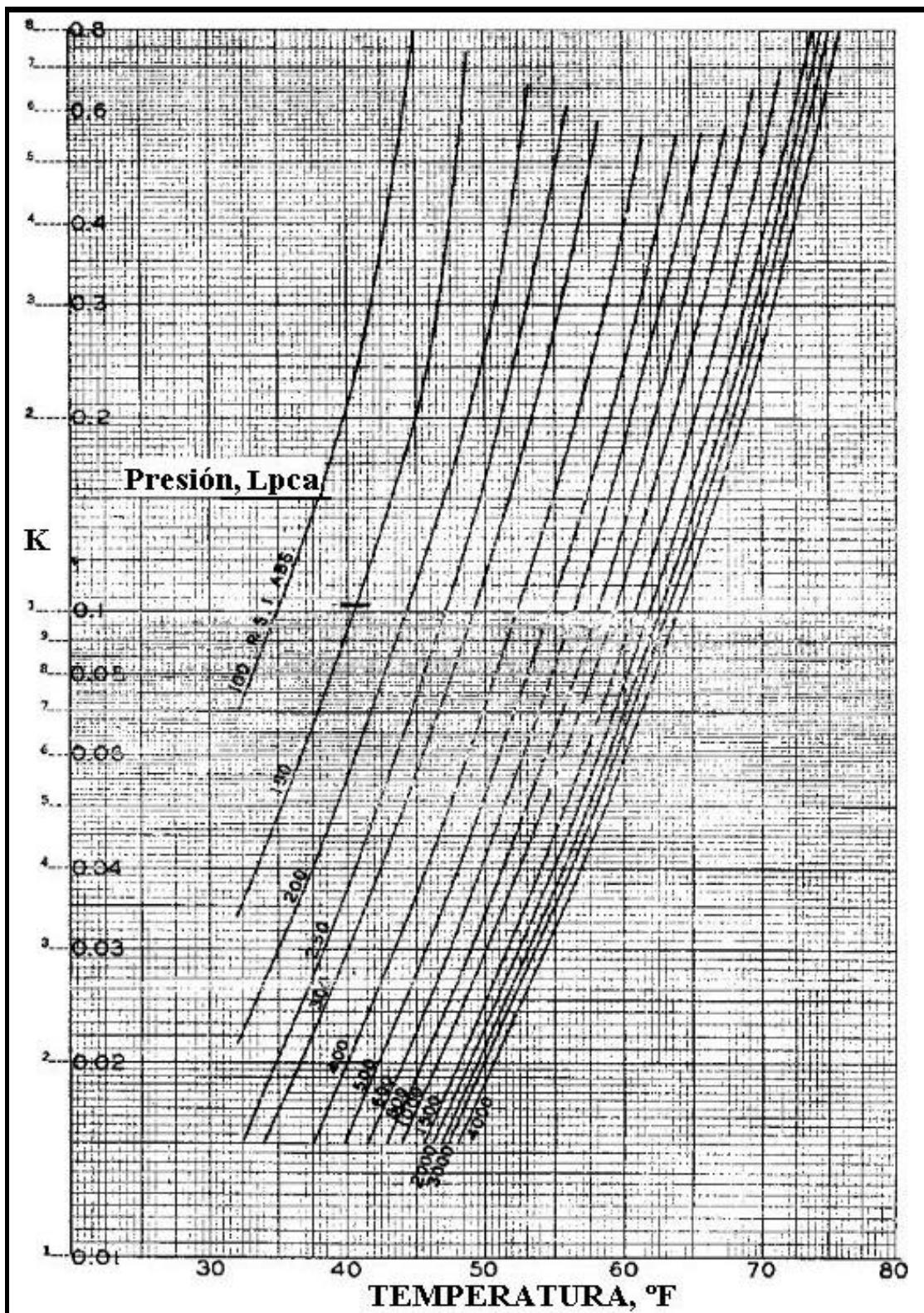


Figura 4.30. Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Propano.

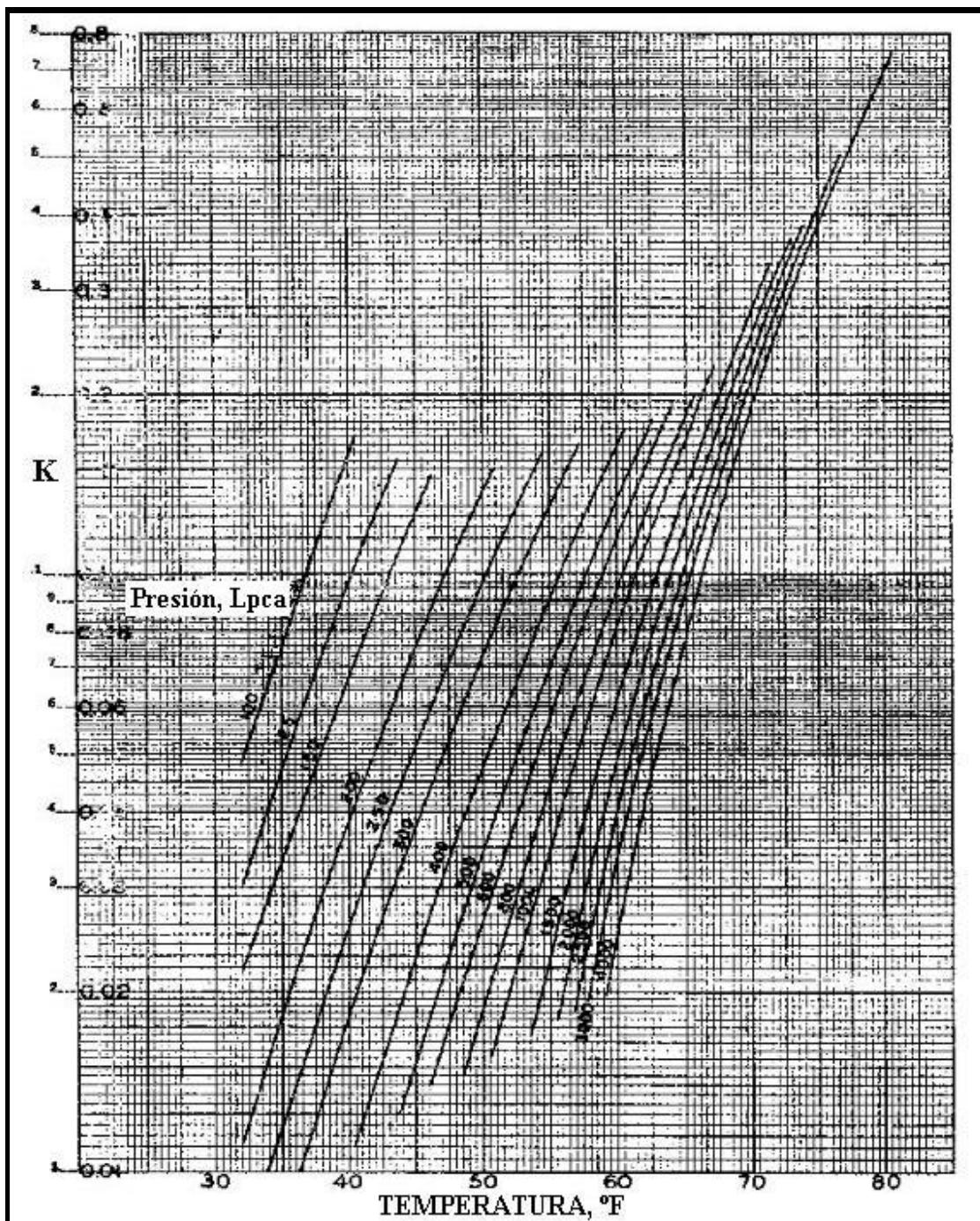


Figura 4.31. Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Iso-Butano.

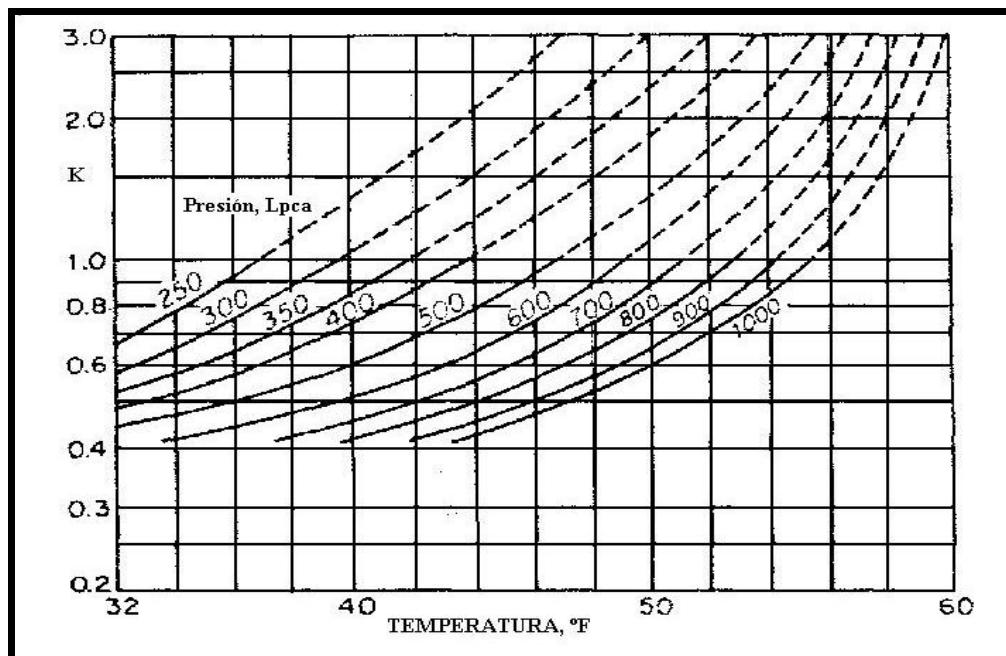


Figura 4.32. Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Dióxido de Carbono.

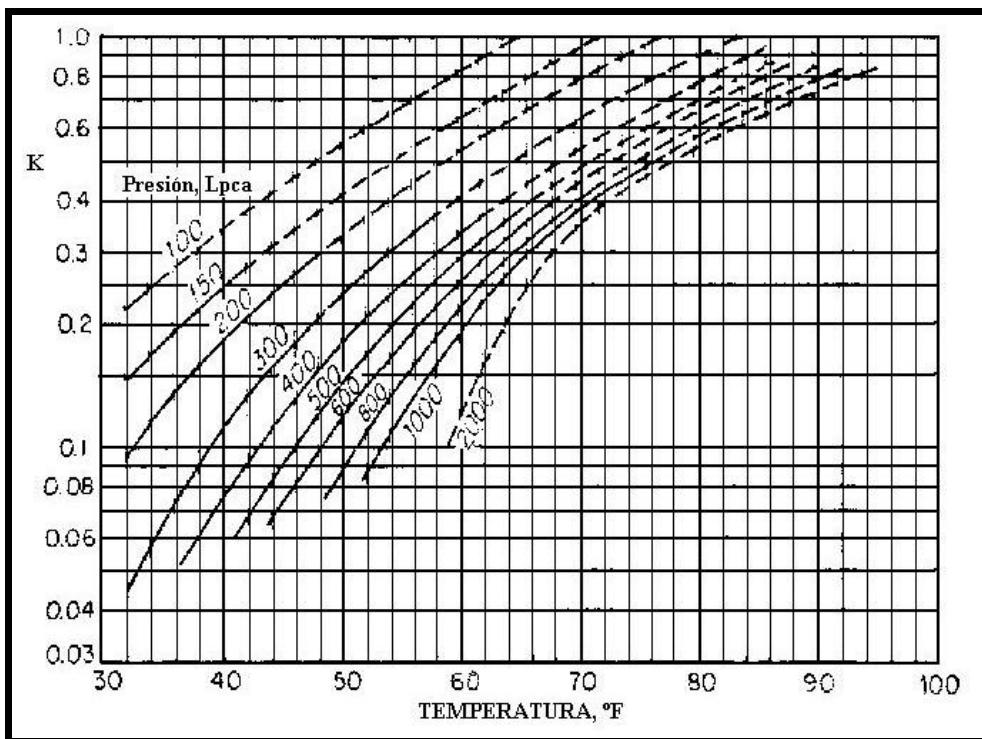


Figura 4.33. Constantes de equilibrio sólido-vapor para el Sulfuro de Hidrógeno.

Para el nitrógeno e hidrocarburos más pesados que el butano, las relaciones de equilibrio se toman como infinito, ya que ellos mezclados forman hidratos con dificultad. Se asumía que las constantes de equilibrio sólo eran funciones de la presión y de la temperatura, pero actualmente ellos pueden mostrar cierta variación dependiendo de la composición del hidrocarburo. Las condiciones para la formación inicial de los hidratos se obtienen satisfaciendo la siguiente relación:

$$\sum \frac{y}{K_{v-s}} = 1,0 \quad \text{Ec.(4.7)}$$

Esto es un procedimiento análogo al cálculo de la temperatura y presión del punto de rocío para mezclas gaseosas complejas.

#### 4.7. Prevención de la Formación de los Hidratos de Gas.

Fundamentalmente existen cuatro formas para prevenir la formación de los hidratos de gas:

1. Reduciendo la presión por debajo de la presión de formación de los hidratos para una temperatura dada
2. Manteniendo la temperatura del flujo de gas por encima de la temperatura de formación de los hidratos para una presión dada
3. Removiendo el agua por medio de la reducción del punto de rocío del vapor de agua en el flujo de gas por debajo de la temperatura de operación
4. Introduciendo varias sustancias químicas (alcoholes) dentro del flujo de gas, los cuales bajan la presión de formación de los hidratos

Excepto en las condiciones del ártico, la máxima cantidad de agua contenida en el gas se especifica como 4 lbm/MMPCN; normalmente el volumen de agua es de 2,25 lbm/MMPCN. Después de que el agua libre es separada del flujo de gas, dos procesos se usan normalmente para bajar el punto de rocío eliminando el agua disuelta. En el primer proceso, el gas se pone en contacto con un compuesto, normalmente el trietilenglicol

(TEG), el cual remueve al agua, bajando su concentración. En el segundo proceso, el gas se pone en contacto con un sólido, tal como un tamiz molecular, alúmina o gel de sílice, que selectivamente adsorbe el agua.

#### **4.7.1. Deshidratación por Desecantes Sólidos.**

Ciertos desecantes sólidos tienen características físicas para adsorber el agua del gas natural. Los adsorbentes de uso comercial más comunes son los siguientes:

1. Gel de Sílice
2. Esferas de Sílice
3. Alúmina activada
4. Esferas de gel de Alúmina
5. Bauxita activada
6. Tamices Moleculares

El equipo y los arreglos del proceso de flujo para cada uno de los adsorbentes son esencialmente los mismos, con la posible excepción de que los tamices moleculares normalmente requieren temperaturas de regeneración más altas. Una planta típica para la remoción del vapor de agua por adsorción consiste en dos tanques llenos del desecante granular junto con el equipo auxiliar para la regeneración del desecante.

Las áreas de aplicación para los procesos donde se utilicen desecantes incluyen casos dónde esencialmente la remoción completa del agua es deseada, e instalaciones en la cual la simplicidad de operación del sistema desecante granular lo hace atractivo. La deshidratación por medio de desecantes sólidos generalmente es aplicada si las disminuciones requeridas del punto de rocío son mayores de 80 °F. Para volúmenes grandes de gas a alta presión, los sistemas de deshidratación líquidos (dietilenglicol y trietilenglicol, DEG y TEG respectivamente) son por lo general más económicos si las disminuciones requeridas del punto de rocío están entre 40 y 50 °F.

**4.7.2. Deshidratación por Glicol.**

La deshidratación por medio del uso de glicol, comúnmente con el uso de dietilenglicol (DEG) o trietilenglicol (TEG), es el método más ampliamente usado para remover el agua del gas natural. El proceso trabaja basado en la alta afinidad del glicol con el agua. Las unidades de este tipo de proceso, son diseñadas para remover la mayor parte del agua y pueden realizarse con un costo eficaz y con pocos problemas operativos. Ellas pueden ser fácilmente automatizadas; por ejemplo, en la deshidratación de la producción de un pozo remoto. Sin embargo, la sola deshidratación no posee la habilidad para remover toda el agua, esta situación usualmente genera un paso adicional en el proceso. Normalmente, una unidad de tamiz molecular o una unidad de inyección pueden seguir al uso del glicol para asegurar una suficiente deshidratación antes del proceso criogénico.

**4.7.3. Control de los hidratos por medio del uso de químicos.**

Después de una mejor comprensión del problema del congelamiento de las líneas de transmisión del gas, las compañías de distribución encontraron que era deseable la instalación de plantas de deshidratación para así prevenir la formación de hidratos de gas. Por razones económicas, sin embargo, existen muchos casos donde la instalación de plantas de este tipo hace que el proceso de distribución no sea rentable. Estos casos pueden ser: en sistemas de almacenamiento, en pequeños sistemas de distribución, sistemas de distribución que operan donde las condiciones climáticas y de presión inducen a la formación de los hidratos. En estos casos es frecuentemente inconveniente y a veces imposible controlar la formación de los hidratos de gas sólo con la manipulación de la temperatura o la presión de la línea de gas afectada. La adición de compuestos anticongelantes es entonces otra alternativa que puede ser empleada eficientemente.

Frecuentemente son inyectados inhibidores en las líneas de transmisión como una forma de controlar los hidratos. Los inhibidores que más frecuentemente son utilizados; son los fluidos polares, tales como el metanol, el etilenglicol, y el amoníaco, colocados en orden decreciente debido a la frecuencia de uso. De los tres químicos anteriores, el uso del metanol y del etilenglicol se hace debido a que ellos son penetrantes, el amoníaco es más del doble de efectivo que el metanol, pero sólo se usa en casos severos de obstrucción por

hidratos, debido a la reacción del NH<sub>3</sub> con el CO<sub>2</sub> en el gas se pueden formar tapones de sólidos de carbonatos de amonio y bicarbonato, por lo tanto, es de suma importancia considerar el manejo del amoníaco en estos procesos como materia de seguridad.

Si una sustancia es disuelta en un líquido puro, bajará el punto de congelación del líquido puro en una cantidad definida. La ley de estado del descenso del punto de congelación indica que la disminución en el punto de congelación es directamente proporcional al peso de la sustancia disuelta en una cantidad dada de solvente. Para aplicar esta ley, fue necesario determinar experimentalmente una constante que depende del tipo de solución anticongelante. La constante es un valor promedio que fue obtenido de más de 100 determinaciones experimentales de la disminución del punto de congelación en un sistema hidratos de gas el cual contenía cualquiera de estos componentes metanol, etanol, isopropanol o amoníaco, en concentraciones que variaban de 5 a 20 por ciento en peso del componente anticongelante, lo cual condujo a la determinación de la ecuación de Hammerschmidt en 1939.

La ecuación empírica de Hammerschmidt para encontrar la concentración requerida de un inhibidor X (en porcentaje), en una solución acuosa, para bajar la temperatura de formación del hidrato para una cantidad dada, °F es:

$$d = \frac{KX}{100M - MX} \quad \text{Ec.(4.8)}$$

Donde: M = peso molecular del inhibidor, (lb/lbmol).

K = constante, dependiendo del tipo de solución.

d = temperatura de reducción, °F.

X = concentración del inhibidor, (porcentaje en peso).

La ecuación 4.8 no debería ser usada más allá del 20-25 % en peso para el metanol, y de un 60-70 % en peso para los glicoles. Para concentraciones por arriba de 50 % en peso de metanol, la ecuación Nielsen-Bucklin proporciona una mejor exactitud:

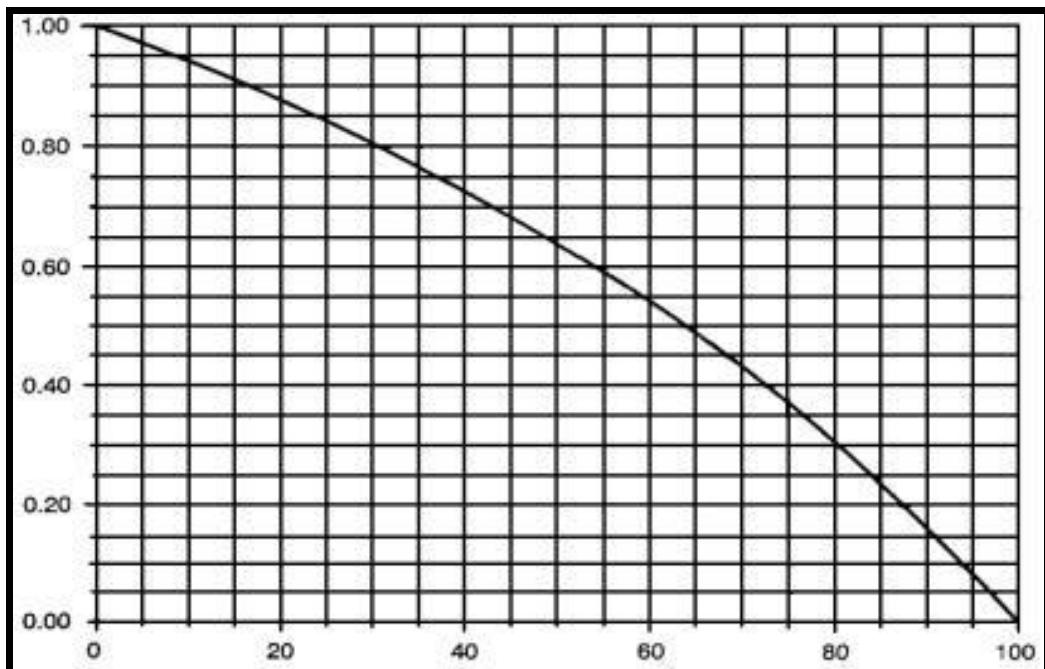
$$d = -129.6 \ln(XH_2O) \quad \text{Ec.(4.9)}$$

Donde  $XH_2O$  es una fracción molar, la Figura 4.34 provee la conversión del porcentaje en masa del metanol a fracción molar de agua.

Los valores determinados experimentalmente de  $K$  y el peso molecular de los inhibidores son dados en la Tabla 4.6<sup>10</sup>.

**Tabla 4.6. Constantes Físicas de los Inhibidores.**

Componente	Peso Molecular (lb/lbmol)	K
Metanol	32,042	2335
Etilenglicol	62,07	2700
Dietilenglicol	106,12	4000
Trietilenglicol	150,17	5400



**Figura 4.34. Fracción Molar de H<sub>2</sub>O vs. % en Peso de Metanol.**

La ecuación (4.8) es aplicable a componentes tales como materiales orgánicos y el amoníaco. Sin embargo, se debe realizar una corrección para componentes tales como ácidos, bases y sales, debido a que ellos se disocian cuando son disueltos en agua. Por ejemplo, una molécula de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) se disocia para formar un ión de calcio y dos iones de cloro.

En estos casos, la ecuación (4.8) se corrige de la siguiente forma:

$$M_o = \frac{Mt}{i(n - 1) + 1} \quad \text{Ec.(4.10)}$$

Donde:

$M_o$  = Peso Molecular, calculado para la reducción del punto de congelación, lb/lbmol.

$Mt$  = Peso Molecular de la fórmula química, lb/lbmol.

$i$  = Grado de ionización (disociación).

$n$  = Número de iones formados por cada molécula del soluto.

Si el metanol o un glicol se usan para reducir al hidrato, hay tres posibles fases en la que el inhibidor puede distribuirse.

1. La fase acuosa donde ocurre la inhibición del hidrato
2. La fase vapor del hidrocarburo donde el inhibidor puede perderse, como usualmente ocurre en el caso de la inyección de metanol, y
3. La fase líquida del hidrocarburo la cual tiene una apreciable solubilidad para el metanol y para los glicoles

Dependiendo de la temperatura y de la presión, todas las tres fases de los fluidos pueden estar presentes, o cualquiera de los dos, el vapor o el hidrocarburo líquido pueden no estar presentes.

**5.1. Relaciones de Equilibrio Sólido-Vapor de los Hidratos de Gas Natural para Estructuras I y II.**

En 1942, Carson y Katz enunciaron la hipótesis de que los hidratos de gas actuaban como una solución sólida, se probó más tarde por medio de la difracción de Rayos X que era cierto. En un artículo, ellos propusieron un método, basado en las relaciones de equilibrio sólido-vapor, ( $K_{vs}$ ), para pronosticar el equilibrio de las tres fases el gas, hidrato y el agua líquida. La relación de equilibrio se observa de la ecuación (4.6); La siguiente es la nomenclatura a utilizar en las relaciones de equilibrio vapor-sólido:

$K_{vs}$ : Relación de equilibrio sólido-vapor, adimensional;

$y_i$ : fracción molar del componente en la fase gas sobre una base de agua libre.

$x_i$ : fracción molar del componente en la fase hidrato (sólido) sobre una base de agua libre.

C: factor de corrección ( $K_{vs}$  corregido /  $K_{vs}$  de las gráficas).

$Y_2$ : fracción molar del etano en la fase vapor.

P: presión, lpc.

T: temperatura, °R.

MFH: fracción molar del Sulfuro de Hidrógeno.

G.E: gravedad específica normalizada de los formadores de hidrato, para las ecuaciones correspondientes a la Estructura II.

El cálculo de la temperatura y presión inicial a la cual el hidrato se forma desde una fase gaseosa es análogo al cálculo del punto de rocío para un vapor saturado (cuando la composición de esa fase es conocida). Esto se puede observar de la ecuación (4.7).

