



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA

ESTUDIO DE LA FORMACION DE DEPOSITOS DE
HIDRATOS EN TUBERIAS QUE TRANSPORTAN
HIDROCARBUROS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA PETROLERA Y GAS NATURAL

P R E S E N T A

ING. JORGE SALAS MUNGUA

TUTOR:

**DR. EDGAR RAMIREZ JARAMILLO
DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO**

AÑO

2008



JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Fernando Samaniego Verduzco

Secretario: Dr. Guillermo Cruz Domínguez Vargas

Vocal: Dr. Edgar Ramírez Jaramillo

1^{er} Suplente M.I. José Ángel Gomez Cabrera

2^{do} Suplente M.I. Noel E. Santamaría Guevara

Lugar donde se realizó la tesis:

México DF.

TUTOR DE TESIS

Dr. Edgar Ramírez Jaramillo

TUTOR DE TESIS

Dr. Fernando Samaniego Verduzco

FIRMA

FIRMA

A Dios...
A mi esposa María Elena
e hija Brianda Jael,

Agradecimientos

Quiero dar gracias al Dr. Edgar Ramírez Jaramillo por tener a bien ser mi tutor en este proyecto, mi más sincero reconocimiento y gratitud por su apoyo, su guía y sus sugerencias han sido valiosas e invaluable para la realización y culminación de este trabajo de investigación.

Agradecer al Dr. Fernando Samaniego Verduzco por ser mi tutor, de igual manera manifestarle mi reconocimiento y gratitud por el apoyo brindado durante la realización de mis estudios de maestría, así también en la dirección y elaboración de este trabajo de investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en especial a mis profesores del Posgrado en Ingeniería Petrolera: Dra. Jetzabeth Ramirez Sabag, Dr. Guillermo C. Domínguez Vargas, Dr. Jesús Rivera Rodriguez, Dr. Héber Cinco Ley, M.I. José Ángel Gomez Cabrera, M.I. Noel E. Santamaría Guevara, gracias por compartir y enseñar sus valiosos conocimientos

A Pemex Exploración y Producción, Activo Integral de Producción Cinco Presidentes, en especial al M.I. Félix Alvarado Arellano, Ing. Gustavo A. Farrera Romo e Ing. Hector Hernández Leyva.

Al Activo Integral de Producción Muspac y al Instituto Mexicano del Petróleo, gracias por el apoyo brindado para la realización de este trabajo de investigación

Contenido

Agradecimientos	iv
Resumen	v
Contenido	vii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	xi
Nomenclatura	xiii
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Generalidades	5
1.3 Composición	7
1.4 Estructura y tamaño de moléculas de los hidratos de gas	8
1.5 Condiciones termodinámicas para la formación de moléculas de hidratos	14
1.6 Mecanismos de formación de hidratos bajo condiciones de flujo	22
1.7 Índice de formación de los hidratos	24
1.8 Principales propiedades físicas de los hidratos	25
1.8.1 Peso molecular	25
1.8.2 Densidad de hidratos	26
1.8.3 Entalpía de fusión	28
1.9 Diagramas de fase	29
2. Revisión Bibliográfica (Modelos termodinámicos y de transporte)	37
2.1 Propiedades del agua	38
2.2 Datos experimentales	46
2.2.1 Contenido de agua en fase gas	47
2.2.1.1 Contenido de agua en fase gas para sistemas binarios	47
2.2.1.2 Contenido de agua en sistemas de gas natural	49
2.2.2 Solubilidad de hidrocarburos en agua	50
2.3 Modelos de equilibrio de fases para Hidratos	56
2.3.1 Correlaciones semi-empíricas	60
2.3.2 Modelo de van der Waals-Platteeuw (desarrollo de Parrish y	64

	Prausnitz)	
2.3.3	Modificaciones al modelo de van der Waals-Platteeuw (vdW-P)	69
2.3.3.1	Modificaciones clásicas	69
2.3.3.2	Aproximación de Chen y Guo (1998)	71
2.3.4	Ecuación de estado tipo SAFT	75
2.4	Modelos de flujo para la formación de Hidratos	80
3.	Descripción del modelo de flujo	88
3.1	Modelo termodinámico	88
3.2	Modelo de reológico	101
3.3	Modelo de flujo	105
3.4	Procedimiento de cálculo	107
4.	Aplicación del modelo de flujo	113
4.1	Caso ideal	113
4.2	Caso real	117
4.2.1	Gradientes de presión y temperatura	122
4.2.2	Análisis PVT	124
4.2.3	Envolvente de fase	126
4.2.4	Composición del fluido	128
5.	Resultados y discusión	130
5.1	Caso ideal	130
5.2	Caso real	137
6.	Conclusiones	148
	Referencias	152
	Anexos	157
A.	Descripción del cálculo Flash	157
A.1	Cálculo flash	157

Resumen

En este trabajo se presentan y se analizan aspectos relevantes en el fenómeno de la formación y depositación de hidratos de gas en ductos que transportan mezclas de hidrocarburos.

Se muestra un modelo de cálculo que predice la formación y depositación de hidratos bajo condiciones de flujo para una mezcla de hidrocarburos multicomponente, como función del tiempo y la posición en la tubería basándose en el acoplamiento de varios mecanismos. Implica cálculos de perfiles de presión y temperatura (para tuberías verticales e inclinadas), mediante correlaciones de flujo multifásico semi-empíricas, cálculos de equilibrio de fases para predecir la existencia de la fase hidratos, descripción de la cinética del depósito de hidratos a través de mecanismos de transferencia de masa del seno del fluido hacia la pared y su depositación en la pared interna de la tubería. La dimensión y formación de este depósito es función del balance de fuerzas del esfuerzo cortante en la pared y la fuerza de interacción entre los cúmulos de partículas de hidrato. Este modelo se basa en el concepto de la capa límite térmica, en la cual todos los mecanismos descritos a continuación tienen validez (Ramírez-Jaramillo, 2006).

El modelo se aplicó a dos casos de estudio. Un caso ideal en el cual se tomó la composición de una muestra de gas producido de la Región Sur de Pemex Exploración y Producción (PEP), Para el segundo caso de estudio (caso real) se seleccionó un pozo productor operando (Gaucho 35) también de PEP-Región Sur.

En ambos casos de estudio, los resultados derivados por el modelo observan que este predice una capa de sólidos que crece en la zona de menor temperatura y

que su dimensión aumenta como función del corte de agua presente en el flujo. También, el modelo de equilibrio predice que la estructura de hidratos que se forman son principalmente hidratos de metano, etano, propano, i-butano, n-butano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

1

Introducción

1.1 Antecedentes

En los últimos años la producción de petróleo y gas ha alcanzado un nivel de importancia a escala global, que ha generado una gran influencia en la mayoría de las actividades humanas en todo el mundo.

De acuerdo a proyecciones realizadas por diferentes organizaciones mundiales, se cree que en algún momento los depósitos de hidrocarburos convencionales no podrán proporcionar más la energía necesaria para desarrollar las actividades propias de las personas. Ante esta situación, surge la necesidad de voltear hacia otras