Las gráficas para  $K_{vs}$  (constantes de equilibrio sólido-vapor) del metano, etano, propano y el iso-butano, así como para el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno han

sido proporcionadas por Katz y otros. Robinson ha dado una gráfica de Kvs para el nitrógeno y una corregida para el iso-butano. Usando datos de Ng y Robinson, McLeod y Campbell sobre los sistemas metano-normal butano, Poettmann propuso una gráfica Kvs para el normal butano en el rango limitado de temperaturas y presiones sobre las cuales los hidratos de normal butano se forman. Las gráficas Kvs pueden encontrarse en ediciones actuales de los libros de la Gas Processors Association (GPA) y en los de la American Petroleum Institute (API).

El trabajo original de Carson y Katz proporcionó gráficas las cuales fueron etiquetadas como “tentativas” debido a que ellas estaban basadas únicamente sobre unos pocos datos. Estas gráficas “tentativas” han sido de gran utilidad para la Industria del Gas Natural por más de 45 años. Sin embargo, ellas todavía son tema de estudio debido a los datos y métodos ligeros de predicción involucrados desde su concepción. Hammerschmidt en una discusión sobre el trabajo de Carson y Katz, se basó en cuatro gases, reportó una desviación promedio de la predicción de la presión en 7,1%. Makogon<sup>19</sup> utilizó datos experimentales para determinar la confiabilidad de las gráficas construidas por Katz. Makogon estableció que el error de predicción de la presión de disociación puede ser de un 30 % aproximadamente. A mayor presión mayor es el error “Debido a las interacciones entre los componentes”.

Debido a los datos limitados de la composición del gas en la fase hidrato, las gráficas Kvs de Katz para el metano fueron las primeras gráficas construidas, subsecuentemente se utilizaron sistemas binarios desarrolladas a partir de estas. La gráfica para el metano se basó en valores de Kvs experimentales a diferentes presiones del sistema metano-propano y en tres puntos datos a 600 lpc; uno a  $K = 1,0$  del sistema metano puro, el segundo del sistema metano-propano y el tercero del gas natural reportado por Hammerschmidt<sup>21</sup>. El resto de las líneas de presión fueron extrapoladas simétricamente por medio de dos puntos experimentales a presiones por encima y por debajo de los 600 lpc de presión.

En particular, ya que las gráficas de Katz son únicamente función de la temperatura y presión (con excepción del nitrógeno), los valores de Kvs de Katz para cualquier componente son independientes de los otros componentes en el gas. Mientras que esta

suposición es satisfactoria para la fase sólida, frecuentemente no es aceptable para la composición de la fase vapor para altas presiones; la importancia de la composición de la fase vapor para los valores de  $K_{vs}$  fue evaluada para los hidratos de estructura I y II en este trabajo.

El conocimiento sobre las estructuras cristalográficas de los hidratos de gas comenzó con los estudios de rayos X de von Stackelberg. Una vez que las estructuras de los cristales fueron comprendidas, van der Waals y Platteeuw propusieron un modelo, basado en termodinámica estadística, para pronosticar las condiciones a las cuales los hidratos se forman. Combinando el modelo termodinámico estadístico con uno de los modelos termodinámicos clásicos, los métodos por computadora para la predicción de las condiciones de los hidratos de gas fueron generadas por diferentes científicos. La exactitud de los métodos depende del procedimiento utilizado para determinar las constantes en los cálculos.

### **5.1.1. Construcción de las Gráficas.**

El desarrollo de métodos computacionales basados en teoría para la predicción del equilibrio del hidrato proporcionó la oportunidad para calcular las relaciones de equilibrio sólido-vapor para el equilibrio gas-hidrato-agua líquida y el equilibrio gas-hidrato-hielo para gases naturales como función de la presión, temperatura, estructuras del hidrato y composición. Estas relaciones de equilibrio son teóricamente consistentes con los métodos computacionales.

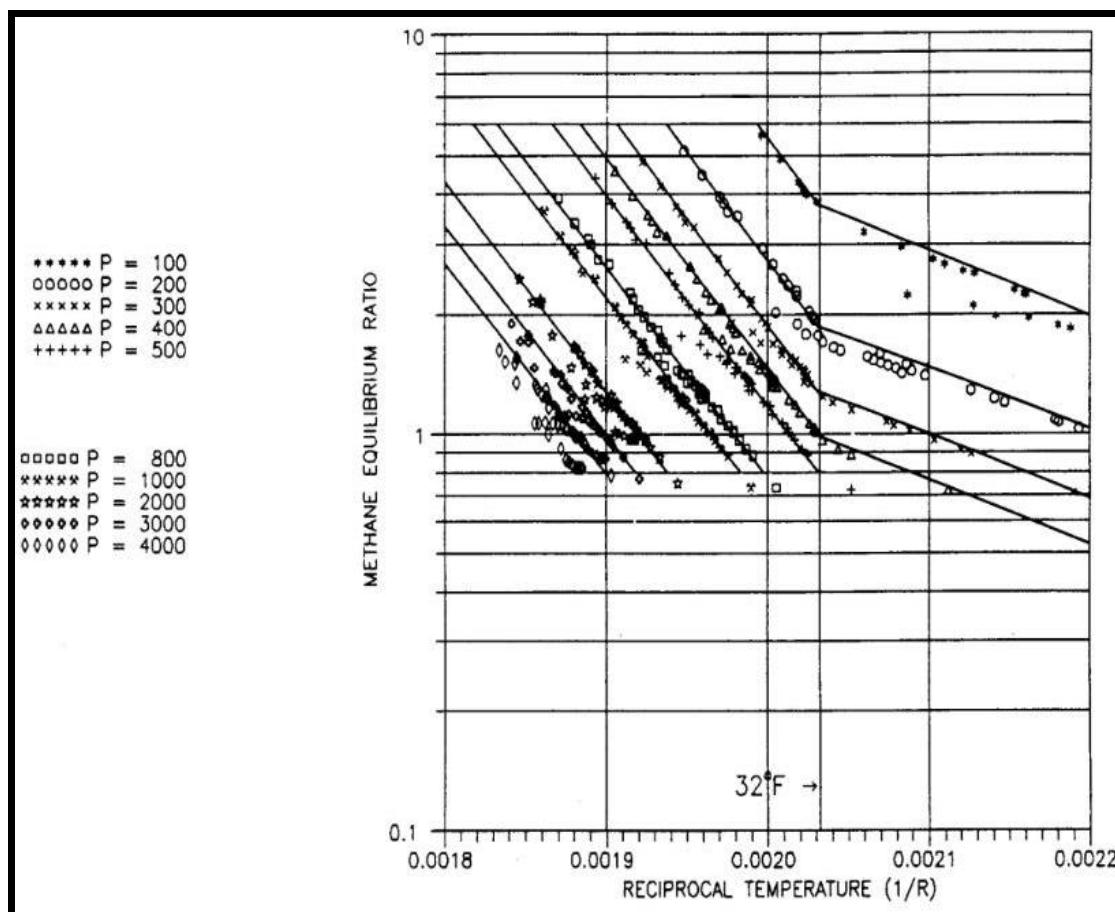
Utilizando una versión Vax 8600 del programa de predicción de la formación de hidratos el CSM<sup>23</sup>, las relaciones de equilibrio sólido-vapor para estructuras I y II fueron determinadas para varios sistemas de gases naturales. De los valores generados, las gráficas fueron construidas para cada componente del gas natural. Las gráficas para la estructura I constan de los componentes metano, etano, dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Las gráficas para la estructura II constan de los mismos componentes para la estructura I con la adición de propano, iso-butano y normal butano.

El análisis de regresión de polinomios fue utilizado para ajustar las curvas y generar los valores Kvs por computadora para ambas estructuras. Estas ecuaciones pueden ser programadas y utilizadas para pronosticar las condiciones de formación de los hidratos de gas natural.

### 5.1.2. Estructura I.

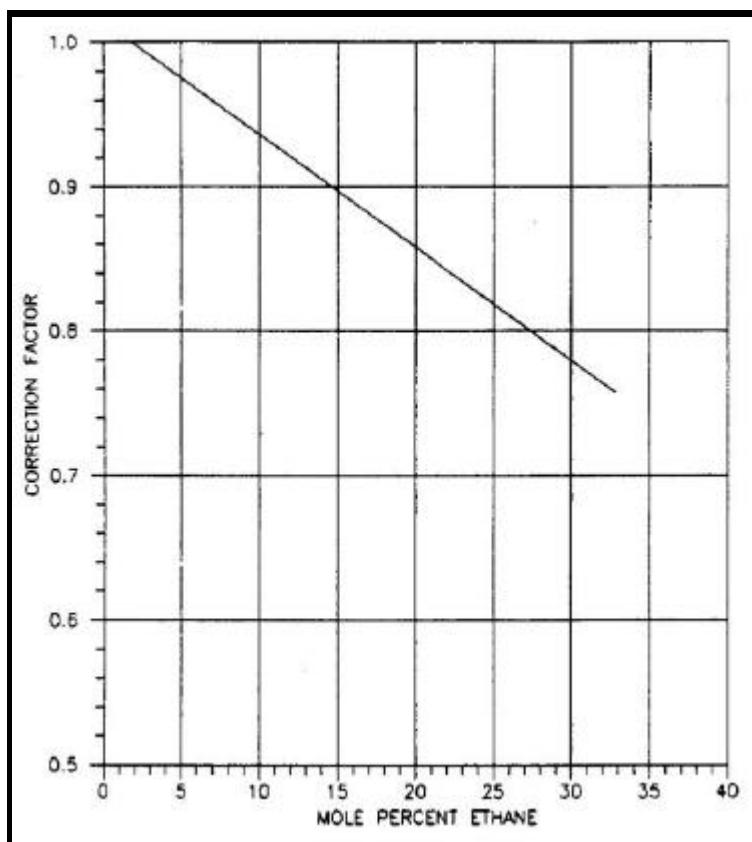
Para la construcción de las gráficas para la estructura I, el gas natural fue definido con un contenido de 50% en mol o más de metano y teniendo el gas una gravedad específica de 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1,0. La gravedad del gas fue empleada para representar la variable composición.

Como resultado, las relaciones de equilibrio para la estructura I son sólo en menor grado función de la gravedad del gas. Tal vez esto es debido a la semejanza de tamaños de las moléculas que conforman la estructura I. La Figura 5.1<sup>14</sup> es una gráfica de las relaciones de equilibrio del metano para hidratos de estructura I generadas por computadora. Los valores de Kvs fueron generados para temperaturas tanto por encima de los 32 °F como por debajo. En todos los casos hay un cambio abrupto en la pendiente que va del equilibrio gas-hidrato-agua líquida al equilibrio gas-hidrato-hielo. Los valores Kvs del metano tienden a ser algo menores para los sistemas metano-etano y metano-etano-dióxido de carbono. Estos puntos caen sobre una curva por debajo de las curvas para otros sistemas indicando que los sistemas metano-etano y metano-etano-dióxido de carbono tienen una mayor estabilidad que los otros sistemas. Las moléculas de metano y dióxido de carbono se ajustan en cada una de las cavidades de la estructura I mientras que el etano se ajusta sólo en la cavidad más grande de la estructura I. La molécula de etano estabiliza la cavidad grande mucho más que el metano. Así que los hidratos de los sistemas metano-etano se forman con mayor facilidad que en otros sistemas.



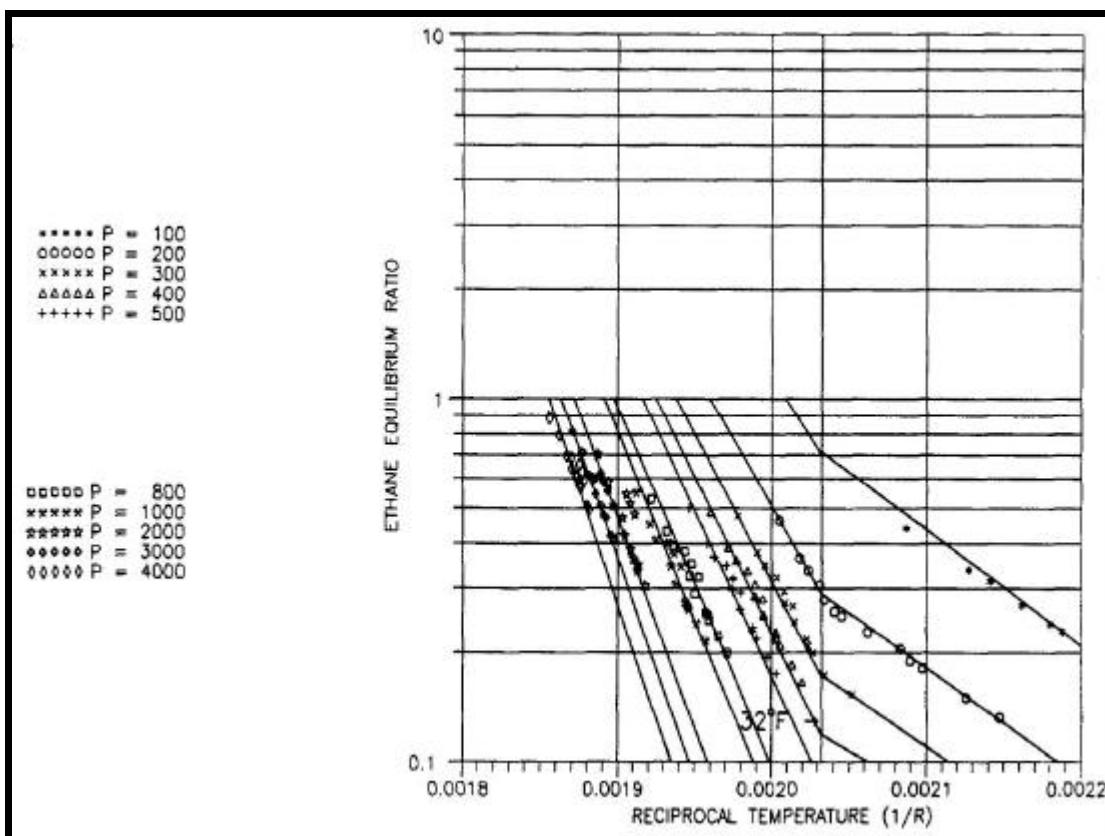
**Figura 5.1. Relación de Equilibrio del Metano (Estructura I).**

Para sistemas que contienen etano y dióxido de carbono, los valores de Kvs para el metano en hidratos de estructura I deben ser multiplicados por un factor de corrección como se indica en la Figura 5.2<sup>14</sup>. Para gravedades del gas de 1,0 los valores de Kvs se muestran más dispersos a presiones mayores a los 1500 lpc, y pueden tener tanto como un error del 20% para esta alta gravedad del gas.



**Figura 5.2. Factor de corrección del Metano para sistemas Metano-Etano y Metano-Etano-Dióxido de Carbono.**

La Figura 5.3<sup>14</sup> es una gráfica que muestra las relaciones de equilibrio sólido-vapor ( $K_{vs}$ ) generadas por computadora. Para sistemas con gravedad del gas de 1,0 los valores  $K_{vs}$  para el etano a presiones por encima de los 1500 lpcá son ligeramente mayores que las líneas de trabajo. El error en los valores de  $K_{vs}$  puede ser de aproximadamente un 30%. Sin embargo, ya que el mayor componente es metano, la pequeña cantidad de etano en la mezcla hace al sistema menos sensible a los valores de  $K_{vs}$  del etano.

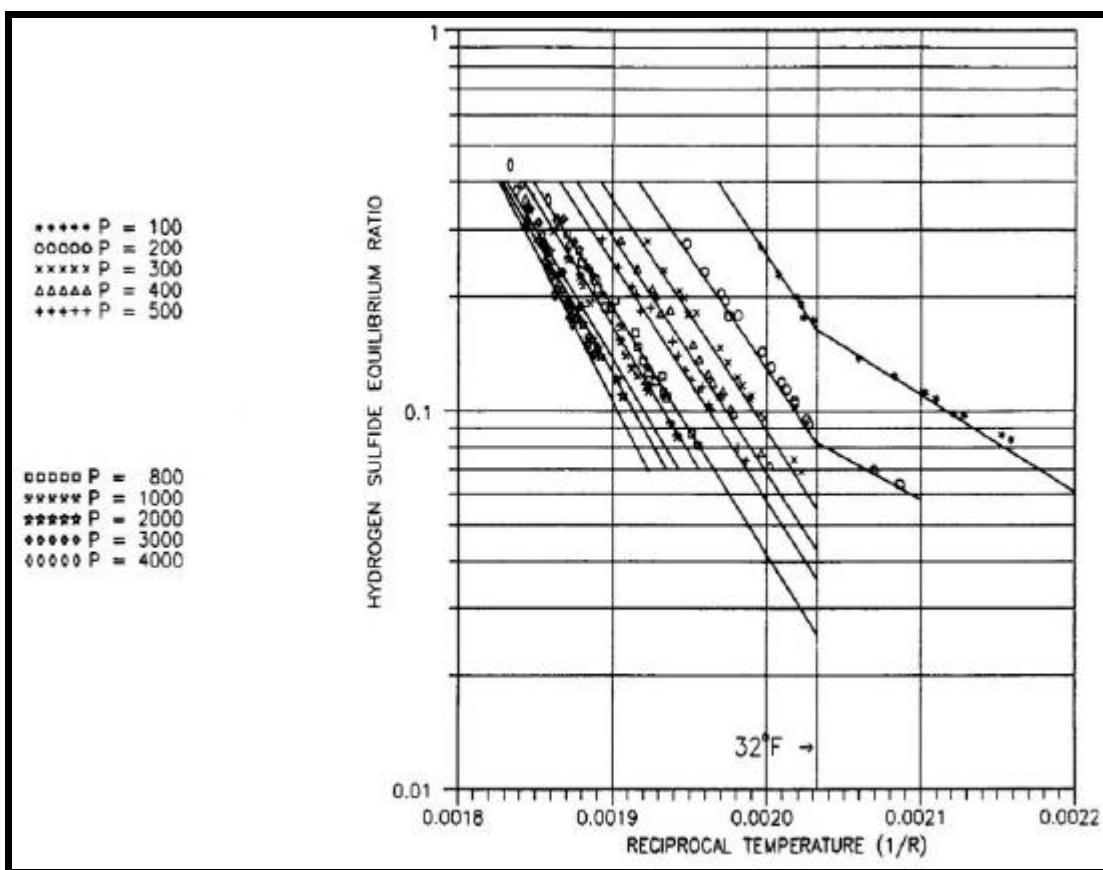


**Figura 5.3. Relaciones de Equilibrio del Etano (Estructura I).**

Hay una observación interesante con los valores  $K_{vs}$  del etano. Todos los valores  $K_{vs}$  para componentes en los hidratos de estructura I cortan la línea de  $K_{vs} = 1,0$  a temperatura y presión en la cual el componente puro forma hidrato. En el caso de gases naturales con un contenido de más del 50% de metano, los valores de  $K_{vs}$  para el etano cortan el valor  $K_{vs} = 1,0$  a una temperatura que es mayor que la temperatura en la cual el etano puro forma hidrato a una presión dada. Esto es debido al hecho de que para bajas concentraciones de metano en una mezcla metano-etano; el etano se convierte en el componente más volátil del hidrato. A bajas concentraciones de metano, los valores  $K_{vs}$  para el etano son mayores que 1,0. Sin embargo, los valores  $K_{vs}$  para el etano comienzan a incrementarse a temperaturas y presiones en las cuales el etano puro forma hidratos, entonces opuesto a esto para altas concentraciones de metano cruza la línea  $K_{vs} = 1,0$  donde los valores  $K_{vs}$  para el etano hacen que sea menos volátil que el metano; este comportamiento no está ilustrado en la Figura 5.3 debido a la restricción de que el gas

contiene más de 50% de metano. Este comportamiento ha sido determinado experimentalmente para ambos sistemas de hidratos de metano-etano y de metano-propano.

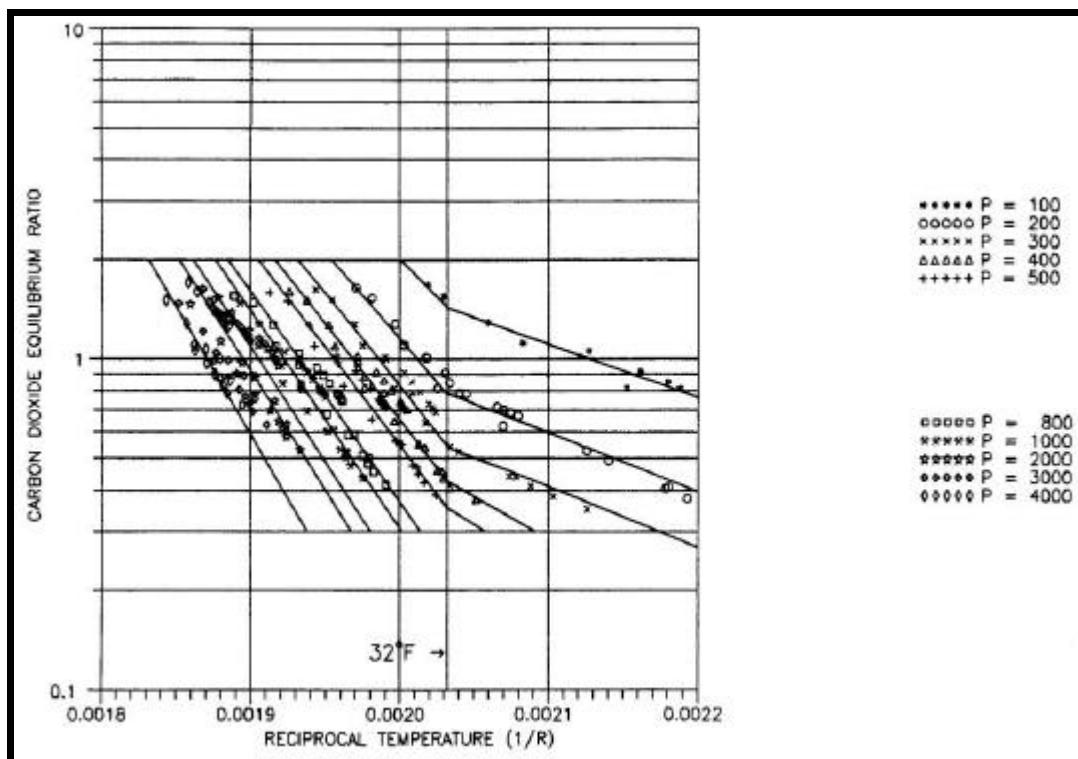
La Figura 5.4<sup>14</sup> es una gráfica de valores Kvs para el sulfuro de hidrógeno generados por computadora. Las presiones más altas se muestran ligeramente más dispersas que para presiones más bajas. La Figura 5.5<sup>14</sup> es una gráfica de los valores Kvs para el CO<sub>2</sub>. A presiones altas las relaciones de equilibrio para el CO<sub>2</sub> nuevamente muestran más dispersión. Para gravedades del gas de 1,0 y presiones por encima de 1500 lpcia los valores Kvs para el CO<sub>2</sub> pueden tener un error mayor al 50%.



**Figura 5.4. Relaciones de Equilibrio del Sulfuro de Hidrógeno (Estructura I).**

Las ecuaciones para los valores Kvs del nitrógeno para la predicción de la formación de los hidratos de gas natural de estructura I fueron desarrolladas inicialmente por Zimmermann<sup>24</sup>. Las ecuaciones fueron divididas por temperatura y por la presencia de

$\text{H}_2\text{S}$ . Los valores  $K_{vs}$  del nitrógeno para la estructura I requirieron ser reeditados para poder explicar por qué el nitrógeno es un formador simple de hidrato de estructura II.



**Figura 5.5. Relaciones de Equilibrio del Dióxido de Carbono (Estructura I).**

En el Apéndice A, la Tabla A.1 presenta las ecuaciones para determinar las relaciones de equilibrio sólido-vapor para la estructura I de los hidratos de gas natural. La Tabla A.2 muestra un ejemplo de un problema donde se determinan las condiciones de formación del hidrato de gas natural a las cuales se forma un hidrato de estructura I.

### 5.1.3. Estructura II.

A diferencia de la estructura I, las relaciones de equilibrio sólido-vapor para la estructura II son una función de la gravedad específica del gas. La hipótesis de por qué los valores de  $K_{vs}$  para la estructura II son dependientes de la gravedad y los valores de  $K_{vs}$  para la estructura I no lo son, es por el concepto de solución ideal. Los componentes que ocupan las cavidades de la estructura I son todas moléculas pequeñas relativamente del mismo tamaño. En la estructura II, sin embargo, el rango de tamaño de las moléculas es más grande, ya que el propano, normal butano y el iso-butano existen con el metano y otras moléculas pequeñas. En la fase vapor a alta presión, tales discrepancias en los tamaños de las moléculas pueden causar que las mezclas de gas violen la suposición de una solución ideal. Con un aumento en la concentración de los componentes más pesados las probabilidades de que una molécula de metano esté próxima a una molécula de propano también aumentan, de esta manera se encuentra influenciado por la molécula de propano.

La fase hidrato en ambas estructuras I y II son esencialmente soluciones ideales ya que las moléculas dentro de las cavidades no interactúan entre sí.

Para la construcción de las gráficas de equilibrio sólido-vapor de la estructura II la definición de un gas natural fue adicionalmente refinada. La primera limitación es por lo tanto que el sistema contenga un mínimo de 50% de metano. La segunda restricción requiere que las concentraciones de hidrocarburos disminuyan en orden secuencial con el aumento del peso molecular. Por ejemplo, añadir normal butano al sistema, las concentraciones de los componentes serían ordenados como:

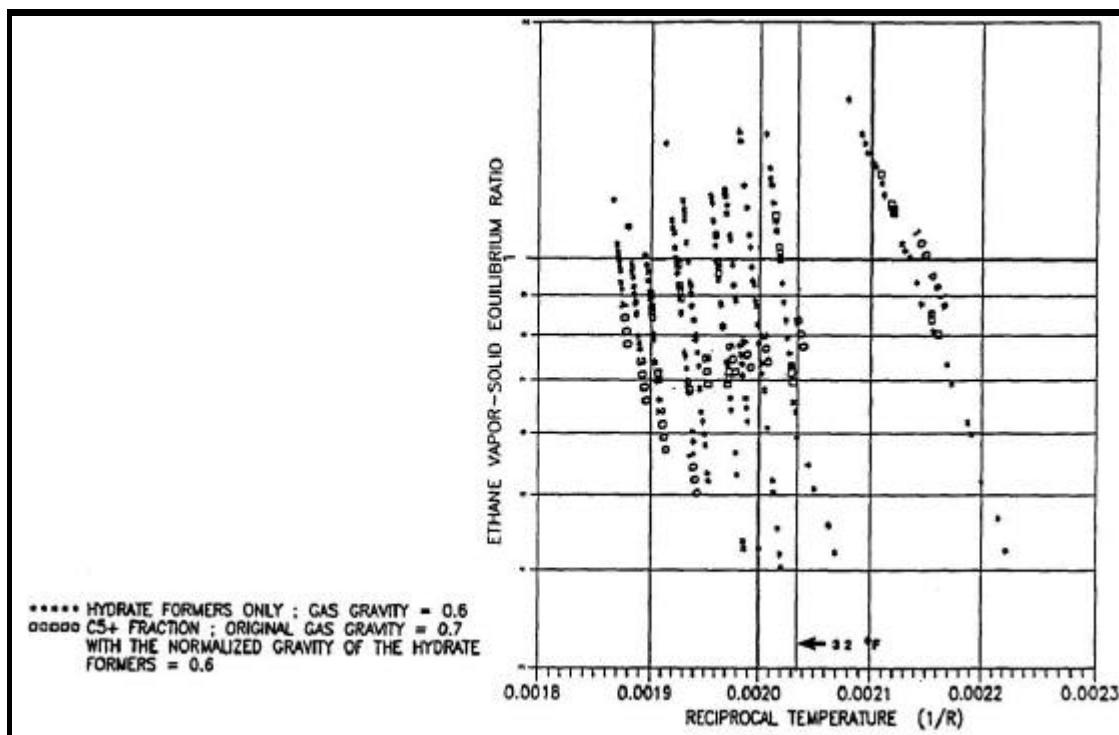
$$F_m(C_1) > F_m(C_2) > F_m(C_3) > F_m(n-C_4) \text{ donde } F_m = \text{Fracción molar.}$$

La tercera y última restricción limita la fracción molar total de los componentes no hidrocarburos a un aproximado de 0,20.

Las gráficas para cada componente del gas natural fueron construidas para gravedades específicas del gas de 0,6, 0,7 y 0,8. La base de estas gráficas es la relación de equilibrio sólido-vapor calculadas para mezclas de gases que consisten de solo componentes que forman hidratos. Cuando el gas contiene componentes no formadores de

hidratos, se mostró que la gravedad normalizada de los formadores de hidratos determina cual gráfica de gravedad ha de utilizarse para las relaciones de equilibrio sólido-vapor. Sin embargo, cuando se realizan los cálculos de la sumatoria de  $y / K_{vs_i} = 1,0$ ; la fracción molar original de cada componente es usada, con un valor de  $K_{vs}$  igual a infinito para los no formadores de hidratos. Basado en la observación de que la gravedad normalizada de los formadores de hidratos determinan cual gráfica utilizar, la gravedad del gas fue limitada para 0,6, 0,7 y 0,8. Este rango es suficiente para cubrir los sistemas de gas natural actuales.

La Figura 5.6<sup>14</sup> muestra una comparación de los valores de  $K_{vs}$  del etano para diferentes sistemas conteniendo sólo formadores de hidratos con una gravedad de 0,6 junto con sistemas que contienen no formadores de hidratos con una gravedad de 0,7, donde la gravedad normalizada de los formadores de hidratos es de 0,6.



**Figura 5.6. Relaciones de Equilibrio sólido-vapor del Etano para sistemas con y sin Fracción de C<sub>5+</sub> (Estructura II).**

Se observó que la adición de H<sub>2</sub>S a un gas natural produce efectos significativos sobre las relaciones de equilibrio sólido-vapor de cada componente para los hidratos de gas

natural de estructura II. Las gráficas fueron por lo tanto, separadas en dos grupos, sistemas con H<sub>2</sub>S y sistemas sin H<sub>2</sub>S. Como en las relaciones de equilibrio para la estructura I, una desviación en las pendientes de las curvas es observada a los 32 °F. Por lo tanto, dos ecuaciones fueron desarrolladas para cada componente, una para el equilibrio de las tres fases de hidrato-agua líquida-vapor y una para el hidrato-hielo-vapor. El resultado es un grupo de 30 ecuaciones, 15 por debajo de los 32 °F con y sin H<sub>2</sub>S y 15 por encima de los 32 °F con y sin H<sub>2</sub>S. En el Apéndice A, la Tabla A.4 muestra las ecuaciones generalizadas para las relaciones de equilibrio sólido-vapor para la estructura II. De las Tablas A.5 a la A.9 del Apéndice A se listan los valores de los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) y los coeficientes para cada componente de las ecuaciones listadas en la Tabla A.4 (Apéndice 1).

La Figura 5.7 <sup>14</sup> es una gráfica de los valores K<sub>vs</sub> del metano para estructura II en sistemas sin H<sub>2</sub>S. Todas las presiones (P) están en lpcia y para mayor claridad no todos los valores fueron graficados. (Para el análisis de regresión de polinomio todos los valores fueron utilizados). La Figura 5.8 <sup>14</sup> es la gráfica de los K<sub>vs</sub> para el metano con y sin H<sub>2</sub>S, a una presión de 100 lpcia. Las líneas sólidas en la Figura 5.8 están a una concentración constante de H<sub>2</sub>S. Esta misma tendencia continúa mientras la presión y/o la gravedad es aumentada. Las gráficas para los valores K<sub>vs</sub> del metano en sistemas con sulfuro de hidrógeno se muestran en la Figura 5.9 <sup>14</sup>.

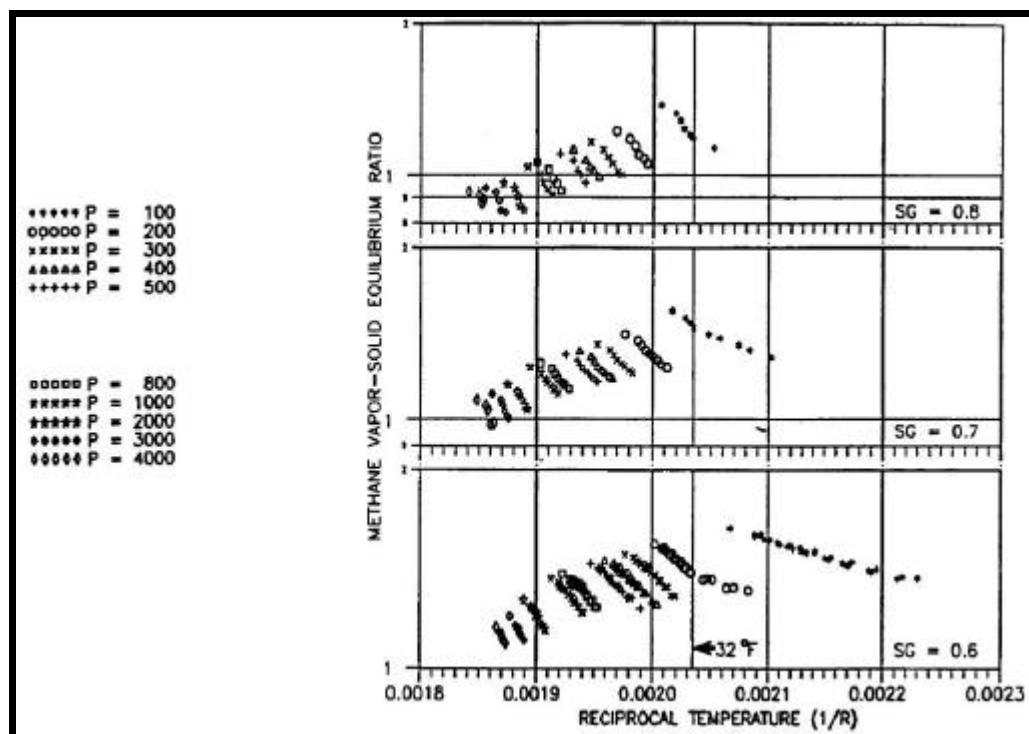


Figura 5.7. Relaciones de Equilibrio para el Metano sin  $\text{H}_2\text{S}$  (Estructura II).

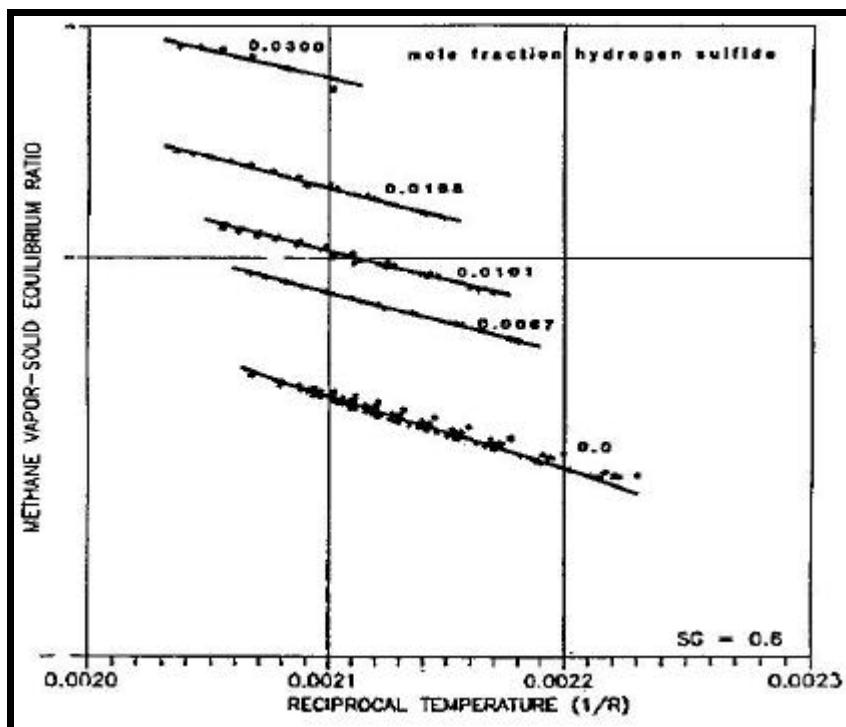
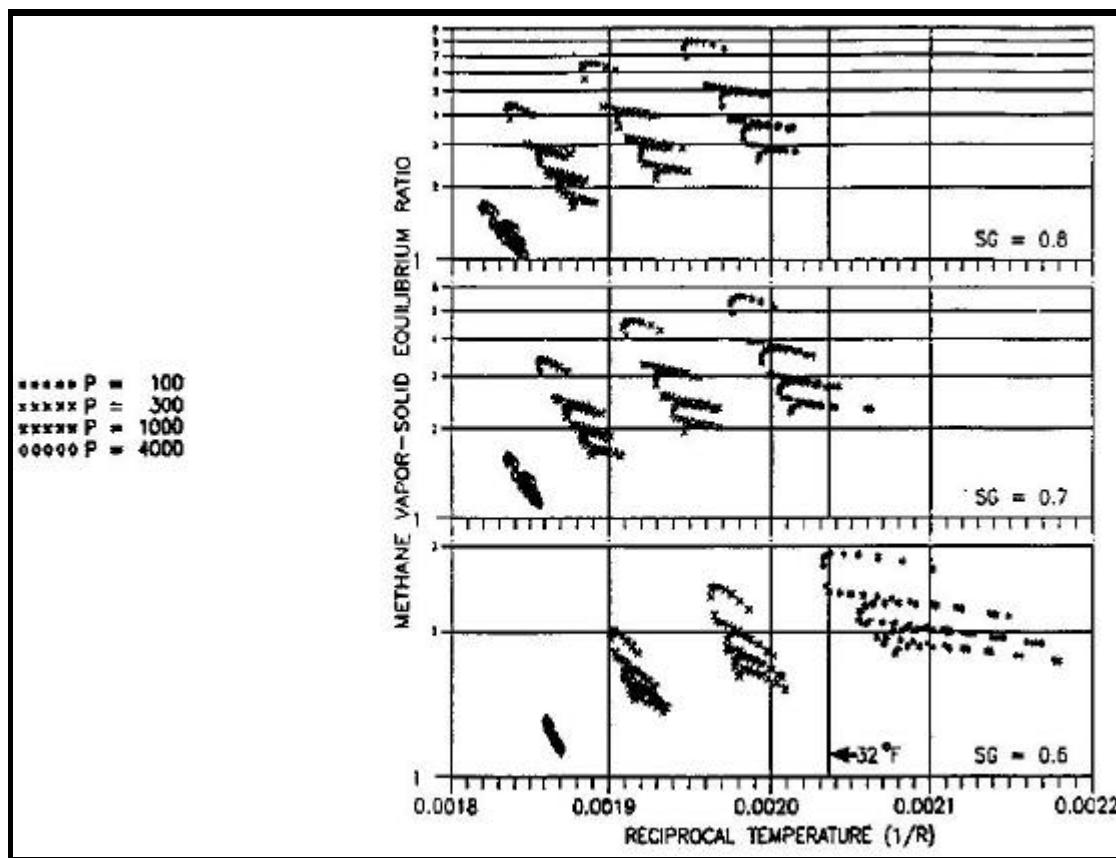


Figura 5.8. Relaciones de Equilibrio para el Metano  $P = 100$  lpcia.

Las gráficas de los sistemas con H<sub>2</sub>S muestra que para el metano, CO<sub>2</sub> y el nitrógeno los valores K<sub>vs</sub> aumentan con un incremento en el porcentaje del H<sub>2</sub>S, y para el etano, propano, iso-butano y normal butano los valores de K<sub>vs</sub> disminuyen.



**Figura 5.9. Relaciones de Equilibrio con H<sub>2</sub>S (Estructura II).**

La Tabla 5.1<sup>14</sup> en un ejemplo del cálculo de una estructura II de un formador de hidrato de gas natural sin H<sub>2</sub>S y la Tabla 5.2<sup>14</sup> con H<sub>2</sub>S.

**Tabla 5.1. Ejemplo del Cálculo de una Estructura II (Gas simulado sin H<sub>2</sub>S).**

Componente	y <sub>i</sub>	K <sub>vs,i</sub>	y <sub>i</sub> /K <sub>vs,i</sub>
<b>Metano</b>	0,833	1,37603	0,6054
<b>Etano</b>	0,076	3,25352	0,0234
<b>Propano</b>	0,040	0,17960	0,2227
<b>n-butano</b>	0,021	1,17859	0,0178
<b>iso-butano</b>	0,010	0,07930	0,1261
<b>Nitrógeno</b>	0,020	4,32030	0,0046
<b>Total.....</b>	1,000		1,0000
<b>T = 50 °F</b>			
<b>P = 301,44 lpcia</b>			

**Tabla 5.2. Ejemplo del Cálculo de una Estructura II (Gas simulado con H<sub>2</sub>S).**

Componente	y <sub>i</sub>	K <sub>vs,i</sub>	y <sub>i</sub> /K <sub>vs,i</sub>
<b>Metano</b>	0,689	1,60042	0,4305
<b>Etano</b>	0,147	2,88978	0,0509
<b>Propano</b>	0,062	0,15953	0,3886
<b>n-butano</b>	0,034	1,24879	0,0272
<b>Nitrógeno</b>	0,063	4,84692	0,0130
<b>Sulfuro de Hidrógeno</b>	0,005	0,05573	0,0897
<b>Total.....</b>	1,000		0,9999
<b>T = 47 °F</b>			
<b>P = 254 lpcia</b>			

Para sistemas fuera del rango de temperatura y presión y la definición de un gas natural como los especificados, debe aplicarse un factor de seguridad. En cuanto a la definición de un gas natural utilizado para construir las gráficas K<sub>vs</sub>, fue mostrado que la predicción de la presión de disociación por las ecuaciones es bastante cercana a la presión experimental, pero la composición de la fase hidrato puede tener errores para estos sistemas fuera del rango de temperatura, presión y composición del gas natural.

Ya que las relaciones de equilibrio sólido-vapor para hidratos de estructura II son dependientes de la gravedad específica, la extrapolación de las curvas a un valor K<sub>vs</sub> = 1,0 no corresponde a la temperatura y presión a la cual los hidratos simples se forman. El nitrógeno, iso-butano y propano todos tienen gravedad específica mayor a 0,8. El resto de

los componentes son formadores de hidratos de estructura I en estado puro, excluyendo al normal butano. Por lo tanto, en las gráficas de estructura II la extrapolación a  $K_{vs} = 1,0$  no tiene ninguna importancia significativa.

**MARCO METODOLÓGICO****6.1. Recopilación de la Información.**

Esta etapa del desarrollo del trabajo consistió en obtener la información de mayor calidad posible sobre el tema en estudio, de esta manera la información no sólo se obtuvo de las referencias suministradas por el Tutor Académico, sino también por medio de la Internet, hoy día una de las herramientas más poderosas y útiles a la hora de buscar información actualizada. Otra vía que permitió obtener información valiosa fue el contactar a organizaciones internacionales y a personas importantes dentro del área de los hidratos de gas, como por ejemplo: la organización Oil and Gas Journal (OGJ), Gas Processors Association (GPA) y al Profesor Yuri Makogon.

La información abarca a los hidratos de gas, formación, prevención, inhibición de los mismos, modelos termodinámicos para representar las condiciones de la formación de los hidratos de gas y otros aspectos, que hacen que la misma sea la esperada para poder desarrollar el diseño del programa el cual es uno de los objetivos principales.

**6.2. Desarrollo del Programa.**

En esta etapa, se lograron codificar todas las ecuaciones necesarias para determinar las condiciones de la formación de los hidratos de gas para las estructuras I y II, utilizando un computador con las características necesarias para la ejecución de la herramienta de programación Visual Basic ® versión 6.0 y cuyos requerimientos se muestran en el Apéndice B, a su vez esta herramienta permitió presentar al programa en un entorno fácil de manejar para cualquier usuario, cumpliendo así con la idea de fácil manejo y alta velocidad de respuesta. También el programa cuenta con un método sencillo de inhibición química basada en las ecuaciones de Hammerschmidt y Nielsen-Bucklin, para así lograr un completo software dedicado al estudio de los hidratos de gas.

Se tomaron en cuenta las suposiciones necesarias para que el modelo termodinámico aplicado en el diseño del programa tuviera validez y los resultados obtenidos por medio del mismo comparados con los valores obtenidos experimentalmente fueran los más acertados.

**6.3. Selección de las Muestras.**

La selección de la muestra consiste en buscar composiciones de mezcla de gases para las cuales se van a realizar los cálculos de las condiciones de formación de los hidratos de gas, ellas han sido obtenidas de trabajos realizados por los investigadores y tomadas de las diferentes referencias que se localizan en la bibliografía de este trabajo. A su vez se han seleccionado muestras reales de campo, suministradas por la Industria del Gas.

Las muestras seleccionadas se presentan en el Capítulo 7 Discusión de Resultados y en el Apéndice A.

**6.4. Validación de los Datos.**

Para poder validar todos los datos que se han obtenido tanto para el desarrollo del programa como para los resultados obtenidos del mismo, es necesario tener en cuenta el tipo de información obtenida.

En el caso de los datos experimentales se puede decir que fueron tomados de trabajos realizados por investigadores de renombre y los cuales son utilizados para compararlos con los datos obtenidos como resultado de la ejecución del programa desarrollado en el presente trabajo, seguidamente se procede a la discusión de los resultados.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan una serie de tablas y de gráficas que muestran los resultados obtenidos por el programa diseñado a partir del modelo termodinámico Relaciones de Equilibrio Sólido-Vapor tratado anteriormente en el Capítulo 5, resultados obtenidos en ciertos casos por otros métodos y comparados entre sí con los datos experimentales de las condiciones de formación de los Hidratos de gas.

**Tabla 7.1. Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas para los gases de la Tabla A.10.**

Gas	Obtenidos por el Programa					
	Obtenido del Trabajo <sup>14</sup>		Estructura I		Estructura II	
	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)
P-1	1832,98	60	1832,98	60,18	-	-
P-2	200	36	-	-	200	36,18
P-3	301,44	50	-	-	301,44	50
P-4	254	47	-	-	254	46,96
P-5 *	350	50,14	350	51,44	-	-
P-5 *	100	32,4	-	-	100	32,37

\* P-5 forma Hidratos de Gas tanto con Estructura Tipo I como Estructura Tipo II.

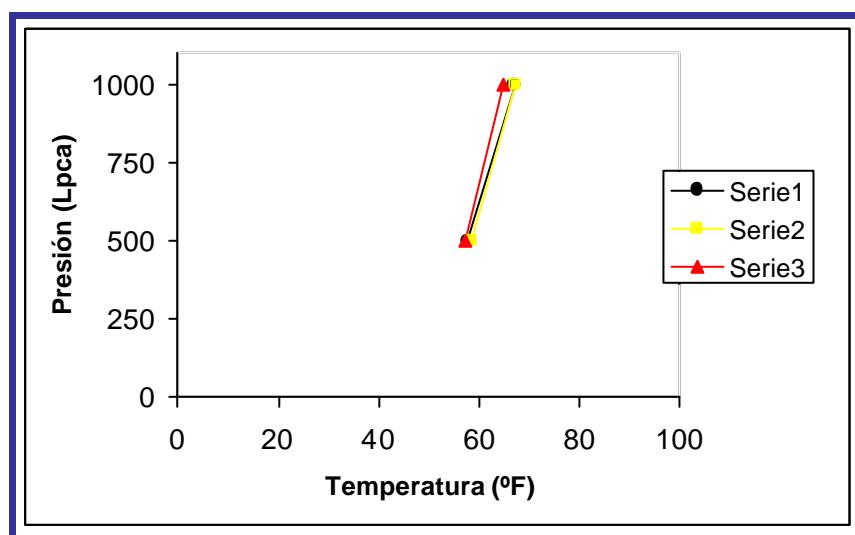
De la Tabla 7.1 se puede observar que para los distintos gases se obtienen resultados aceptables, según el trabajo de Holder y Hand <sup>25</sup> en el caso del gas P-5 el cual está tomado como ejemplo en el trabajo de Poettmann y Sloan <sup>14</sup> y que está compuesto por metano, etano y propano, se observa un comportamiento de doble configuración estructural, es decir, el sistema metano-etano-propano dependiendo de las condiciones de presión y temperatura puede formar ambas estructuras, I y II. Esto es debido a que el metano es un formador de hidratos de gas de la cavidad más pequeña en las estructuras I y II, el etano por su tamaño es un formador de hidratos de estructura I que estabiliza la estructura más grande de ésta, mientras que el propano es un formador de hidratos de gas de la cavidad más grande de la estructura II, pero cuando hay preferencia para formar la estructura I el propano prefiere estar en fase gaseosa debido a que su valor Kvs es tomado como infinito ( $Kvs = yi/xi$ ), todo esto se verifica de las relaciones de diámetro molecular al diámetro de la cavidad (R) que permiten observar cuales moléculas hacen más estables las diferentes

cavidades formadas en los hidratos de gas (ver Tabla 4.2), siendo el valor óptimo de R aproximadamente 0,92.

**Tabla 7.2. Cálculo de la Temperatura de Formación de los Hidratos de Gas para la Tabla A.11.**

Obtenido del Trabajo <sup>2</sup>			Por el Programa Hysim <sup>2</sup>		Obtenido por el Programa Estructura II	
Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)
<b>G-1</b>	500	57,7	500	58,5	<b>500</b>	<b>57,34</b>
	1000	67,1	1000	67,2	<b>1000</b>	<b>64,96</b>
<b>G-2</b>	500	79,7	500	83,0	<b>500</b>	<b>113,68</b>
	1000	86,0	1000	87,7	<b>1000</b>	<b>115,6</b>

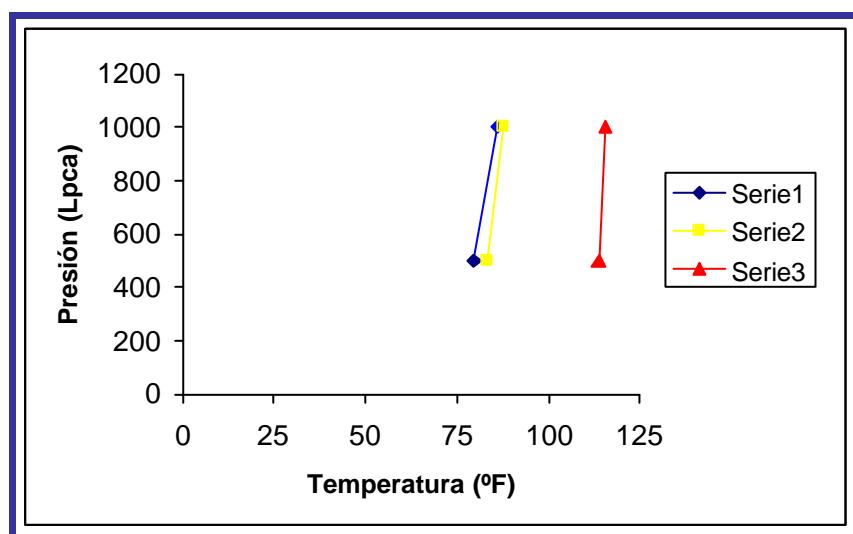
Para el gas G1 de la Tabla 7.2 y cuya composición se muestra en la Tabla A.11, los resultados obtenidos para las condiciones de formación de los hidratos son aceptables puesto que la diferencia en los valores de Temperatura de formación de los hidratos es mínima y esto se aprecia con claridad en la Figura 7.1 donde la “Serie 3” corresponde a los valores obtenidos por el programa diseñado, la “Serie 1” representa a los valores del Trabajo<sup>2</sup> y la “Serie 2” a los valores obtenidos por el programa Hysim. (Las series se aplican igualmente para la Figura 7.2).



**Figura 7.1. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas G-1 de la Tabla 7.2.**

En cambio para el gas G-2 se observa en la Figura 7.2 una diferencia bastante marcada, esto por el hecho de que para el diseño del programa se realizaron ciertas suposiciones, una de las cuales limita el mínimo contenido de metano en la composición de la mezcla gaseosa en un 0,50 (fracción molar) y para este gas se muestra una fracción molar de 0,426, a su vez está limitado el valor de la fracción molar total de los componentes no hidrocarburos en 0,20 y se observa en este gas que dicha composición es de 0,425, con lo cual hace que la predicción de las condiciones de formación de los hidratos de gas para éste no sea la más cercana a los valores experimentales y muestre una diferencia en la temperatura de formación de aproximadamente 30 °F, además incide el hecho de que el valor más alto de los componentes no hidrocarburos corresponde al sulfuro de hidrógeno que influye en la Temperatura de formación de los hidratos de gas en mayor proporción que si se encontrara en menor cantidad en la mezcla, esto por tener un diámetro molecular muy apropiado para estabilizar las cavidades más pequeñas tanto de la estructura I como de la estructura II.

La composición de los gases G1 y G-2 contienen moléculas más pesadas que el n-butano y se consideran no formadores de hidratos de gas, por lo tanto la gravedad normalizada es la gravedad utilizada en las ecuaciones programadas para determinar las condiciones de formación de los hidratos de gas en la estructura II.



**Figura 7.2. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas G-2 de la Tabla 7.2.**

**Tabla 7.3. Resultados sobre las condiciones de formación de los Hidratos de Gas para los gases de la Tabla A.12.**

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura a la cual se forma el Hidrato de Gas (°F) Experimental <sup>7</sup>	Calculada <sup>7</sup>	Programa (Estructura II)
<b>D</b>	200	44,0	43,8	<b>43,68</b>
	400	54,9	53,3	<b>53,9</b>
	800	63,5	61,7	<b>62,77</b>
	1500	70,0	69,2	<b>68,83</b>
	4000	77,0	75,4	<b>78,31</b>
<b>B</b>	250	41,0	40,6	<b>39,73</b>
	500	51,6	50,7	<b>50,14</b>
	1000	60,7	59,9	<b>59,09</b>
	2500	70,0	70,3	<b>68,3</b>
	4000	73,5	73,8	<b>74,54</b>
<b>C</b>	200	40,2	41,2	<b>40,58</b>
	500	53,1	54,3	<b>54,07</b>
	1000	62,4	62,5	<b>62,55</b>
	1500	66,8	67,8	<b>66,46</b>
	3000	72,5	73,1	<b>72,62</b>
<b>4-H</b>	150	37,1	35,4	<b>36,39</b>
	250	44,8	45,1	<b>44,0</b>
	400	52,0	51,4	<b>50,99</b>
<b>5</b>	250	42,8	44,5	<b>44,09</b>
	400	49,4	51,4	<b>51,11</b>
	800	59,8	59,8	<b>60,33</b>
<b>6-K</b>	200	37,7	38,8	<b>37,82</b>
	300	43,7	44,5	<b>44,03</b>
	400	47,9	48,3	<b>48,3</b>
<b>7-A</b>	300	37,6	41,2	<b>41,39</b>
	400	42,7	45,4	<b>45,67</b>
	500	46,4	48,6	<b>48,85</b>
	600	49,4	51,2	<b>51,32</b>
	800	54,0	55,0	<b>54,95</b>
	1000	57,0	57,9	<b>57,53</b>

Los resultados obtenidos a partir del programa diseñado para los gases de la Tabla 7.3 comparados con los valores experimentales y con los calculados por el método de Katz<sup>7</sup>, son igualmente aceptables debido a que la diferencia entre estos es mínima y es claramente apreciable en las Figuras 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7, por lo tanto cumple con lo que

se esperaba obtener. Tanto los valores experimentales y calculados para estos gases obtenidos de las referencias que se han utilizado, no indican el tipo de estructura del hidrato formado (salvo para la Tabla 7.1), algo que en el presente trabajo si se determina.

En el caso del gas 6-K en la Tabla 7.3 y cuya composición se observa en la Tabla A-12, es el único de los gases de esta Tabla que no cumple con el contenido de componentes no hidrocarburos con un valor de 0,258 mayor al valor mínimo de 0,20, pero aún así la desviación es mínima en los resultados obtenidos por el programa diseñado con respecto a los valores observados experimentalmente y calculados.

También se puede observar que todos los resultados obtenidos cumplen con los estudios de las condiciones de formación de los hidratos de gas para el gas natural con diferentes gravedades específicas y que tienen que ver con el hecho de que a mayores gravedades específicas, los hidratos de gas se forman a menores presiones a una temperatura dada o igualmente a mayor temperatura a una presión dada.

A su vez, se muestra que para los gases dulces a una presión dada se obtiene una temperatura de formación de los hidratos de gas más baja que para los gases con cierto contenido de dióxido de carbono, esto se debe al efecto estabilizador de la molécula de dióxido de carbono que tiene sobre la formación de las cavidades de las estructuras de los hidratos de gas, y trae como consecuencia que en las mezclas de gases con un mayor contenido de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno se puedan formar los hidratos de gas con mayor facilidad a una temperatura muy por encima del punto de congelación del agua.

Nuevamente la “Serie 3” representa la curva correspondiente a los valores obtenidos por el programa diseñado, la “Serie 1” corresponde a los valores experimentales y la “Serie 2” a los calculados por el método desarrollado por Katz<sup>7</sup>.

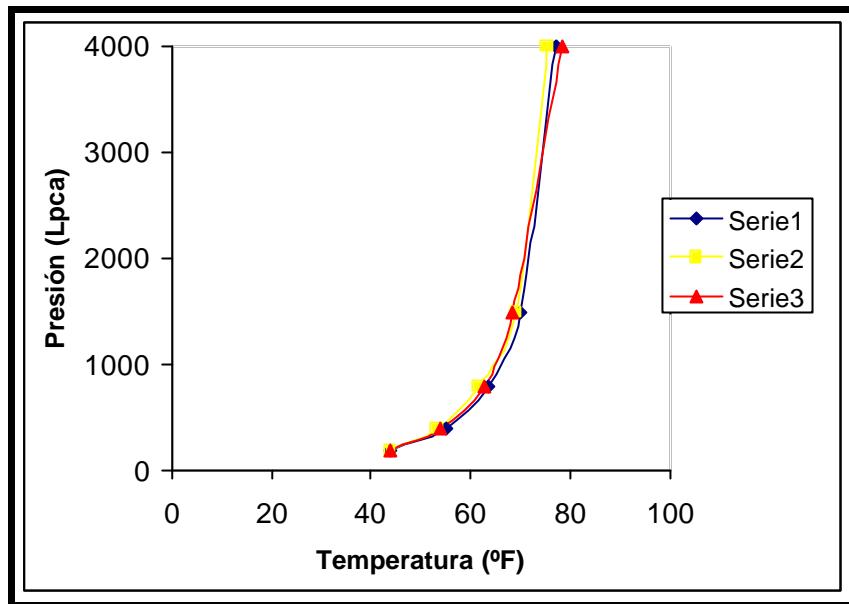


Figura 7.3. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas D de la Tabla 7.3.

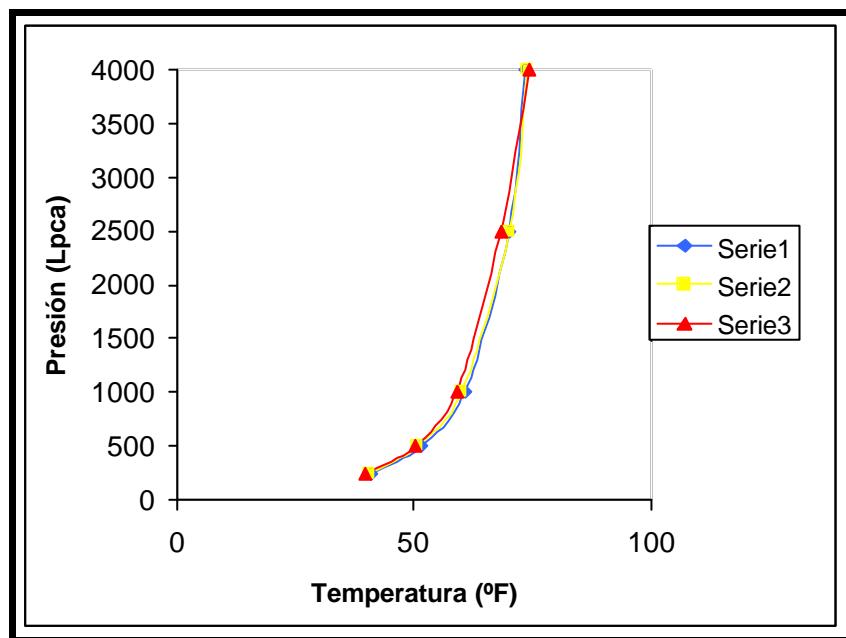


Figura 7.4. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas B de la Tabla 7.3.

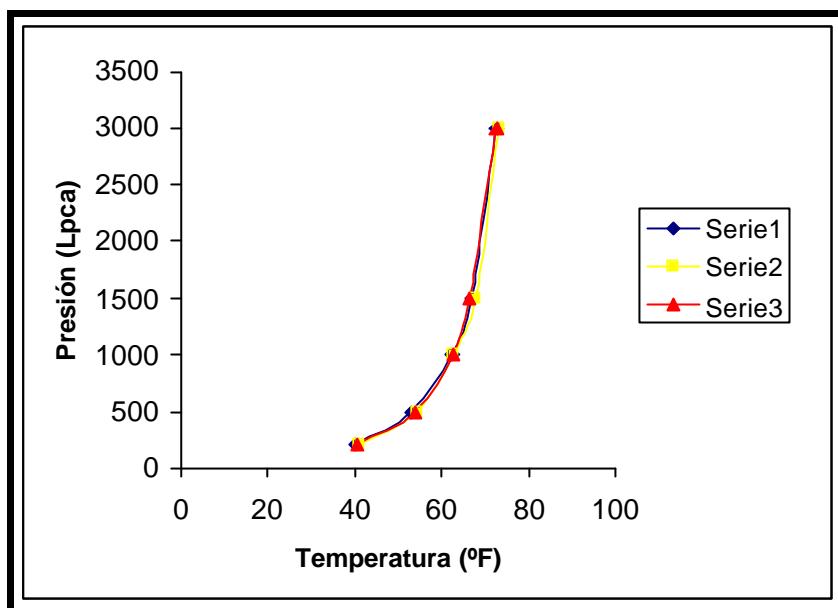


Figura 7.5. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas C de la Tabla 7.3.

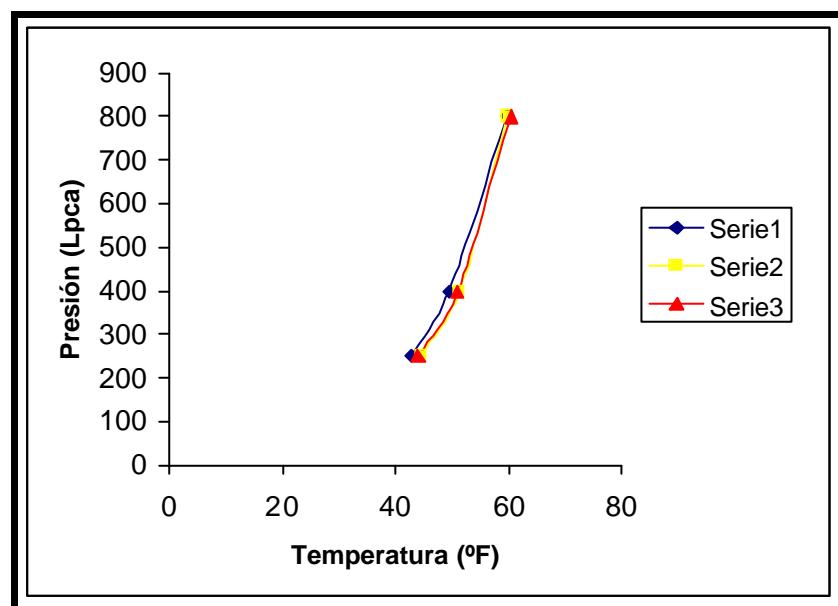
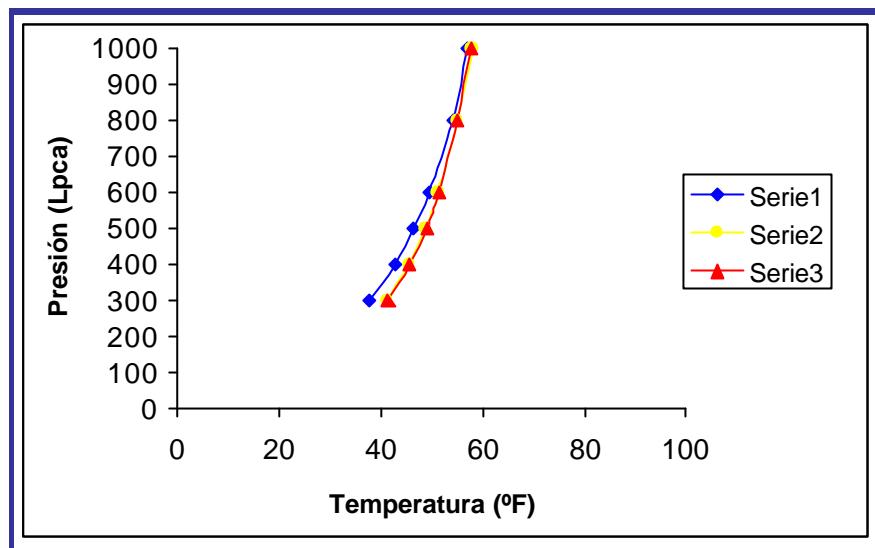


Figura 7.6. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas 5 de la Tabla 7.3.



**Figura 7.7.** Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas 7-A de la Tabla 7.3.

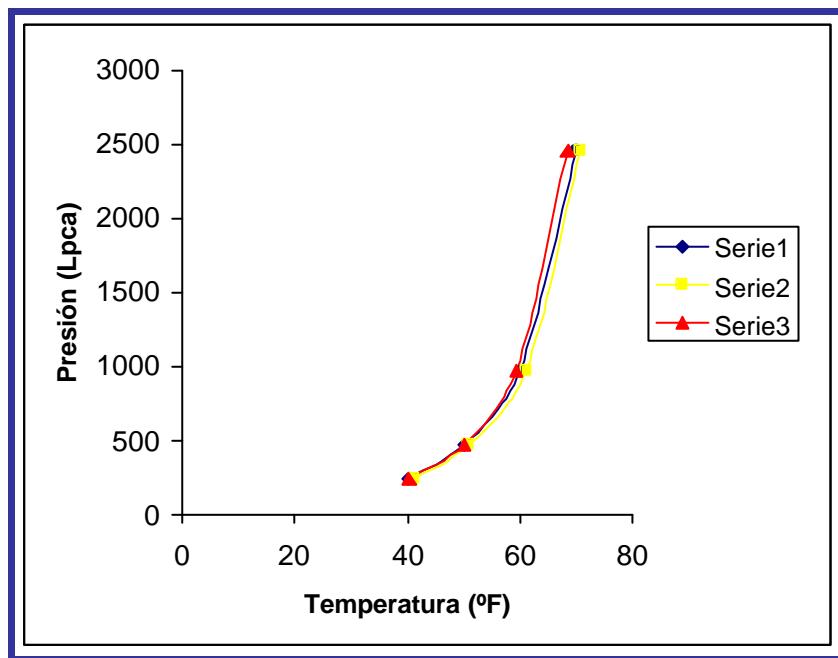
**Tabla 7.4.** Comparación de la Temperatura de formación de Hidratos entre la Temperatura de Loh ( $T_1$ ) para la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SKR), por medio de las Gráficas ( $T_2$ ) y las obtenidas del Programa ( $T_3$ ) para la Tabla A.13.

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)		
		$T_1$	$T_2$	$T_3$ (Estructura II)
A-1	245	40	41,2	<b>40,29</b>
	472	50	50,8	<b>50,05</b>
	977	60	61,1	<b>59,32</b>
	2457	70	70,6	<b>68,31</b>
A-2	120	35	36,3	<b>35,86</b>
	333	50	51,4	<b>50,65</b>
	691	60	60,5	<b>60,46</b>
	3165	75	73,9	<b>74,44</b>
A-3	77	30	-	<b>33,18</b>
	292	50	-	<b>50,38</b>
	1735	70	-	<b>71,26</b>
A-4	123	40	-	<b>39,8</b>
	262	50	-	<b>50,76</b>
	2980	75	-	<b>76,93</b>
A-5	79	35	-	<b>35,97</b>
	257	50	-	<b>51,15</b>
	584	60	-	<b>62,73</b>

Los valores obtenidos para las condiciones de formación de los hidratos para estos gases están en un rango totalmente aceptable comparados con los otros valores representados en la Tabla 7.4, y pueden verificarse de las gráficas obtenidas de estos para una mejor visualización y representados en las Figuras 7.8, 7.9 y 7.10 para los gases ejemplo. Se observa claramente como prácticamente una curva está encima de la otra mostrando la similitud de los resultados.

En este caso todos los gases de la Tabla 7.4 son dulces. En la Tabla se observa que no hay datos para los gases A3, A4 y A5 por el método de las gráficas del Trabajo<sup>2</sup>, esto porque las mismas no los han tomado en cuenta como ejemplos para sus cálculos aunque pueden ser calculados siguiendo los pasos del método gráfico que allí se explica.

También se ha verificado para los gases en estudio que cumplen con el comportamiento esperado, en cuanto a la gravedad específica de los mismos y su influencia en las condiciones de la formación de los hidratos de gas, es decir, a mayor gravedad específica mayor será la temperatura de formación de los hidratos de gas.



**Figura 7.8. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-1 de la Tabla 7.4.**

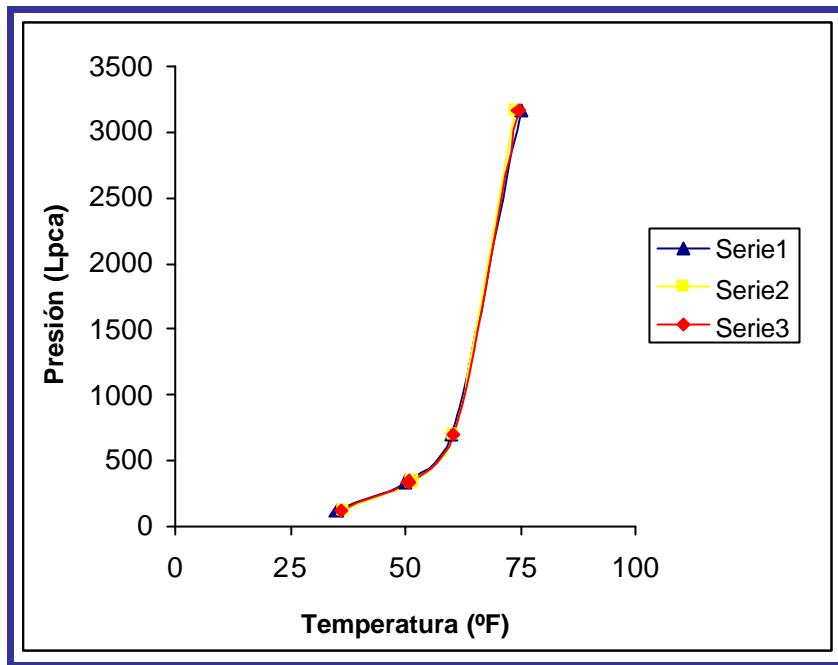


Figura 7.9. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-2 de la Tabla 7.4.

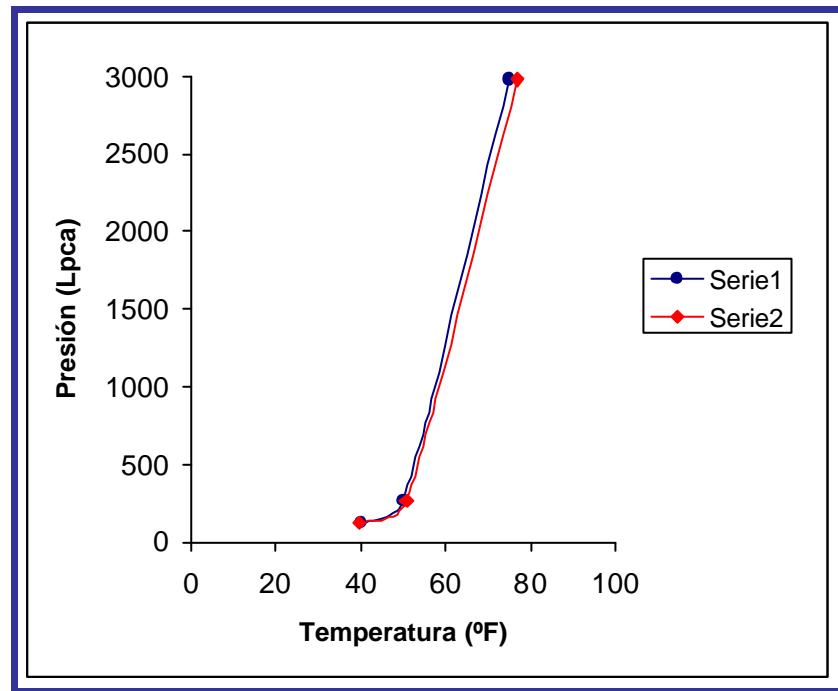


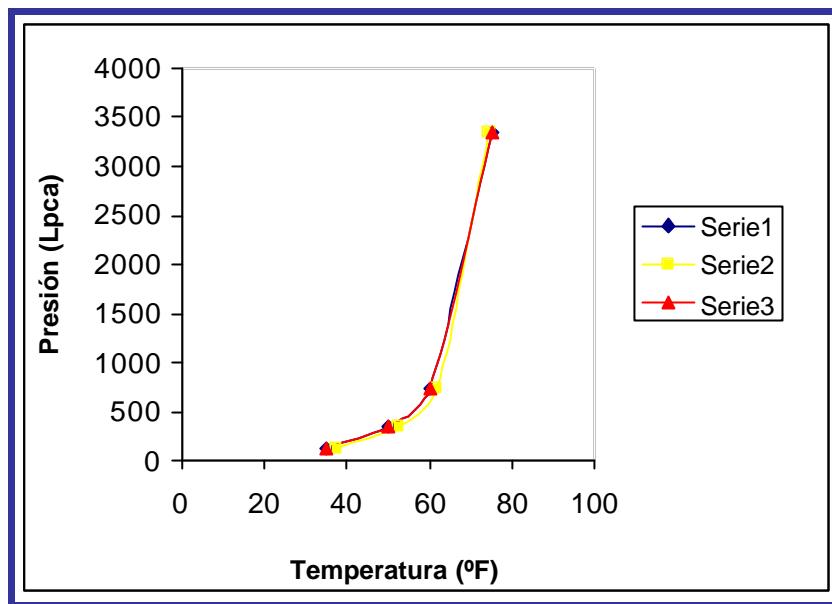
Figura 7.10. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas A-4 de la Tabla 7.4.

**Tabla 7.5. Comparación de la Temperatura de formación de Hidratos entre la Temperatura de Loh ( $T_1$ ) para la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SKR), por medio de las Gráficas ( $T_2$ ) y las obtenidas del Programa ( $T_3$ ) para la Tabla A.14.**

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)		
		$T_1$	$T_2$	$T_3$ (Estructura II)
<b>B-1-1</b>	629	50	49,1	<b>48,02</b>
	3605	70	72,3	<b>68,88</b>
<b>B-2</b>	127	35	37,6	<b>34,99</b>
	353	50	52,4	<b>50,16</b>
	732	60	61,8	<b>60,08</b>
	3350	75	74,5	<b>75,43</b>
<b>B-3</b>	355	50	-	<b>51,06</b>
	2355	70	-	<b>73,23</b>
<b>B-4</b>	174	40	-	<b>41,36</b>
	4330	75	-	<b>85,05</b>
<b>B-5</b>	120	35	-	<b>37,44</b>
	980	60	-	<b>70,4</b>

De la Tabla 7.5, se observa que para los gases B-1-1, B-2 y B-3 los resultados obtenidos son aceptables comparados con los obtenidos por los otros métodos, en los gases B-4 y B-5 los cuales tienen una gravedad específica de 0,9 y 1,0 respectivamente, se observa que a mayor presión existe una diferencia de pronóstico en la temperatura de formación de los hidratos de gas de aproximadamente 10 °F, esto debido a los errores en la determinación de los valores de  $K_{vs}$  para los gases con alta gravedad específica y que con el aumento de la presión se acentúa la desviación de los valores obtenidos para las condiciones de formación por medio del programa con respecto a los experimentales. Sin embargo, estos valores pueden indicarnos que no se encuentran muy alejados de las condiciones a las cuales no se desearían llegar en condiciones operativas y así mantener un rango de seguridad.

En la Figura 7.11, para el gas B-2 se observa que la “Serie 3” representa los valores obtenidos por el programa diseñado para este trabajo es muy similar en su comportamiento a los valores obtenidos por los otros métodos representados con las “Series 1 y 2”.



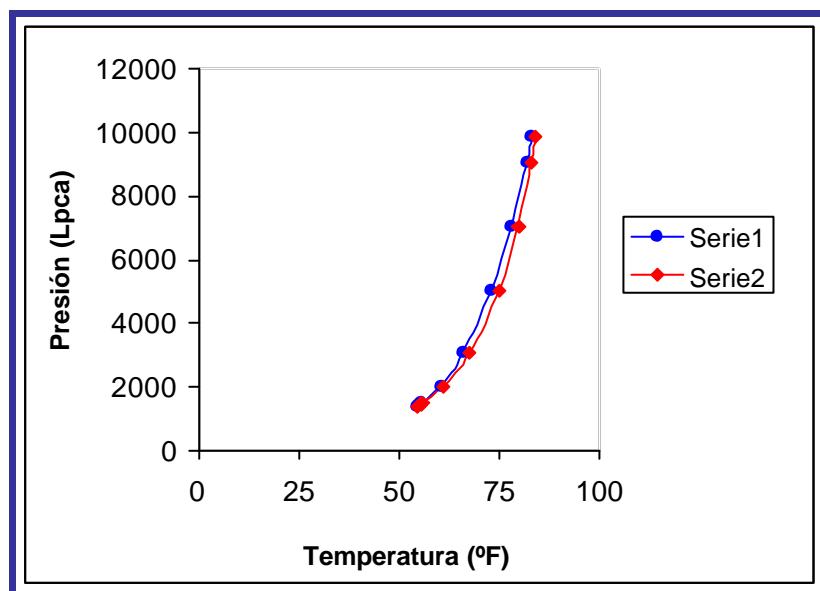
**Figura 7.11. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas B-2 de la Tabla 7.5.**

**Tabla 7.6. Comparación de los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos por el programa que determina las condiciones de formación de los hidratos de gas.**

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)		
		Experimental <sup>17</sup>	Programa Diseñado	
			Estructura I	Estructura II
(1)	1395	54,5	<b>54,63</b>	-
	1395	54,6	<b>54,63</b>	-
	1465	55,3	<b>55,46</b>	-
	1495	55,6	<b>55,8</b>	-
	2025	60,5	<b>60,87</b>	-
	3065	66,0	<b>67,53</b>	-
	5040	73,0	<b>75,03</b>	-
<b>Componente</b>	<b>F. M</b>	7060	<b>79,76</b>	-
<b>Metano</b>	1,000	9050	<b>83,03</b>	-
<b>G.E = 0,552</b>	1,000	9875	<b>84,14</b>	-
(2)	1005	53,2	<b>53,66</b>	-
	1515	58,6	<b>59,88</b>	-
	2015	61,7	<b>64,06</b>	-
	3515	68,8	<b>71,89</b>	-
	4995	74,1	<b>76,59</b>	-
<b>Metano</b>	0,946	6995	<b>80,89</b>	-
<b>Etano</b>	0,054	9025	<b>83,98</b>	-
<b>G.E = 0,578</b>	1,000	9925	<b>85,1</b>	-
(3)	1015	60,2	<b>60,01</b>	-
	1515	65,4	<b>65,22</b>	-
	2015	68,3	<b>68,78</b>	-
	3405	73,8	<b>75,04</b>	-
	5165	78,5	<b>79,77</b>	-
<b>Metano</b>	0,809	7055	<b>83,16</b>	-
<b>Etano</b>	0,191	8985	<b>85,69</b>	-
<b>G.E = 0,643</b>	1,000	9945	<b>86,72</b>	-
(4)	1005	63,2	48,21	<b>63,4</b>
	1005	63,5	48,21	<b>63,4</b>
	1515	68,2	55,25	<b>67,31</b>
	2015	70,4	60,0	<b>69,69</b>
	3025	74,2	66,51	<b>73,49</b>
	5005	78,7	74,09	<b>82,06</b>
	7015	83,1	78,81	<b>92,96</b>
<b>Metano</b>	0,965	9035	82,13	<b>104,57</b>
<b>Propano</b>	0,035	9060	82,17	<b>104,71</b>
<b>G.E = 0,586</b>	1,000	10005	83,42	<b>109,66</b>

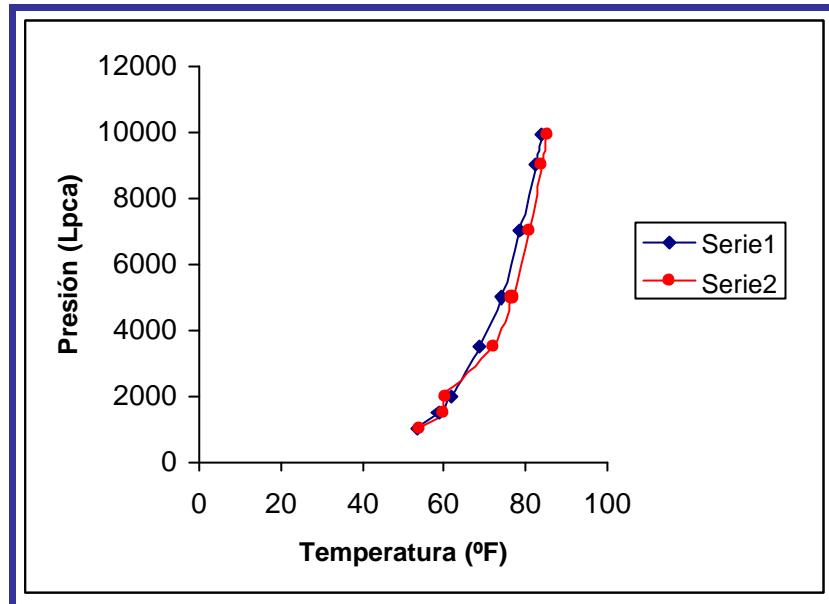
Para la Tabla 7.6 se puede observar que los tres primeros gases no tienen valores de temperatura de formación de los hidratos para la estructura II, esto por el hecho de que ellos no forman tales estructuras. En cambio se tienen valores para el gas (4) que consiste en una mezcla de metano y propano tanto para la estructura I como para la estructura II, esto se ha hecho con el propósito de tratar de interpretar lo que sucede con el programa que es capaz de determinar ambas estructuras para un determinado gas, a su vez se determina que para este gas la temperatura de formación de hidratos para la estructura II ocurre a una temperatura mayor que para la estructura I con lo cual nos indica que es factible que la estructura II se forme y no la estructura I. Para el sistema metano-propano no se tiene la certeza de que forme ambas estructuras, en cambio si ocurre para sistemas metano-etano-propano y etano-propano los cuales han sido demostrados en otros trabajos.

De la Figura 7.12 se aprecia claramente que los resultados obtenidos son los esperados por cuanto la diferencia en la curva obtenida con respecto a la obtenida del trabajo de McLeod y Campbell<sup>17</sup> realizado específicamente para altas presiones en el rango de 1000 a 10000 Lpca.

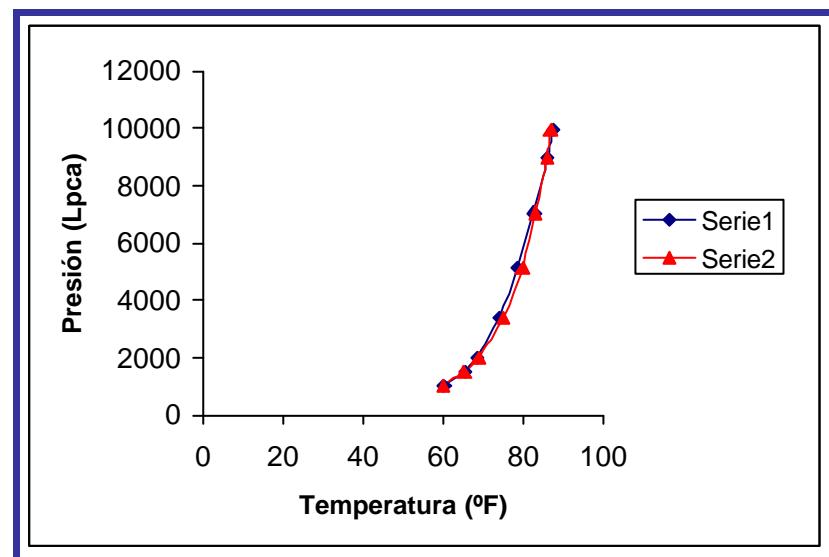


**Figura 7.12. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el Metano puro (1) de la Tabla 7.6.**

En las Figuras 7.13 y 7.14, también se observa que los resultados son los esperados en cuanto a las condiciones de formación de los hidratos de gas, y se comprueba el hecho de que a mayor gravedad específica se obtendrá una mayor temperatura de formación de los hidratos.



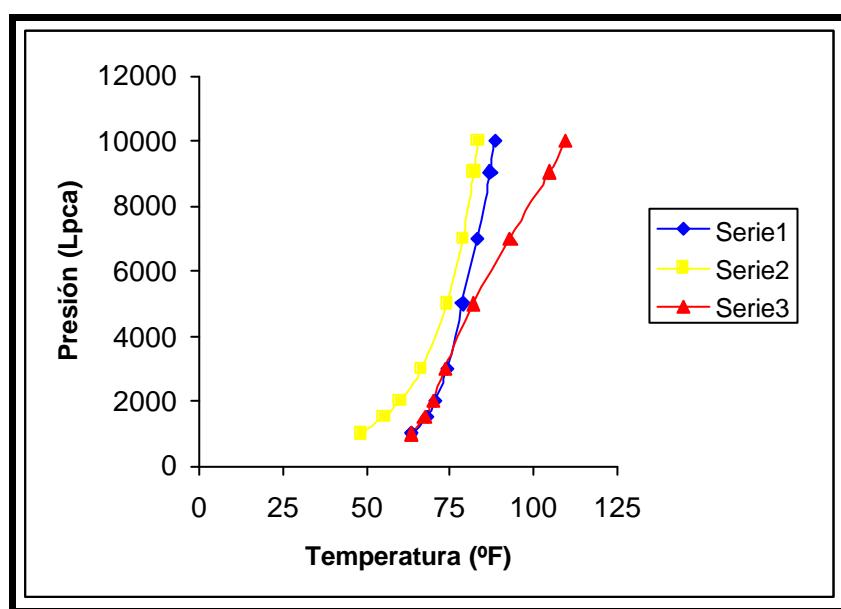
**Figura 7.13. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (2) de la Tabla 7.6.**



**Figura 7.14. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (3) de la Tabla 7.6.**

Para la Figura 7.15 que corresponde al gas (4) la “Serie 1” representa los valores obtenidos por el trabajo de McLeod y Campbell<sup>17</sup>, la “Serie 2” representa los valores de la temperatura de formación para la estructura I y la “Serie 3” representa a la temperatura para la estructura II. Se puede ver que para la “Serie 2” pareciera ser la curva que mejor representa o se acerca a la curva obtenida para los valores de McLeod y Campbell a altas presiones, pero la estructura II es la que realmente se acerca a los valores que se están comparando, por lo menos hasta la presión de 5000 Lpca, luego ocurre una desviación en la que la temperatura de formación aumenta drásticamente, esto se debe principalmente a que para el modelo termodinámico utilizado el rango normal de trabajo llega a los 4000 Lpca y más allá de ese rango las extrapolaciones aumentan su error a medida que se aumenta la presión y la gravedad específica.

La molécula de propano tiene una relación R de diámetros óptima para estabilizar a la cavidad más grande de la estructura II que está formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos, mientras que el metano estabiliza a la cavidad más pequeña de la estructura II formada por 12 pentágonos mejor que en la estructura I, esto se puede verificar de la Tabla 4.2, por lo tanto la estructura II se hace más estable que la estructura I.



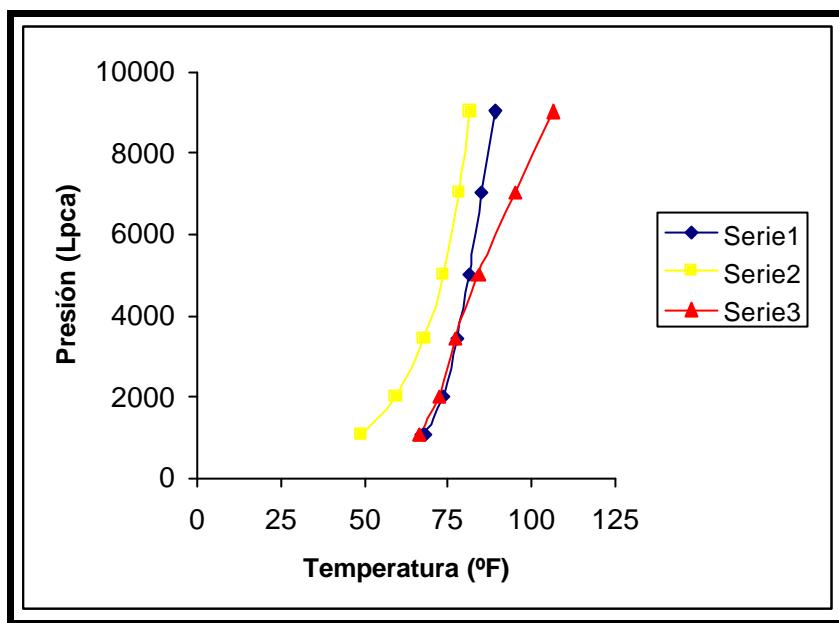
**Figura 7.15. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (4) de la Tabla 7.6.**

Tabla 7.7. Análisis para Otros Gases.

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)		
		Experimental <sup>17</sup>	Programa Diseñado	
			Estructura I	Estructura II
(5)	1075	67,4	48,93	<b>66,63</b>
	1075	67,9	48,93	<b>66,63</b>
	2015	73,5	59,53	<b>72,07</b>
<b>Componente</b>	<b>F. M</b>	3425	77,6	<b>77,16</b>
<b>Metano</b>	0,945	5015	81,3	<b>84,06</b>
<b>Propano</b>	0,055	7015	85,2	<b>94,89</b>
<b>G.E = 0,605</b>	1,000	9025	89,2	<b>106,58</b>
(6)	835	48,9	-	<b>47,24</b>
	1115	53,3	-	<b>50,61</b>
	1315	54,6	-	<b>52,42</b>
	1515	55,7	-	<b>53,93</b>
<b>Metano</b>	0,974	1805	58,2	<b>55,81</b>
<b>n-Butano</b>	0,026	5015	72,5	<b>73,95</b>
<b>G.E = 0,591</b>	1,000	9565	82,2	<b>262,66</b>
(7)	1015	53,9	-	<b>53,24</b>
	1260	56,2	-	<b>55,52</b>
	1545	57,8	-	<b>57,54</b>
	1545	57,9	-	<b>57,54</b>
	2015	60,2	-	<b>60,16</b>
	2605	62,8	-	<b>62,98</b>
	3465	66,7	-	<b>67,11</b>
	4955	71,5	-	<b>75,61</b>
<b>Metano</b>	0,947	6995	76,6	<b>109,68</b>
<b>n-Butano</b>	0,053	8935	80,4	<b>213,75</b>
<b>G.E = 0,628</b>	1,000	9925	82,2	<b>300,64</b>
(8)	985	59,8	-	<b>61,7</b>
	3055	71,7	-	<b>70,03</b>
	4875	76,0	-	<b>80,35</b>
	5005	76,4	-	<b>81,55</b>
<b>Metano</b>	0,986	6915	80,3	<b>116,29</b>
<b>Iso-Butano</b>	0,014	7125	80,1	<b>122,94</b>
<b>G.E = 0,571</b>	1,000	9025	84,1	<b>218,82</b>

El análisis realizado para el gas (4) de la Tabla 7.6 se aplica de igual manera para el gas (5) de la Tabla 7.7, consiste en una mezcla de metano y propano con una gravedad específica mayor al del gas (4), por lo tanto con temperaturas de formación de hidratos de

gas mayores, formando estructura II y con el mismo problema de desviación en las temperaturas obtenidas a presiones mayores a 4000 Lpca. Con una mayor fracción molar de propano para el gas (5) que en el gas (4) se observa que influye en mayor proporción a la estabilización de la estructura y esto se verifica por medio de las condiciones de formación de los hidratos los cuales ocurren a una mayor temperatura.

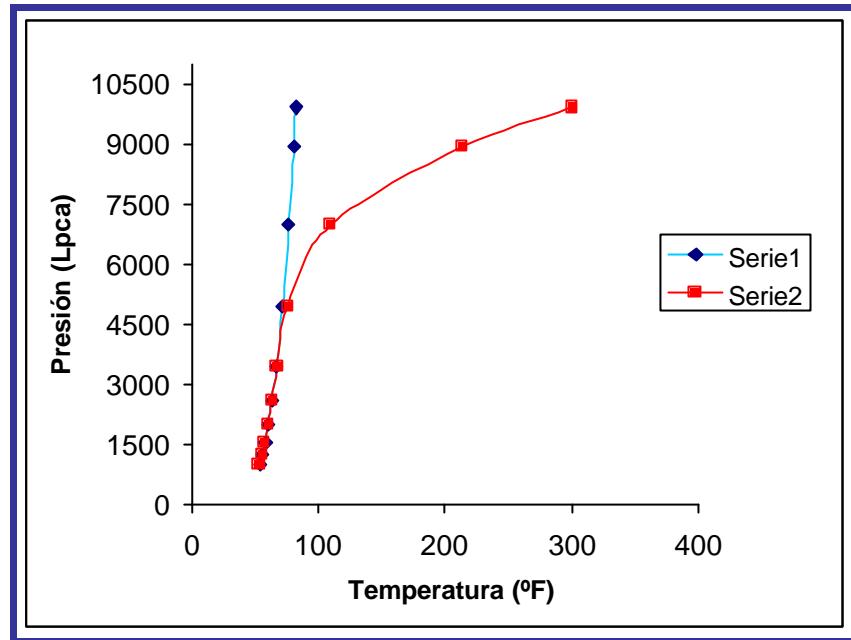


**Figura 7.16. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (5) de la Tabla 7.7.**

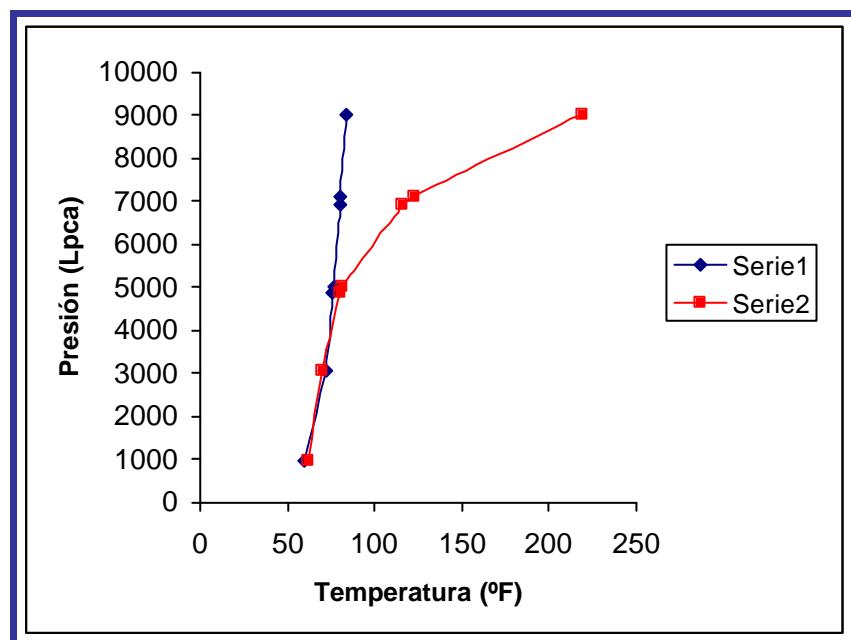
En la Figura 7.17 se representan las curvas que muestran el comportamiento de los resultados obtenidos para el gas (7) que consiste en una mezcla de metano y n-butano, en la Tabla 7.7 no se muestran los valores de la temperatura de formación para la estructura I, esto debido a que la pequeña cantidad de n-butano presente en la mezcla influye en la formación de hidratos de estructura II, estabilizando a la cavidad más grande de la misma, mientras que el metano estabiliza la cavidad más pequeña. El n-butano por si sólo no forma hidratos, pero cuando se encuentra en mezclas con otras moléculas de hidrocarburos éste ayuda a la formación de los mismos.

También en esta Figura se observa la desviación en los valores de la Temperatura de formación de los hidratos a partir de una presión mayor a los 4000 Lpca, con lo cual

coinciden los análisis realizados a los otros gases (Tabla 7.6, 7.7 y 7.8) y que igualmente se observan en las Figuras 7.18, 7.19 y 7.20.



**Figura 7.17. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (7) de la Tabla 7.7.**



**Figura 7.18. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (8) de la Tabla 7.7.**

Tabla 7.8. Análisis para los siguientes gases.

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)		
		Experimental <sup>17</sup>	Programa Diseñado	Estructura II
(9)	975	70,0		<b>68,57</b>
	975	69,2		<b>68,57</b>
	1115	70,6		<b>69,67</b>
	1535	71,9		<b>71,85</b>
	2015	74,0		<b>73,28</b>
	2025	74,3		<b>73,31</b>
	2025	75,0		<b>73,31</b>
	3375	77,0		<b>76,78</b>
	3455	77,3		<b>77,07</b>
	5015	81,2		<b>87,01</b>
Componente	Fracción Molar			
Metano	0,954	7015	84,9	<b>126,02</b>
Iso-Butano	0,046	7115	85,9	<b>129,32</b>
G.E = 0,619	1,000	9185	89,3	<b>237,32</b>
(10)		1965	68,8	<b>68,11</b>
Metano	0,906	2935	72,8	<b>71,78</b>
Etano	0,066	4015	75,8	<b>76,16</b>
Propano	0,018	4895	77,8	<b>80,85</b>
Iso-Butano	0,005	5995	80,3	<b>90,47</b>
n-Butano	0,005	7565	83,3	<b>129,79</b>
G.E = 0,607	1,000	9115	85,8	<b>217,0</b>

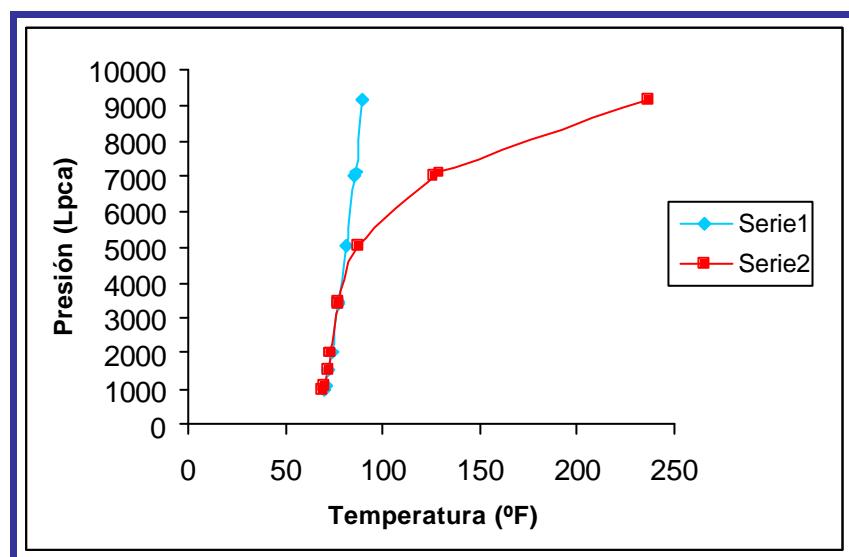
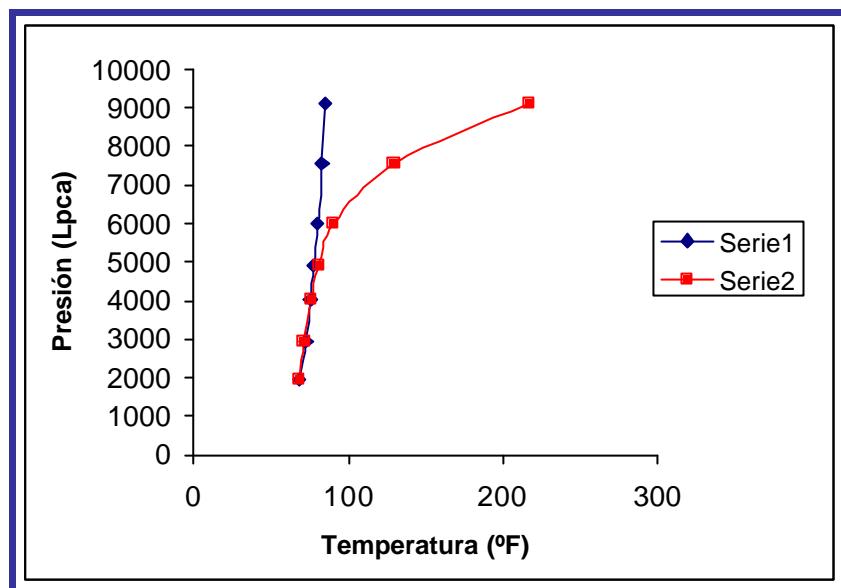


Figura 7.19. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (9) de la Tabla 7.8.

Tanto en la Figura 7.19 como en la 7.20 se observan los comportamientos de los resultados obtenidos coincidiendo con los esperados hasta los valores de presión en donde las extrapolaciones han tenido ciertos errores y presentándose en estas como desviaciones de las temperaturas de formación de los hidratos de gas.



**Figura 7.20. Curvas de Formación de los Hidratos obtenidas por diferentes métodos para el gas (10) de la Tabla 7.8.**

**Tabla 7.9. Análisis de diferentes muestras.**

Componente	Fracción Molar		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
<b>Metano</b>	0,0012	0,0008	0,0530
<b>Etano</b>	0,1140	0,1072	0,0996
<b>Propano</b>	0,7668	0,7650	0,7362
<b>Iso-Butano</b>	0,1180	0,1270	0,1102
<b>G.E =</b>	<b>1,523</b>	<b>1,531</b>	<b>1,475</b>

**Tabla 7.10. Comparación de las condiciones de formación de los hidratos de gas para los gases de la Tabla 7.9. (Estructura II)**

Gas	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)	Programa Diseñado	
			Presión (lpc) <b>58,02</b>	Temperatura (°F) <b>38,18</b>
<b>Muestra 1</b>	58,02	38,3	<b>60,92</b>	<b>37,61</b>
<b>Muestra 2</b>	60,92	41,0	<b>79,77</b>	<b>38,17</b>
<b>Muestra 3</b>	79,77	43,7		

De la Tabla 7.9 <sup>18</sup> observamos que los gases en estudio poseen una alta gravedad específica, esto por el hecho de que el mayor contenido de las mezclas son precisamente los componentes más pesados como el propano seguido del iso-butano y luego el etano, mientras que el metano se encuentra en menor cantidad.

También se observa que para estos gases a una presión relativamente baja, la temperatura de formación de los hidratos de gas está muy por encima del punto de congelación del agua y se puede observar que a pesar de que no cumple con la limitación del mínimo contenido de metano y la distribución del contenido de los demás elementos, es decir, el etano debería ser el que sigue en mayor cantidad y luego el propano, esto no ocurre en estas muestras y aún así los resultados obtenidos son los esperados.

Para los gases en los cuales se presentó el problema de desviación de la temperatura a presiones por encima de los 4000 Lpca, se aplicaron métodos experimentales específicos para obtener las condiciones de formación de los hidratos a elevadas presiones con lo cual hace que su determinación por medio de extrapolaciones de los valores de Kvs sean menos cercanas a las reales.

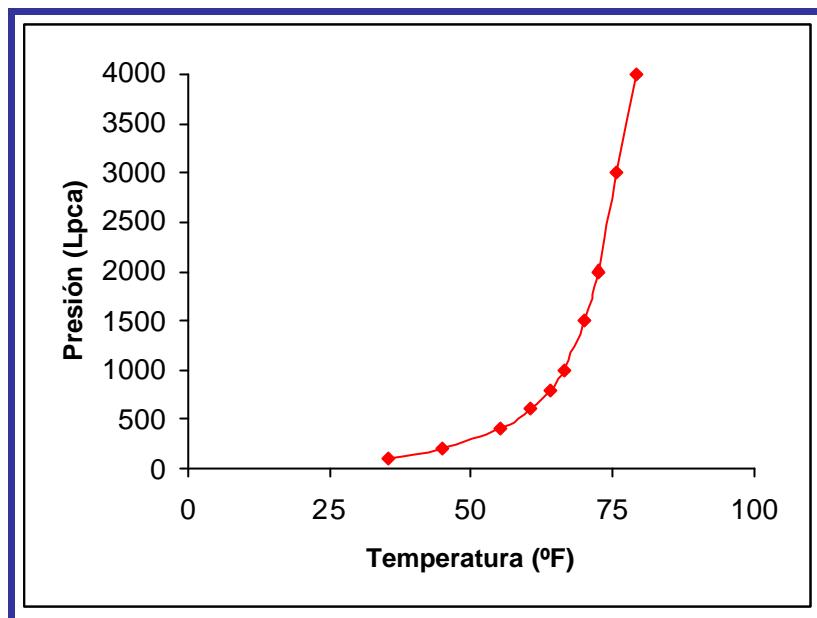
El programa consiste de dos partes, una que determina las condiciones de formación de los hidratos de gas en base seca y otra que determina la concentración de inhibidores necesaria para obtener una disminución aceptable de la temperatura de formación de los hidratos e igualmente determina la temperatura a la cual se reduciría la temperatura de formación con una cierta concentración de inhibidores químicos. Para la parte de la inhibición química no se reporta ningún resultado debido a que para estos métodos se obtienen los valores esperados para las ecuaciones (4.8 y 4.9) de Hammerschmidt y

Nielsen-Bucklin respectivamente, las cuales fueron utilizadas para este propósito; esto por el hecho de que para obtener un valor al aplicar una simple ecuación, el error que se obtendría sería si se introduce un número equivocado.

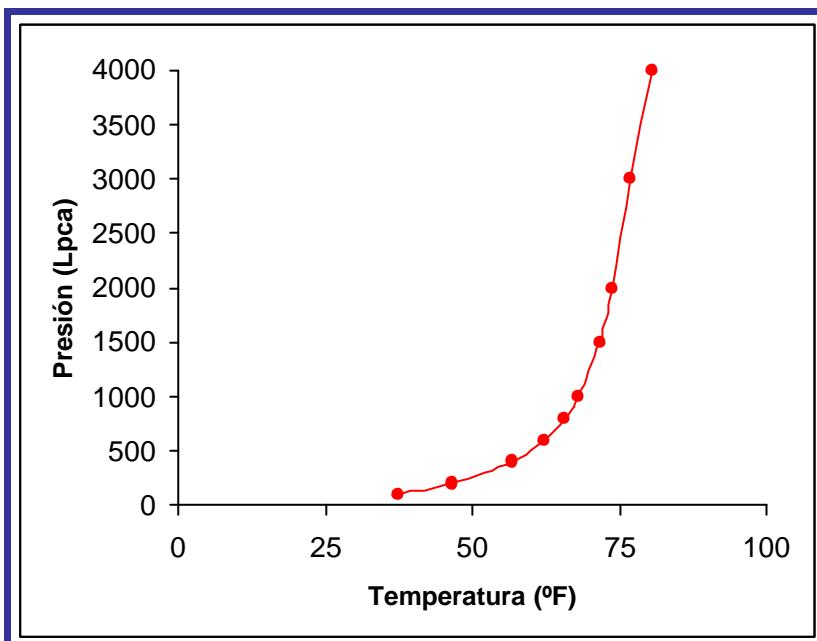
Si las condiciones de formación de los hidratos de gas pueden ser determinadas por métodos alternos como el presente, entonces es mucho mejor aplicar un método que permita adelantarse a una posible formación de hidratos mediante la continua evaluación de sus propiedades y evitar así el uso de métodos de inhibición química. Conociendo las condiciones a las cuales se formarían los hidratos de gas, se controlarían las operaciones de manejo del gas y así las posibles interrupciones en las mismas.

**Tabla 7.11. Resultados de las condiciones de formación de hidratos para las muestras de la Tabla A.15.**

Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas Estructura II		
Muestras	Presión (Lpca)	Temperatura (°F)
Gas (1)	100	35,49
	200	44,84
	400	55,11
	600	60,60
	800	64,08
	1000	66,49
	1500	70,20
	2000	72,44
	3000	75,77
	4000	79,39
Gas (2)	100	37,23
	200	46,55
	400	56,78
	600	62,21
	800	65,64
	1000	68,01
	1500	71,61
	2000	73,74
	3000	76,89
	4000	80,38



**Figura 7.21. Curva de Formación de Hidratos para el Gas (1) de la Tabla 7.11.**



**Figura 7.22. Curva de Formación de Hidratos para el Gas (2) de la Tabla 7.11.**

El Gas (1) y el Gas (2) son muestras que corresponden a una Planta de Compresión (A) y otra (B) respectivamente que operan en el Oriente del País, ambas Plantas se encuentran operando a las mismas condiciones de presión y temperatura, la composición de los gases son parecidas. Para el Gas (1) de la Planta (A) la presión de operación a la salida es de 1270 Lpc con una temperatura de 90 °F, a estas condiciones se determinó por medio del programa que no se forman hidratos de gas (Ver También Figura 7.21). En pozos lejanos cuyas condiciones de presión están entre: 1080 – 1100 Lpc y una temperatura de 80 °F se pudo determinar que a estas condiciones no se forman hidratos de gas, pero se han formado en sitios donde por el terreno, la temperatura baja a niveles de 35° - 40° F, obteniendo así las condiciones favorables para la formación de los hidratos.

A la salida de la Planta (A) se está inyectando metanol a razón de 1 Gal/MMPCN. Esto se puede evitar si se toman las medidas necesarias para operar a condiciones en las cuales no se puedan formar los hidratos de gas. El programa diseñado permite determinar estas condiciones y así no solo evitar el uso de inhibidores químicos peligrosos y costosos sino que también se previene la formación de estos compuestos.

El mismo análisis se aplica para la Planta (B) ya que las condiciones de operación son las mismas a las de la Planta (A).

**CONCLUSIONES**

A continuación se puede sintetizar de manera simple todo lo que se ha tratado sobre los hidratos de gas, de los resultados que se han obtenido del diseño del programa y de sus aplicaciones.

- El modelo termodinámico aplicado en el diseño del programa permite establecer el tipo de estructura (I y II) que se forma a determinadas condiciones de presión, temperatura y composición para gases naturales
- Los resultados obtenidos para las condiciones de formación de los hidratos de gas son los esperados para los gases que cumplen con las suposiciones del modelo termodinámico y consistentes con los valores experimentales
- El programa se aplica en un amplio rango de temperaturas y de presiones permitiendo una mayor comparación con métodos alternos
- En sistemas metano-propano, la temperatura de formación de los hidratos para la estructura II es mayor que para la estructura I, esto debido a la mayor estabilidad ofrecida por el propano a la estructura
- En gases ácidos con alto contenido de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno las condiciones de formación de los hidratos de gas se obtienen con mayor facilidad que en gases dulces, debido a la gran estabilidad que proveen las moléculas del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a las cavidades de las estructuras
- Se comprobó que a mayor gravedad específica, es más fácil alcanzar las condiciones necesarias para la formación de los hidratos de gas, debido a que se obtienen a menores presiones y mayores temperaturas
- Aplicando el programa en campo se puede evitar la costosa y peligrosa operación de la inhibición química producto del uso de Metanol, Dietilenglicol (DEG) y Trietilenglicol (TEG)

- El programa es fácil de instalar y de utilizar, se obtienen los resultados con velocidad, cuenta con un manual sencillo donde se describen sus características y funciones
- El programa puede ser utilizado en campo para realizar evaluaciones continuas de las condiciones de formación de los hidratos de gas

**RECOMENDACIONES**

- Aplicar el programa en campo de manera continua y así evaluar las condiciones de formación de los hidratos de gas para evitar el uso de los costosos métodos de inhibición
- Aplicar el programa hasta presiones de 4500 Lpca, y verificar los resultados para presiones mayores
- Integrar este tipo de programas con otros que tengan en cuenta aplicaciones en la Industria del Petróleo y el Gas, como por ejemplo los que tienen que ver con la prevención de la deposición de asfaltenos y parafinas
- Realizar trabajos similares para gases más pesados que puedan formar hidratos y los efectos que estos tienen sobre la formación de las estructuras
- Estimular el estudio de la formación de los hidratos de gas en otros sistemas, como en tuberías de producción de gas
- Incluir en el programa otros métodos de inhibición de los hidratos de gas
- Estudiar en laboratorios las condiciones de formación de los hidratos de gas para aumentar el conocimiento sobre estos compuestos y aplicar los mismos para el diseño de nuevos programas de prevención de la formación de los hidratos de gas
- Motivar al estudio de los hidratos de gas en otras áreas que aporten beneficios a la Industria del gas.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Adler, S.B., Ozkardesh, H., Spencer, C.F., "Water/hydrocarbon systems pose special problems", Oil and Gas Journal, Nov. 17, 1980, Vol. 78, N° 46, 107-113.
2. Baillie Chris, and Wichert Edward, "Chart gives hydrate formations temperature for natural gas", Oil and Gas Journal, Apr. 6, 1987, Vol. 85, N° 14, 37-39.
3. Carson, D.B., and Katz, D.L., "Natural Gas Hydrates", Petroleum Transactions, AIME, 1942, Vol. 146, 150-158.
4. Hammerschmidt, E.G., "Preventing and removing gas hydrate formations in natural gas pipelines", Oil and Gas Journal, May 11, 1939, Vol. 37, N° 52, 66-72.
5. Loh James, Maddox, R.N., and Erbar, J.H., "New hydrate formation data reveal differences", Oil and Gas Journal, May 16, 1983, Vol. 81, N° 20, 96-98.
6. Wagner J, Erbar R, and Majeed A., "AQUA\*SIM - Phase equilibria and hydrate inhibition using PFGC equation of State", Proceedings 64<sup>th</sup> Annual Conv. GPA, Houston. Tx., March 18 – 20, 1985, 129-136.
7. Katz, D.L., et al.: "Handbook of Natural Gas Engineering", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York City, 1959, pp 802.
8. McCain, W.D. Jr., "The Properties of Petroleum Fluids", second edition, PennWell Books, Tulsa, 1989, pp 548.
9. Group Ommaryaghi., "Methane Hydrates".  
[\(http://www.personal.umich.edu/~Lkomjith/methane\\_hydrate.htm\).](http://www.personal.umich.edu/~Lkomjith/methane_hydrate.htm)
10. "Gas hydrates and their prevention".  
[\(http://iptnts.ipt.ntnu.no/jsgfag/naturgass/parlaktuna/chap4.pdf\).](http://iptnts.ipt.ntnu.no/jsgfag/naturgass/parlaktuna/chap4.pdf)

11. Majeed H. Yousif. “Control of Natural Gas Hydrates” measurement and modeling of the rate of decomposition of a Hydrate plug. IIT Research Institute Westport Technology Center International. Gas Hydrates Technology, October 18, 1996, pp 17.  
  
(<http://www.mms.gov/tarprojects/249/249AA.pdf>).
12. Covington Kimberly, Hlavinka Michael W., “Selection of hydrate suppression methods for gas streams” Bryan Research & Engineering, Inc. 8<sup>th</sup> Annual Energy Week Conference 1997.  
  
(<http://www.dct.tudelft.nl/ttf/hydrate.htm>)
13. Morris K. E. “Dehydration and Hydrate Prevention” Oil and Gas Facilities School Exxon Company U.S.A. 1979.
14. Poettmann, F.H., Sloan, E.D., Mann, S.L., McClure, L.M., “Vapor-Solid Equilibrium Ratios for Structure I and II Natural Gas Hydrates” Proceedings 68<sup>th</sup> Annual GPA Convention, March 13-14, San Antonio Texas, 1989, 60-74.
15. “Molecular Simulation of Gas Hydrates”.  
  
(<http://web.mit.edu/caozt/www/Research/Research.html>).
16. M.M. Mooijer-van den Heuvel, C.J. Peters., “Gas Hydrates”.  
  
(<http://www.dct.tudelft.nl/ttf/hydrate.htm>).
17. McLeod, Harry. O. and Campbell, John. M., “Natural Gas Hydrates at Pressures to 10000 psia”, Transactions AIME, June 1961, Vol. 222, 590-594.
18. Makogon, Y.F., “Hydrates of Hydrocarbons”, PennWell Publishing Co., Tulsa Oklahoma, 1997, pp. 482.
19. Makogon, Y.F., “Hydrates of Natural Gas”, PennWell Publishing Co., Tulsa Oklahoma, Translated by W.J.Cieslewicz, 1981.

20. Comunicación por e-mail con el Profesor Yuri Makogon a la dirección de correo:  
(makogon@spindletop.tamu.edu)
21. Hammerschmidt, E.G., "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines", Ind. Eng. Chem., 1934, Vol 26, 851.
22. Jhaveri, J and Robinson, D.B., "Hydrates in the Methane-Nitrogen System", Canadian J. Chem. Eng., 1965, Vol 45, 75.
23. Sloan, E. D.; "The CSM hydrate Program", Proceedings of the 64<sup>th</sup> Annual GPA Convention, Houston, Texas, March 18-20, 1985.
24. Zimmermann, L., "Vapor-Solid Equilibrium Ratios for Structure I Natural Gas Hydrates", Thesis # T-3401, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1987.
25. Holder, G.D. and Hand, J.H., "Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures", J. AIChE, May, 1982, Vol 28, Nº.3, 440.

### GLOSARIO DE TÉRMINOS

#### “A”

**Adhesión:** Fuerza que mantiene juntas a moléculas diferentes.

**Adsorción:** Fenómeno de superficie exhibido por un sólido (adsorbente) que le permite mantener o concentrar gases, líquidos o sustancias disueltas sobre su superficie; esta propiedad es debida a la adhesión. Por ejemplo, el agua que queda adherida a la superficie de un metal es agua adsorbida.

**Aglomeración:** Agrupamiento de partículas individuales.

**Aglomerado:** Grupos más grandes de partículas individuales.

**Arena:** Material granular suelto, resultante de la desintegración de las rocas; está formado fundamentalmente por sílice.

**Átomo:** De acuerdo con la teoría atómica, es la menor cantidad de un elemento que es capaz de entrar en combinación química o que puede existir aisladamente.

#### “C”

**Compresibilidad:** Es la fracción de cambio de volumen por cambio unitario de presión ( $\text{lpc}^{-1}$ ).

#### “D”

**Densidad:** Se define la densidad de una sustancia como su masa por unidad de volumen.

**Deshidratación:** Acción de remover a un compuesto el agua libre o el vapor de agua en mezcla.

**Disociación:** Subdivisión de un compuesto en dos o más moléculas, átomos o iones, la expresión se aplica usualmente al efecto de la acción de calor o de solventes sobre sustancias disueltas. La reacción es reversible y no tan permanente como la descomposición, es decir que, cuando se elimina el solvente, los iones se recombinan.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

---

### “E”

**Enlace Covalente:** Es el enlace que se establece cuando los átomos comparten electrones (No hay cesión).

### “F”

**Flujo Turbulento:** Flujo de un fluido en el cual la velocidad en un punto dado cambia constantemente en magnitud y dirección; el recorrido del fluido sigue un curso errático y varía continuamente.

**Fracción Molar:** Se utiliza para definir la composición de una mezcla de sustancias, y se define como el cociente de una especie A en mol entre los moles totales de dicha mezcla. El porcentaje en mol de la especie A es 100 multiplicado por su fracción molar ( $100y_A$ ).

### “G”

**Gravedad Específica** Se define como la razón de la densidad de un gas a determinada presión y temperatura a la densidad del aire a la misma temperatura y presión, generalmente 60 °F y presión atmosférica, siendo la densidad del aire la densidad de referencia para determinar la gravedad específica de los gases y la densidad del agua la densidad de referencia para calcular la gravedad específica de los líquidos.

### “T”

**Interfaz:** Superficie de contacto entre fluidos adyacentes. Por ejemplo, Gas-Agua, Agua-Petróleo, etc.

### “M”

**Molécula:** Cuando los átomos se combinan, forman una molécula. En el caso de un elemento, así como en el de un compuesto, una molécula es la unidad más pequeña que todavía retiene las propiedades químicas de la sustancia.

### “P”

**Peso Molecular:** Suma de los pesos atómicos de todos los átomos que forman una molécula de un compuesto químico.

**Punto Cuádruple:** Es el punto en el cual cuatro fases coexisten en equilibrio a las mismas condiciones de presión y temperatura. Por ejemplo, hidrato-hidrocarburo gaseoso-hidrocarburo líquido-Agua líquida.

**Punto Triple:** Es el punto en el cual tres fases coexisten en equilibrio a las mismas condiciones de presión y temperatura. Por ejemplo, hidrocarburo gaseoso-hidrocarburo líquido-Agua líquida.

### “R”

**Resistencia Eléctrica:** Es la resistencia ofrecida por un determinado material al paso de la corriente eléctrica, expresada en Ohmios -metros.

### “S”

**Sobresaturación** Se produce cuando una solución contiene una concentración de soluto en el solvente más alta que la que normalmente corresponderá a la solubilidad a una temperatura dada. Se trata de una condición inestable, pues el soluto en exceso se separa cuando la solución es sembrada introduciendo en ella un cristal de soluto.

**Solubilidad:** Grado con que una sustancia se disuelve en un solvente determinado.

**Solución:** Mezcla de dos o más componentes que forman una fase única homogénea. Las soluciones pueden ser de un sólido en un líquido, de un gas en un líquido o de un líquido en otro líquido.

**Solución Saturada:** Una solución es saturada si contiene a una temperatura dada la mayor cantidad de soluto que puede mantener en solución a esa temperatura.

**Soluto:** Sustancia que está disuelta en otra, llamada solvente.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

---

**Solvente:** Líquido para disolver una sustancia (el soluto).

### “V”

**Valencia:** Número que representa el poder de combinación de un átomo, es decir, el número de electrones ganados, perdidos o compartidos por átomo en una sustancia compuesta. También es una medida del número de iones hidrógeno con los cuales un átomo se puede combinar o a los cuales puede remplazar. Por ejemplo, un átomo de oxígeno se combina con dos de hidrógeno y, por lo tanto tiene una valencia de 2. Así hay átomos, radicales e iones monovalentes, bivalentes, trivalentes, etc.

**Volumen Específico:** Es una propiedad intensiva que se obtiene dividiendo una propiedad extensiva, en este caso el volumen entre la cantidad total, es decir volumen entre la masa del fluido. Por ejemplo si el volumen de un fluido es  $200 \text{ cm}^3$  y la masa del fluido es 200 g, el volumen específico del fluido es  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La Figura A.1<sup>18</sup> muestra un esquema que abarca de manera general el tema relacionado a los hidratos de gas, tocando tópicos como los hidratos de gas que se forman naturalmente en la Tierra y en el Espacio, caracterización de los formadores de hidratos, prevención, así como las propiedades de los hidratos, por ejemplo: densidad, permeabilidad y otras.

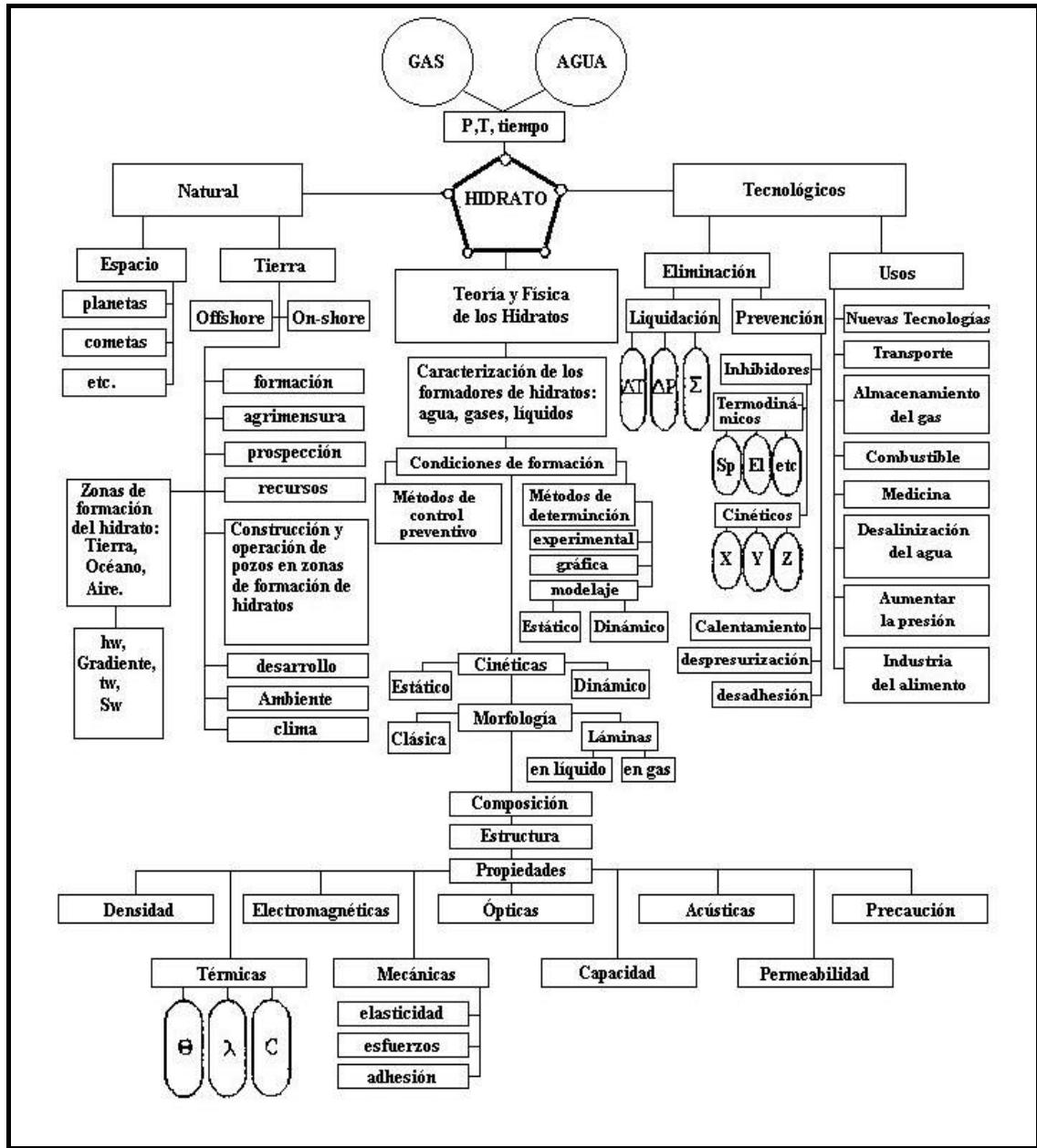


Figura A.1. Representación esquemática de los distintos Tópicos relacionados con los Hidratos de Gas.

**Tabla A.1. Ecuaciones para las Relaciones de Equilibrio del Hidrato de Estructura I.**

<b>Componente</b>		<b>Ecuaciones</b>
<b>Metano</b>	T > 32 °F =	$\text{Log K} = 12,9293 - 0,858747 \text{ Log P} - [5086,41 + 22,2952 \text{ Log P} + 53,1254 (\text{Log P})^2 - 13,3721 (\text{Log P})^3] / T$ (A.1)
	T < 32 °F =	$\text{Log K} = 5,51493 - 0,933956 \text{ Log P} - 1528,07 / T$ (A.2)
	Factor de Corrección	$C = 1,0088 - 0,765 Y_2$ (A.3)
<b>Etano</b>	T > 32 °F =	$\text{Log K} = -1,47826 + 6,81400 \text{ Log P} - [3987,54 \text{ Log P} - 1923,55] / T$ (A.4)
	T < 32 °F =	$\text{Log K} = 8,1677 - 1,1939 \text{ Log P} - 2935,0 / T$ (A.5)
<b>Sulfuro de Hidrógeno</b>	T > 32 °F =	$\text{Log K} = 20,80520 - 8,27846 \text{ Log P} + 1,75247 (\text{Log P})^2 - [9114,76 - 3114,4 \text{ Log P} + 758,078 (\text{Log P})^2] / T$ (A.6)
	T < 32 °F =	$\text{Log K} = 5,99384 - 0,896920 \text{ Log P} - 2458,80 / T$ (A.7)
<b>Dióxido de Carbono</b>	T > 32 °F =	$\text{Log K} = 3,2538 + 3,1190 \text{ Log P} - [660,39 + 1962,5 \text{ Log P}] / T$ (A.8)
	T < 32 °F =	$\text{Log K} = 5,22349 - 0,956062 \text{ Log P} - 1558,0 / T$ (A.9)
<b>Nitrógeno (H<sub>2</sub>S ausente)</b>	T > 32 °F =	$\text{Ln (K)} = 174,82 - 44553 / T - 1,43 \text{ E-6 * P} - 0,5996 * \text{Ln (P)} + 20,9 / P - 7798 / P^2 - 0,15963 * T$ (A.10)
	T < 32 °F =	$\text{Ln (K)} = 35,49 + 964 / T - 0,001396 * P + 5,603 * \text{Ln (P)} - 87,46 / P - 0,06486 * T - 2972,6 * \text{Ln (P)} / T$ (A.11)
<b>Nitrógeno (H<sub>2</sub>S presente)</b>	T > 32 °F =	$\text{Ln (K)} = 74,02 - 45325 / T + 5,56 \text{ E-5 * P} - 0,32788 * (\text{Ln (P)})^2 + 815,4 / P - 29564 / P^2 + 1185861 * \text{Ln (P)} / (T^2)$ (A.12)
	T < 32 °F =	$\text{Ln (K)} = 8,83643 - 2551,94 / T - 0,00725046 * P$ (A.13)

**Tabla A.2. Problema: Cálculo de la presión de Formación de Hidrato a 60 °F para un Gas Natural con la siguiente composición.**

Componente	Fracción Molar - y	Kvs (1832,98 lpc) <sup>a</sup>	Composición del Hidrato y/Kvs
<b>Metano</b>	0,9850	1,03524	0,9514
<b>Etano</b>	0,0120	0,27103	0,0443
<b>Dióxido de Carbono</b>	0,0030	0,70198	0,0043
<b>Nitrógeno</b>	0,0000	5,23459	0,0000
<b>Sulfuro de hidrógeno</b>	0,0000	0,08789	0,0000
<b>Total.....</b>	1,0000	-	1,0000

A 60 °F, El Hidrato se forma a 1832,98 lpc.

La Tabla A.3 <sup>14</sup> muestra un ejemplo del cálculo de la gravedad normalizada de los formadores de hidratos con no formadores de hidratos presentes y la determinación de la temperatura dada la presión de disociación.

**Tabla A.3. Cálculo para determinar cual gráfica de gravedad utilizar @ P = 200 lpc  
y T = 36,0 °F.**

Componente	Composición del Vapor	Composición Normalizada	K <sub>i</sub>	y <sub>i</sub> /K <sub>i</sub>
<b>Metano</b>	0,9137	0,9286	1,4589	0,6263
<b>Etano</b>	0,0508	0,0516	1,0351	0,0491
<b>Propane</b>	0,0156	0,0159	0,0498	0,3133
<b>n-butano</b>	0,0039	0,0040	0,3523	0,0111
*C <sub>5+</sub>	0,0160	-	Infinito	0,0000
<b>Total.....</b>	1,0000	1,0001	-	0,9998
<b>SG</b>	0,6904	0,6001	-	-

\* Peso Molecular = 181,025 lb/lbmol.

En la Tabla A.3 la composición del vapor es la composición real del gas natural para la cual las condiciones de formación del hidrato son calculadas. La composición normalizada es la composición en la cual la fracción de C<sub>5+</sub> es excluida y las cantidades relativas de los componentes restantes, los formadores de hidratos, se mantienen constantes. La sumatoria de y<sub>i</sub> / K<sub>vs,i</sub> = 1,0, es calculada usando la composición original de vapor.

**Tabla A.4. Ecuaciones para el Equilibrio de los Hidratos de Estructura II.**

<b>Sistemas sin H<sub>2</sub>S.</b>	Ecuación para las relaciones de equilibrio sólido-vapor a bajas presiones y T < 32 °F es:	$\ln(K) = A + B/T + C*P + D*SG + E*T + F/SG$ <b>(A.14)</b>
	La ecuación para T > 32 °F, excluyendo al CO <sub>2</sub> es:	$\ln(K) = A + B*SG + C*T + D/P + E/P^2 + F*(P/1000)^2 + G/SG + H*(P/1000)^3 + I*SG*P + J*Ln(P) + L*P + M/T$ <b>(A.15)</b>
	Los valores Kvs del CO <sub>2</sub> son la excepción. La ecuación general para T > 32 °F es:	$\ln(K) = A + B/T + C*P + D/P + E/P^2 + F*(P/1000)^2 + G*T + H*Ln(P) + I*(P/1000)^3$ <b>(A.16)</b>
<b>Sistemas con H<sub>2</sub>S</b>	La ecuación para bajas presiones y T < 32 °F es:	$\ln(K) = A + B/T + C*P + D*SG + E*T + F*MFH^2 + G*MFH^3 + H/MFH + I/MFH^2 + J*MFH*SG + L*MFH*P + M*MFH$ <b>(A.17)</b>
	La ecuación para T > 32 °F es:	$\ln(K) = A + B/T + C*MFH + D*SG + E*Ln(P) + F/P + G/P^2 + H*T + I*(P/1000)^2 + J*(P/1000)^3 + L*MFH^2 + M*MFH^3 + N/MFH + O/MFH^2 + Q*SG*P + R*MFH*SG + S*MFH*P$ <b>(A.18)</b>

**Tabla A.5. Coeficientes para la Ecuación (A.14) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S – T <= 32 °F).**

Componente	A	B	C	D	E	F	R <sup>2</sup>
C <sub>1</sub>	- 14,011	3300,3	- 2,22 E-3	- 2,6677	0,02057	- 0,3154	99,2
C <sub>2</sub>	104,745	- 28667,0	- 1,36 E-2	1,1543	- 0,09011	- 0,4052	99,7
C <sub>3</sub>	105,700	- 30588,0	- 1,32 E-2	1,1961	- 0,09052	- 0,4109	99,8
n-C <sub>4</sub>	112,801	- 31089,0	- 1,28 E-2	1,2741	- 0,09900	- 0,4578	99,8
iso-C <sub>4</sub>	113,760	- 32895,0	- 1,29 E-2	1,4016	- 0,09955	- 0,3956	99,9
CO <sub>2</sub>	30,294	- 7472,0	- 4,25 E-3	- 2,2995	- 0,02308	- 0,5126	97,8
N <sub>2</sub>	- 24,033	6684,3	- 1,91 E-3	- 2,7436	0,02973	- 0,2943	99,7

**Tabla A.6. Coeficientes para la Ecuación (A.15) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S – T > 32 °F).**

Componente	A	B	C	D	E	
C <sub>1</sub>	- 3,8862	- 2,6891	0,016296	1,098	555,2	
C <sub>2</sub>	- 48,4314	0,4489	0,116384	155,330	- 9851,5	
C <sub>3</sub>	- 46,0752	0,4199	0,120725	- 135,638	0,0	
n-C <sub>4</sub>	- 48,2300	0,0354	0,107702	351,280	- 19245,0	
iso-C <sub>4</sub>	- 54,6260	0,1238	0,115242	338,110	- 18643,0	
N <sub>2</sub>	9,5205	- 2,2112	0,0	- 11,860	1765,3	
	F	G	H	I	J	
C <sub>1</sub>	- 0,01637	- 0,25993	0,00089	1,3690 E-4	- 0,337306	
C <sub>2</sub>	0,18459	- 1,32568	- 0,03029	- 2,6146 E-4	- 1,485220	
C <sub>3</sub>	- 0,30192	- 1,49890	0,01152	3,785 E-5	- 2,708630	
n-C <sub>4</sub>	0,25439	- 1,96920	- 0,05415	3,1053 E-4	- 0,825540	
iso-C <sub>4</sub>	0,24466	- 1,88900	- 0,05132	2,2811 E-4	- 0,873060	
N <sub>2</sub>	- 0,02781	0,08466	0,00759	- 2,4974 E-4	- 0,297770	
L	M	R <sup>2</sup>				
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	99,2			
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	99,3			
C <sub>3</sub>	0,0020863	0,0	99,1			
n-C <sub>4</sub>	0,0	0,0	98,9			
iso-C <sub>4</sub>	0,0	0,0	99,0			
N <sub>2</sub>	0,0	- 2494,9	99,6			

## APÉNDICE A

---

**Tabla A.7. Coeficientes para la Ecuación (A.16) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S) – Dióxido de Carbono.**

Variable	Gravedad Específica del Gas		
	0,6	0,7	0,8
<b>A</b>	21,3883	- 9,9559	- 9,3610
<b>B</b>	- 1,08468 E4	0,0	0,0
<b>C</b>	- 1,3538 E-4	0,0	0,0
<b>D</b>	4,43554 E2	81,805	1,3983 E2
<b>E</b>	- 3,36419 E4	- 3,4696 E3	- 5,8310 E3
<b>F</b>	0,013	0,058514	0,05434
<b>G</b>	0,0	0,0232328	0,019155
<b>H</b>	0,0	- 0,20857	- 0,00345
<b>I</b>	0,0	- 0,0110174	- 0,011667
<b>R<sup>2</sup></b>	97,8	96,5	93,6

## APÉNDICE A

---

**Tabla A.8. Coeficientes para la Ecuación (A.17) (Sistemas sin H<sub>2</sub>S – T <= 32 °F).**

Componente	A	B	C	D	
C <sub>1</sub>	7,996	- 2005	0,0021282	- 0,42821	
C <sub>2</sub>	20,62	- 10098,0	- 0,0152816	1,87770	
C <sub>3</sub>	21,29	- 11957,0	- 0,0149128	1,93220	
n-C <sub>4</sub>	42,94	- 15920,0	- 0,0146068	1,95840	
iso-C <sub>4</sub>	39,89	- 16542,0	- 0,0142668	1,73690	
CO <sub>2</sub>	69,723	- 17706,0	- 0,0048472	1,32650	
N <sub>2</sub>	3,507	233,3	- 0,0016459	- 1,15442	
H <sub>2</sub> S	9,425	- 3806,2	- 0,0009574	- 1,41287	
	E	F	G	H	
C <sub>1</sub>	- 0,004387	101,05	- 4177,0	- 7,510 E-4	
C <sub>2</sub>	0,00132	- 1131,7	17110,0	3,825 E-3	
C <sub>3</sub>	0,00120	- 1106,0	16705,0	3,804 E-3	
n-C <sub>4</sub>	- 0,02265	- 1487,1	23843,0	3,581 E-3	
iso-C <sub>4</sub>	- 0,01792	1268,3	- 15394,0	0,0	
CO <sub>2</sub>	- 0,06597	- 1100,6	30161,0	- 2,784 E-3	
N <sub>2</sub>	- 0,001998	850,2	- 14145,0	- 1,661 E-2	
H <sub>2</sub> S	- 0,007137	302,41	- 6280,0	- 1,447 E-3	
	I	J	L	M	R <sup>2</sup>
C <sub>1</sub>	1,15 E-6	29,383	- 0,04143	0,0	99,9
C <sub>2</sub>	- 8,07 E-6	- 5,26	0,05057	0,0	99,8
C <sub>3</sub>	- 8,04 E-6	- 5,39	0,04594	0,0	99,8
n-C <sub>4</sub>	- 7,14 E-6	0,0	0,07130	0,0	99,9
iso-C <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	- 58,996	99,9
CO <sub>2</sub>	4,80 E-6	0,0	- 0,04840	0,0	99,8
N <sub>2</sub>	2,89 E-6	0,0	- 0,00818	0,0	99,9
H <sub>2</sub> S	2,81 E-6	19,911	- 0,01303	0,0	99,9

**Tabla A.9. Coeficientes para la Ecuación (A.18) (Sistemas con H<sub>2</sub>S – T > 32 °F).**

<b>Componente</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	22,211	- 7356,5	10,2471	- 0,97847	- 0,21826
<b>C<sub>2</sub></b>	- 59,155	1307,0	- 21,646	2,30741	- 1,67848
<b>C<sub>3</sub></b>	- 78,909	4727,0	- 19,501	2,72931	- 1,42448
<b>n-C<sub>4</sub></b>	- 140,05	21513,0	- 9,433	4,0430	- 1,04880
<b>Iso-C<sub>4</sub></b>	- 127,67	16795,0	0,0	3,9417	- 1,13015
<b>CO<sub>2</sub></b>	- 3,978	- 2571,0	9,322	- 0,97070	- 0,64167
<b>N<sub>2</sub></b>	45,129	- 11654,0	15,211	- 1,4313	- 0,19267
<b>H<sub>2</sub>S</b>	34,346	- 11010,1	14,6441	- 0,78291	- 0,01803
	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	45,301	- 1255,9	- 0,01066	0,031552	- 0,0001318
<b>C<sub>2</sub></b>	173,97	- 8926,5	0,12746	0,158916	- 0,035831
<b>C<sub>3</sub></b>	252,43	- 12792,4	0,14336	0,20902	- 0,050435
<b>n-C<sub>4</sub></b>	348,91	- 17587,0	0,19615	0,27490	- 0,065701
<b>iso-C<sub>4</sub></b>	325,97	- 16456,0	0,18546	0,25326	- 0,061515
<b>CO<sub>2</sub></b>	40,464	- 1861,8	0,02775	0,029384	- 0,0078205
<b>N<sub>2</sub></b>	7,99	919,7	- 0,03632	0,003146	0,009555
<b>H<sub>2</sub>S</b>	64,734	- 2478,2	- 0,02981	0,097502	- 0,0173543
	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Q</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	- 59,589	130,86	- 3,815 E-4	1,00 E-6	- 3,0233 E-4
<b>C<sub>2</sub></b>	130,248	- 285,65	5,792 E-4	- 9,3 E-7	3,0941 E-4
<b>C<sub>3</sub></b>	125,49	- 274,61	5,924 E-4	- 8,2 E-7	6,0232 E-4
<b>n-C<sub>4</sub></b>	242,7	- 743,2	8,2 E-5	6,3 E-7	6,6917 E-4
<b>Iso-C<sub>4</sub></b>	93,8	91,8	2,175 E-3	- 6,11 E-6	6,8541 E-4
<b>CO<sub>2</sub></b>	- 156,77	739,4	3,31 E-5	1,07 E-6	2,6878 E-4
<b>N<sub>2</sub></b>	- 112,10	375,8	- 3,33 E-5	- 1,4 E-7	- 6,0500 E-4
<b>H<sub>2</sub>S</b>	- 76,232	168,1	- 4,499 E-4	1,14 E-6	1,7315 E-4
	<b>R</b>	<b>S</b>	<b>R<sup>2</sup></b>		
<b>C<sub>1</sub></b>	4,2235	- 0,00112544	99,2		
<b>C<sub>2</sub></b>	- 9,649	0,00177421	99,0		
<b>C<sub>3</sub></b>	- 11,436	0,00161249	98,7		
<b>n-C<sub>4</sub></b>	- 34,763	0,0022188	98,6		
<b>Iso-C<sub>4</sub></b>	- 35,408	0,0018496	98,8		
<b>CO<sub>2</sub></b>	6,378	- 0,00107529	99,2		
<b>N<sub>2</sub></b>	5,152	- 0,00186488	99,4		
<b>H<sub>2</sub>S</b>	3,2308	- 0,00110619	99,7		

Tabla A.10. Análisis para diferentes gases.

Componentes	Fracción Molar del Gas				
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Metano	0,985	0,9137	0,833	0,689	0,454
Etano	0,012	0,0508	0,076	0,147	0,457
Propano	-	0,0156	0,040	0,062	0,089
Iso-Butano	-	-	0,010	-	-
n-Butano	-	0,0039	0,021	0,034	-
Dióxido de Carbono	0,003	-	-	-	-
Nitrógeno	-	-	0,020	0,063	-
Sulfuro de Hidrógeno	-	-	-	0,005	-
C5+ *	-	0,016	-	-	-
G.E	0,5626	0,6904	0,6828	0,764	0,8615
G.E normalizada	0,5626	0,60	0,6828	0,764	0,8615
*PM = 181.025	-	-	-	-	-

Tabla A.11. Análisis de los Gases de referencia.

Componente	Fracción Molar del Gas	
	G-1	G-2
Metano	0,814	0,426
Etano	0,045	0,060
Propano	0,005	0,040
Iso-Butano	0,002	0,018
n-Butano	0,002	0,015
Iso-Pentano	0,001	0,004
n-Pentano	0,001	0,005
Hexano	-	0,007
Dióxido de Carbono	0,060	0,080
Nitrógeno	0,020	0,030
Sulfuro de Hidrógeno	0,050	0,315
G.E	0,6876	0,9899
G.E normalizada	0,684	0,962

**Tabla A.12. Análisis de diferentes Gases.**

<b>Componente</b>	<b>Fracción Molar</b>						
	<b>D</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>4-H</b>	<b>5</b>	<b>6-K</b>	<b>7-A</b>
<b>Metano</b>	0,8641	0,9320	0,8800	0,7516	0,8250	0,674	0,9497
<b>Etano</b>	0,0647	0,0425	0,0682	0,0595	0,0599	0,037	0,0296
<b>Propano</b>	0,0357	0,0161	0,0254	0,0333	0,0326	0,019	0,0081
<b>Iso-Butano</b>	0,0099	-	0,0038	0,0050	0,0030	0,006	0,0020
<b>n-Butano</b>	0,0114	-	0,0089	0,0005	0,0049	0,006	0,0036
<b>Pentano</b>	0,0078	-	0,0101	0,0051	0,0007	-	0,0028
<b>Dióxido de Carbono</b>	-	0,0051	-	0,002	0,002	0,008	0,0042
<b>Nitrógeno</b>	0,0064	0,0043	0,0036	0,143	0,0719	0,250	-
<b>G.E</b>	0,6685	0,597	0,651	0,6939	0,659	0,719	0,5937
<b>G.E normalizada</b>	0,654	0,597	0,632	0,685	0,658	0,719	0,588

**Tabla A.13. Composiciones de Varios Gases.**

<b>Componente</b>	<b>Fracción Molar</b>				
	<b>A-1</b>	<b>A-2</b>	<b>A-3</b>	<b>A-4</b>	<b>A-5</b>
<b>Metano</b>	0,9267	0,8605	0,735	0,6198	0,5471
<b>Etano</b>	0,0529	0,0606	0,134	0,1777	0,1745
<b>Propano</b>	0,0138	0,0339	0,069	0,1118	0,1330
<b>Iso-Butano</b>	0,00182	0,0084	0,008	0,0150	0,0210
<b>n-Butano</b>	0,00338	0,0136	0,024	0,0414	0,0640
<b>Pentano</b>	0,0014	0,0230	0,030	0,0343	0,0604
<b>G.E</b>	0,6032	0,6926	0,7903	0,8967	1,0078
<b>G.E normalizada</b>	0,601	0,65	0,738	0,84	0,912

**Tabla A.14. Otros Gases.**

Componente	Fracción Molar				
	B-1-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Metano	0,864	0,779	0,710	0,642	0,573
Etano	0,002	0,060	0,060	0,060	0,060
Propano	0,002	0,036	0,036	0,036	0,036
Iso-Butano	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005
n-Butano	0,035	0,024	0,093	0,161	0,230
Nitrógeno	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094
Dióxido de Carbono	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
G.E	0,65	0,701	0,801	0,9	1
G.E normalizada	0,65	0,701	0,801	0,9	1

**Tabla A.15. Datos de campo para la composición de dos muestras de diferentes Plantas de Compresión.**

Componente	Fracción Molar	
	Gas (1)	Gas (2)
Metano	0,7689653	0,7330679
Etano	0,1199491	0,1180095
Propano	0,0604752	0,0813742
Iso-Butano	0,0101799	0,0158681
N-Butano	0,0172968	0,0243375
Iso-Pentano	0,0046720	0,0069838
N-Pentano	0,0040910	0,0058988
Hexanos	0,0027492	0,0043975
Heptanos	0,0011334	0,0026936
Octanos	0,0003490	0,0007863
Nonanos	0,0006073	0,0003237
H <sub>2</sub> S	0,0000110	0,0000070
N <sub>2</sub>	0,0001595	0,0001236
CO <sub>2</sub>	0,0093724	0,0061355
G.E	0,7506	0,8025
G.E normalizada	0,722	0,759

**B.1. Introducción a Visual Basic versión 6.0 Profesional (Herramienta Utilizada).**

La palabra “Visual” hace referencia al método que se utiliza para crear la interfaz gráfica de usuario. En lugar de escribir numerosas líneas de código para describir la apariencia y la ubicación de los elementos de la interfaz, simplemente puede agregar objetos que ya han sido fabricados por el programa dentro de la pantalla.

La palabra “Basic” se refiere al lenguaje BASIC (Beginners All-Purpose Symbolic Instruction Code), uno de los lenguajes más utilizados por los programadores. Visual Basic ha evolucionado del lenguaje BASIC original y ahora contiene centenares de instrucciones, funciones y palabras claves, muchas de las cuales están directamente relacionadas con la interfaz gráfica de Windows.

El lenguaje de programación Visual Basic puede tener aplicaciones para Microsoft Excel, Microsoft Access y muchas otras aplicaciones Windows, Visual Basic dispone de las siguientes herramientas:

- Las características de acceso a datos le permite al usuario crear bases de datos, aplicaciones cliente, y componentes de servidor para los formatos de las bases de datos más conocidas, incluidos en Microsoft SQL Server, etc.
- Las tecnologías ActiveX<sup>TM</sup> le permite usar la funcionalidad proporcionada por otras aplicaciones, como el procesador de textos Microsoft Word, la hoja de cálculo Microsoft Excel y otras aplicaciones. Con la edición Profesional de Visual Basic puede automatizar las aplicaciones y los objetos creados.
- La aplicación terminada es un archivo .exe que utiliza una máquina virtual de Visual Basic que puede ser distribuida con total libertad.

**B.2. Instalación de Visual Basic.**

Visual Basic se instala en el equipo mediante el programa de instalación. El programa de instalación instala Visual Basic y otros componentes del producto, desde el CD-ROM al disco duro.

Para ejecutar Visual Basic, tiene que disponer de cierto hardware y software instalado en el equipo. Entre los requisitos del sistema cabe citar los siguientes:

- Microsoft Windows 95 o posterior, o Microsoft Windows NT Workstation 4.0 o posterior.
- 486DX/66 MHz o modelo superior de procesador (se recomienda procesador Pentium o superior).
- Unidad de CD-ROM.
- Pantalla VGA o de mayor resolución, compatible con Microsoft Windows.
- 16 MB de RAM para Windows 95, 32 MB de RAM para Windows NT Workstation.
- Un mouse (ratón) u otro dispositivo de puntero.

Para realizar la instalación desde el CD-ROM:

1. Inserte el disco en la unidad de CD-ROM.
2. Utilice el comando apropiado del entorno operativo para ejecutar el Programa de instalación, que se encuentra en el directorio raíz del Disco 1. Si está activado AutoPlay en el sistema, el Programa de instalación se cargará automáticamente cuando inserte el disco.
3. Seleccione **Instalar Visual Basic 6.0**.
4. Siga las instrucciones de instalación que aparecen en la pantalla.

### B.3. Características de Visual Basic.

Por medio de Visual Basic puede crear la interfaz de usuario “dibujando” controles, como cuadros de texto y botones de comando, en un formulario. Establecer las propiedades del formulario y controles para especificar valores como el título, el color y el tamaño. Finalmente, escribir el código que permitirá darle vida a la aplicación.

Una ventana es simplemente una región rectangular con sus propios límites. Por ejemplo el Explorador de Windows es una ventana, pero también un botón de comando lo es, los íconos, cuadros de texto, botones de opción y barras de menús son también ventanas.

El sistema operativo Microsoft Windows administra todas estas ventanas asignando a cada una un único número identificador. El sistema controla continuamente cada una de estas ventanas para ver si existen signos de actividad o eventos. Los eventos pueden producirse mediante acciones del usuario, como hacer clic con el ratón o presionar una tecla, mediante programación o incluso como resultado de acciones de otras ventanas.

Para iniciar Visual Basic desde Windows:

1. Haga clic en **Inicio** en la barra de tareas.
2. Seleccione **Programas** y luego **Microsoft Visual Basic 6.0**.

O bien haga clic en **Inicio** en la barra de tareas. Seleccione **Programas** y utilice el **Explorador de Windows** para encontrar el archivo ejecutable de Visual Basic.

3. Haga doble clic en el icono de Visual Basic.

También puede crear un acceso directo a Visual Basic y hacer doble clic en él.

Los elementos del entorno integrado de desarrollo (IDE) de Visual Basic consta de los siguientes elementos.

**Barras de menús:** presenta los comandos que se usan para trabajar con Visual Basic. Además de los demás menús estándar **Archivo, Edición, Ver, Ventana y Ayuda**, se

proporcionan otros menús para tener acceso a funciones específicas de programación como **Proyecto, Formato o Depuración**.

**Barras de Herramientas:** proporciona un rápido acceso a comandos usados normalmente en el entorno de programación. Haga clic en un botón de la barra de herramientas para llevar a cabo la acción que representa ese botón.

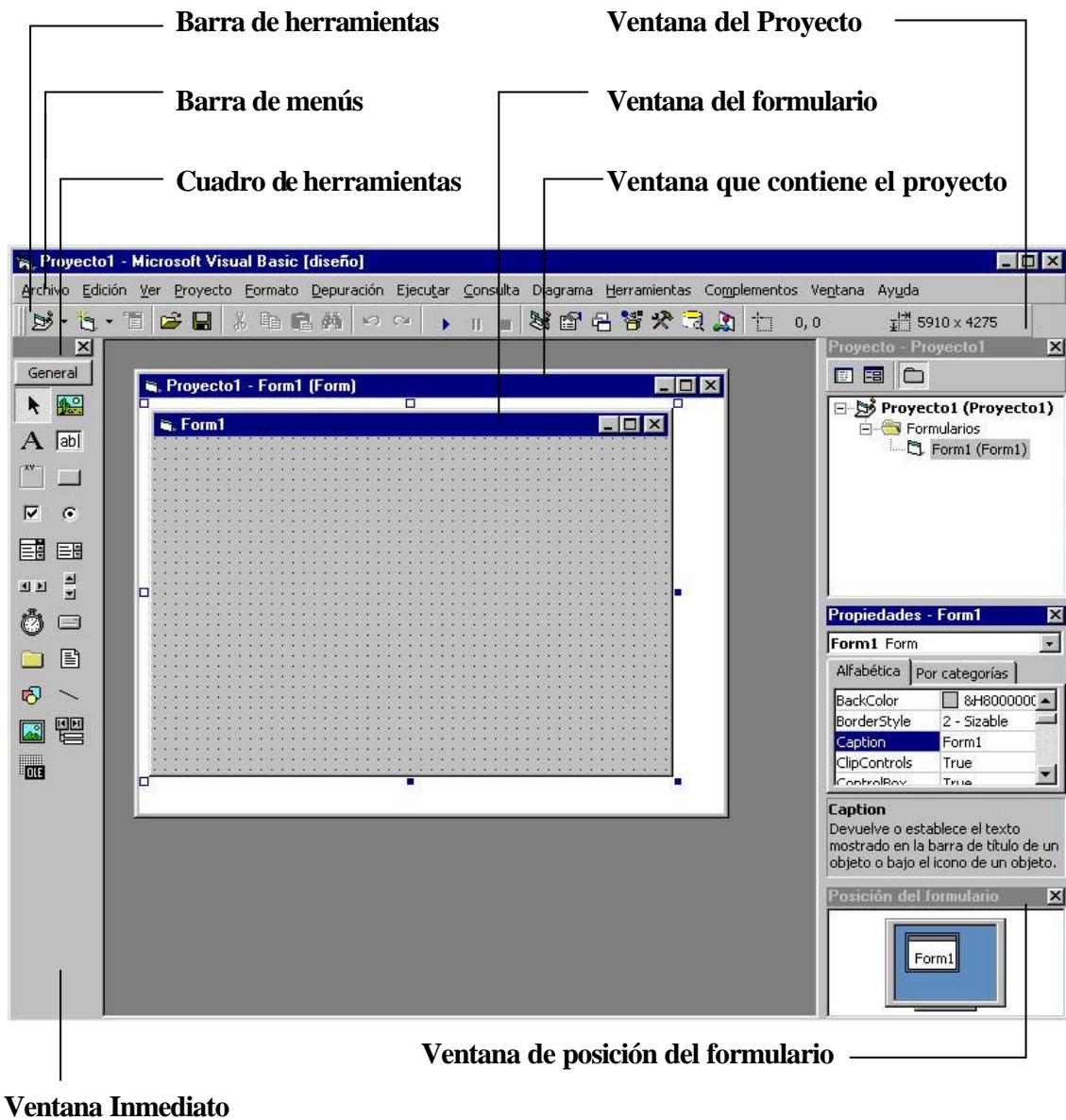
**Cuadro de herramientas:** proporciona un conjunto de herramientas que puede usar durante el diseño para colocar controles en un formulario.

**Ventana Explorador de proyectos:** Enumera los formularios y módulos del proyecto actual. Un proyecto es la colección de archivos que usa para generar una aplicación.

**Ventana Propiedades:** Enumera los valores de las propiedades del control o formulario seleccionado. Una propiedad es una característica de un objeto, como su tamaño, título o color.

**Diseñador de formularios:** funciona como una ventana en la que se personaliza el diseño de la interfaz de su aplicación. Agregar controles, gráficos e imágenes a un formulario para crear la apariencia deseada. Cada formulario de la aplicación tiene su propia ventana diseñador de formulario.

Estos apenas son unos cuantos elementos que se utilizan en el entorno de programación para Visual Basic. A continuación se muestra una representación del entorno de Visual Basic 6.0.



**Figura B.1. Entorno de Visual Basic.**

### C.1. Manual del usuario del programa “Prevención de la formación de hidratos de gas en gasoductos” etiquetado como “Hidragas”.

**Hidragas** se instala en el equipo mediante el programa de instalación. El programa de instalación instala el producto, desde el CD-ROM al disco duro.

Para ejecutar **Hidragas**, tiene que disponer de cierto hardware y software instalado en el equipo. Entre los requisitos del sistema cabe citar los siguientes:

- Microsoft Windows 95 o posterior, o Microsoft Windows NT Workstation 4.0 o posterior.
- 486DX/66 MHz o modelo superior de procesador (se recomienda procesador Pentium o superior).
- 40 MB de espacio libre en el Disco Duro.
- Unidad de CD-ROM.
- Pantalla SVGA, compatible con Microsoft Windows.
- 16 MB de RAM para Windows 95.
- Un ratón u otro dispositivo de puntero.

Para realizar la instalación del programa **Hidragas** desde el CD-ROM:

1. Inserte el disco en la unidad de CD-ROM.
2. El Programa de instalación se ejecutará automáticamente.
3. Siga las instrucciones de instalación que aparecen en la pantalla.

Ejecución del programa:

- En el menú Inicio de su computadora, en Programas ubique el nombre **Hidragas** y haga clic en él, luego se observará la presentación del programa, el cual incluye la siguiente vista (Figura C.1).
- También puede ejecutar el programa desde el Explorador de Windows o desde Mi PC, haciendo doble clic en el archivo ejecutable **Hidragas.exe**.



**Figura C.1. Pantalla de Presentación del Programa.**

- Inmediatamente al terminar la presentación del programa **Hidragas**, se observará una pantalla como la de la Figura C.2, en la cual se observa un cuadro que muestra dos opciones y dos botones de acción. Las opciones preguntan que tipo de acción desea tomar, si desea determinar las condiciones de formación de los hidratos de gas, entonces haga clic en **Aceptar**, pero si desea ir al método de inhibición química y calcular la concentración del inhibidor a utilizar entonces haga clic en el botón de opción referida a ésta y haga clic en **Aceptar**. Y finalmente si no desea realizar ningún cálculo, haga clic en **Salir**.

- Luego de hacer clic en **Salir**, el programa le preguntará si realmente desea **Salir**, haga clic en Sí o No según su decisión.



Figura C.2. Primera Vista del Programa.

**Botón de Opción**

**Botón de Acción**

- Sí el usuario elige determinar las condiciones de la formación de los hidratos de gas, se presentará la vista de la Figura C.3. Entorno del Programa, la cual consta en una serie de elementos y de botones de acción. Uno de esos elementos son las casillas de verificación que se encuentran cada una al lado izquierdo de los diferentes gases tomados en cuenta para el desarrollo del programa. Otro elemento es la denominada caja de texto (al lado derecho de los nombres de los gases, Presión y Temperatura),

en la cual se colocarán los valores de la fracción molar de cada uno de ellos separados la parte entera de la decimal por medio de un punto.

- Sí desea continuar debe hacer clic en **Aceptar**, si desea ir al método de inhibición puede hacer clic en **Ir al Método de Inhibición**.
- Luego de hacer clic en **Aceptar** y si el valor de la fracción molar total de la mezcla gaseosa es igual a 1, entonces se muestra un cuadro que presenta la opción de insertar los valores de Presión en (Lpca) y Temperatura en ( $^{\circ}$ F), ver Figura C.4.

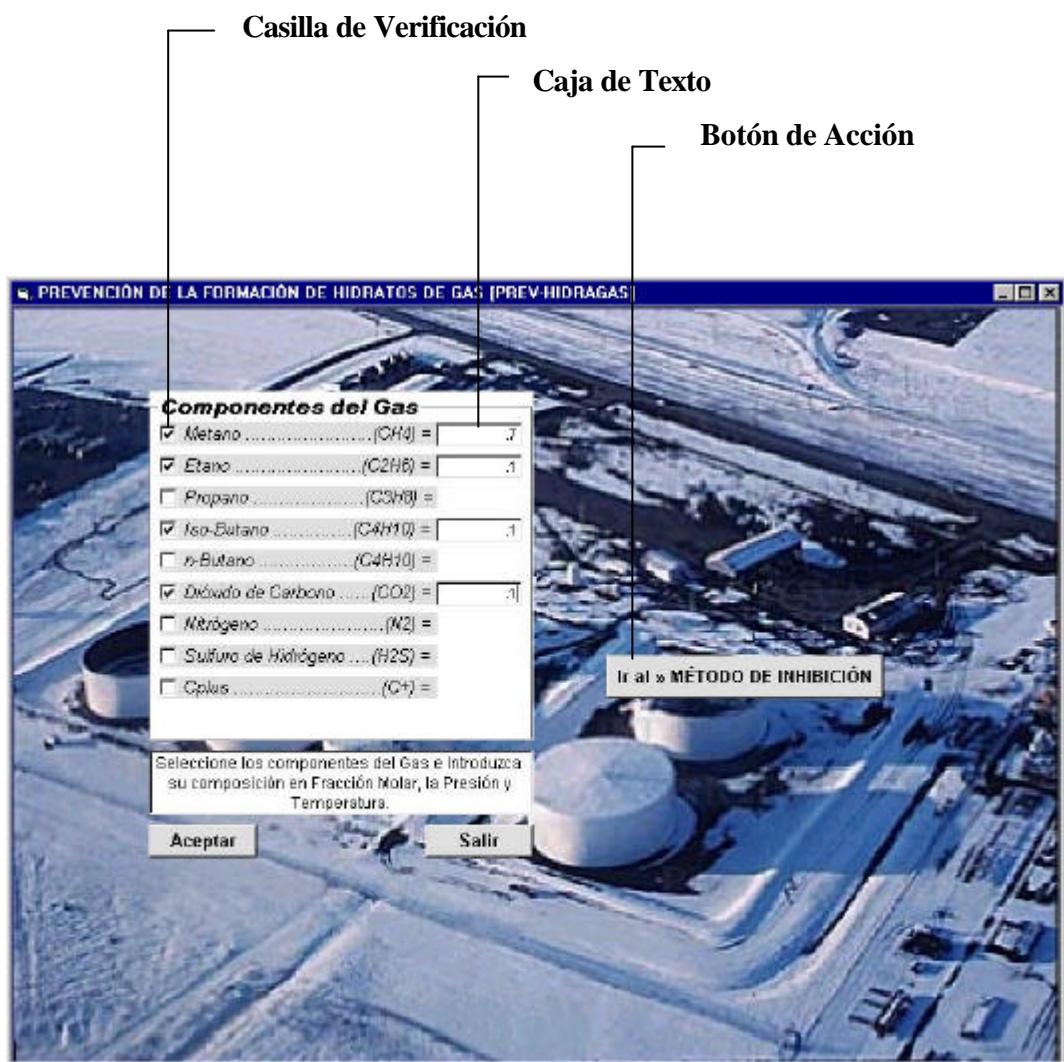
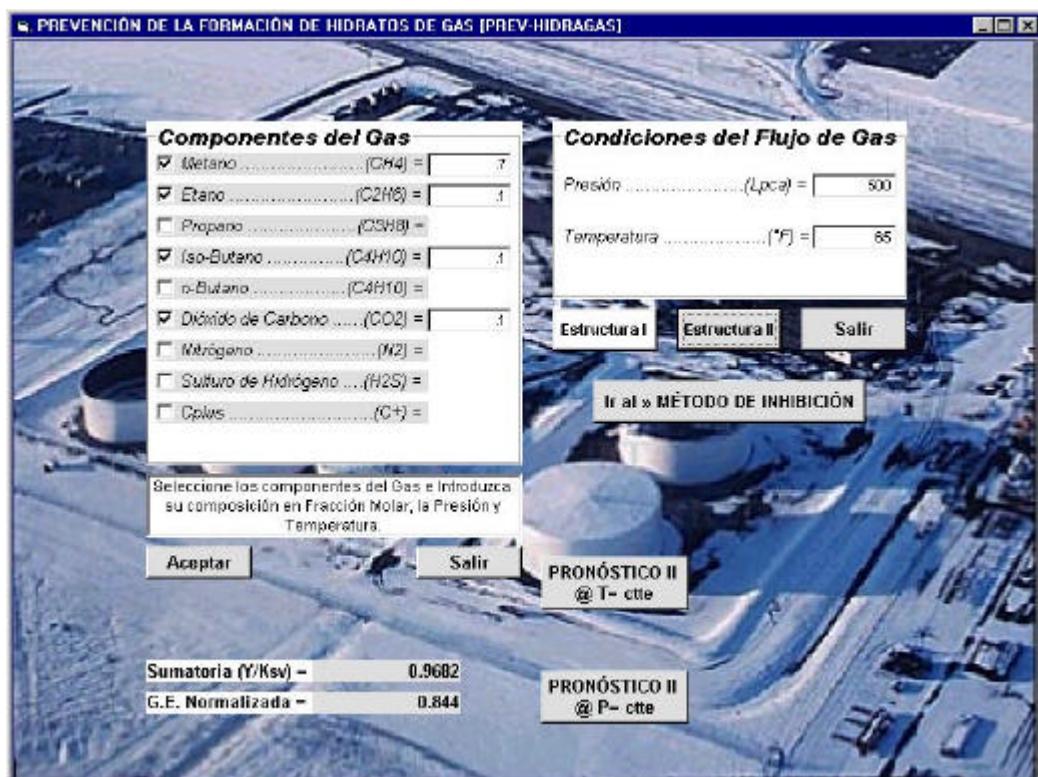


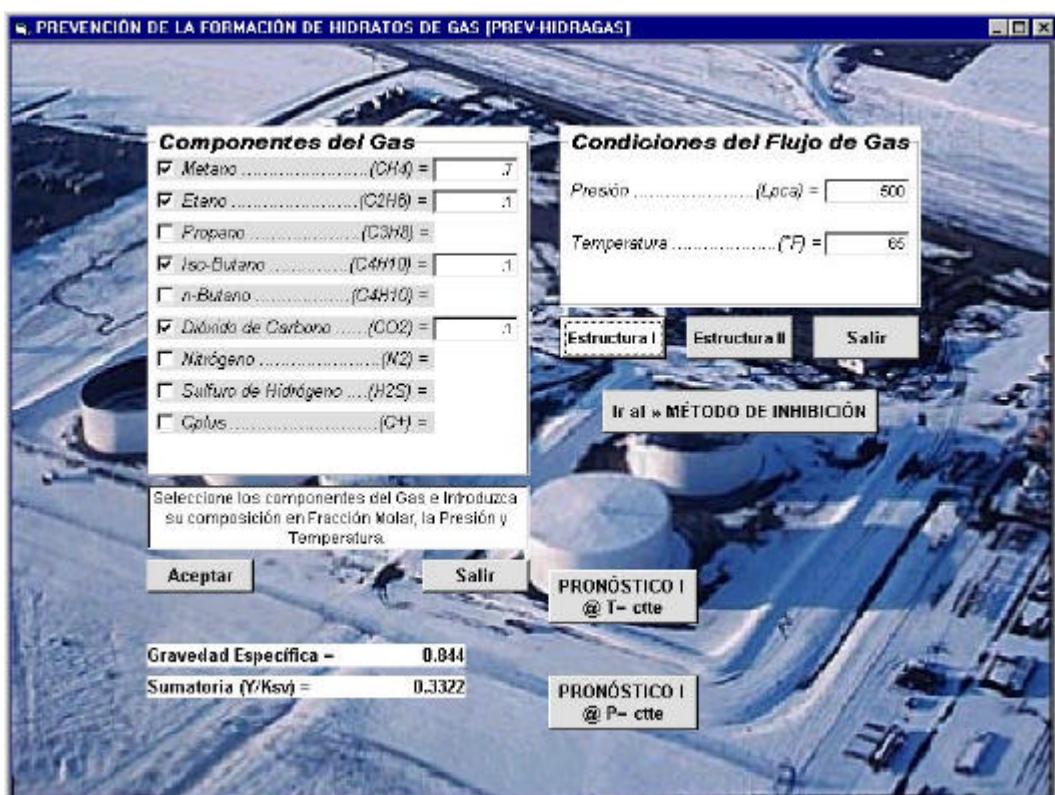
Figura C.3. Entorno del Programa.

- Una vez se presenta la pantalla que se observa en la Figura C.4, se procede a elegir el tipo de estructura a la cual se le desean determinar las condiciones de formación y se hace clic en el botón de acción respectivo, (en este caso Estructura II).
- Una vez ocurrido el paso anterior se observan los resultados mostrándolos en etiquetas, una denominada **Sumatoria (Y/Kvs)** y otra denominada **G.E. Normalizada**, a su vez, se muestran dos botones de acción adicionales, uno denominado **Pronóstico II @ T = ctte** y otro **Pronóstico II @ P = ctte**, estos son utilizados para determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forman los hidratos de gas para una determinada composición gaseosa.



**Figura C.4. Vista del cálculo de las condiciones de formación de los hidratos de gas para la Estructura II.**

- En el caso que la mezcla gaseosa conste de gases pesados como el pentano, etc., la casilla de verificación Cplus debe ser seleccionada, aparecerá debajo de esta un nueva etiqueta con el nombre de Peso Molecular: Cplus, se debe introducir el peso molecular de la mezcla de gases pesados si son varios.



**Figura C.5. Vista del cálculo de las condiciones de formación de los hidratos de gas para la Estructura I.**

- Tanto para el caso de la estructura I como para el de la estructura II, si se determina que para ciertas condiciones de presión y temperatura de la mezcla gaseosa se forman hidratos de gas ya sea porque así está ocurriendo en el momento del cálculo o por el contrario en el pronóstico simulado de la misma, se presentará una pantalla como la que se puede observar en la Figura C.6.

- En esta vista podemos observar la indicación **Presencia de Hidratos de Gas** junto con los valores de la Sumatoria (Y/Kvs) y de la respectiva gravedad específica, siguiente paso haga clic en **Continuar** y seguir operando el programa.

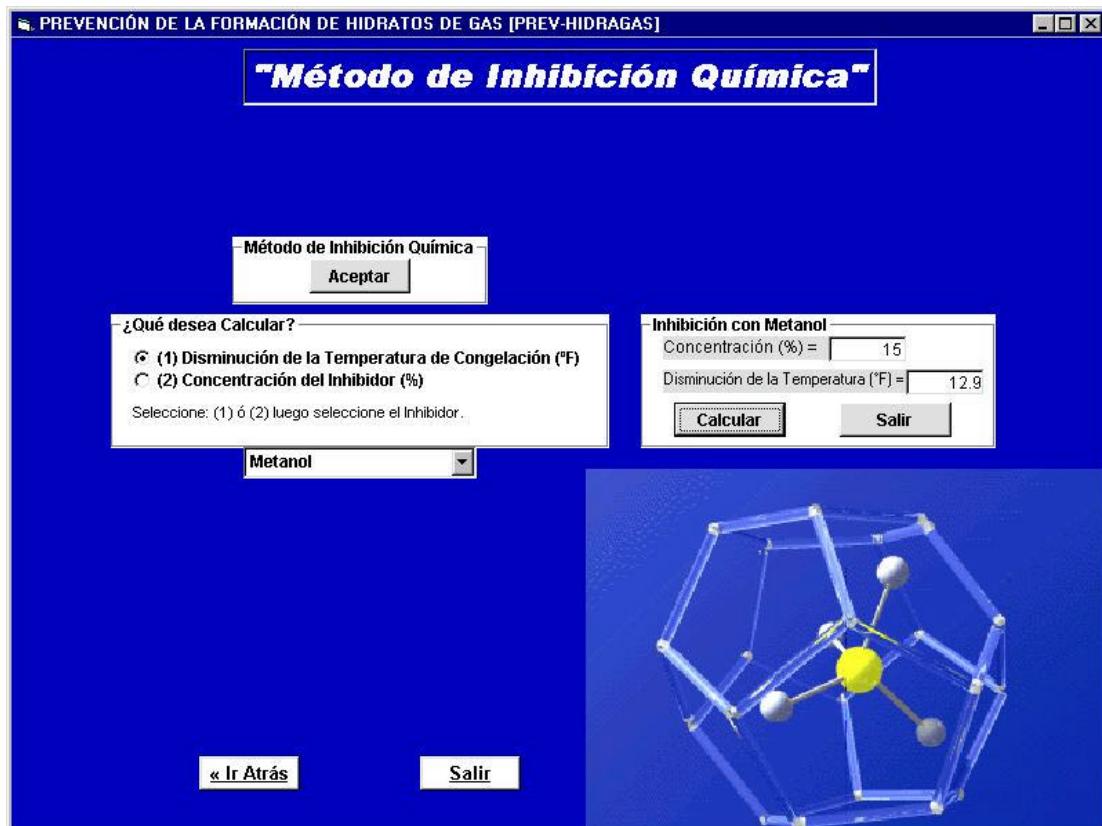


**Figura C.6. Vista de la indicación de la presencia de hidratos de gas.**

- La presentación del método de inhibición química se puede apreciar en la Figura C.7 y C.8, en ella se pueden observar varios cuadros que permiten seleccionar las opciones a elegir.
- En el cuadro **¿Qué desea Calcular?** Tiene dos opciones para elegir, una es la determinación del valor de la temperatura que se desea para reducir el punto de congelación de la mezcla gaseosa y así prevenir la formación de los hidratos de gas por este método.
- La segunda opción es para determinar la concentración del inhibidor a utilizar ya sea Metanol, Etilenglicol (EG), Dietilenglicol (DEG) o Trietilenglicol.

## APÉNDICE C

- Otro cuadro muestra donde se introducirán los valores para determinar las propiedades antes mencionadas.



**Figura C.7. Presentación del método de inhibición química.**

- En esta pantalla también existe la opción de ir al cálculo de las condiciones de formación de los hidratos de gas haciendo clic en **Ir Atrás**, y de salir del programa haciendo clic en **Sair**.



Figura C.8. Otra vista del método de inhibición química.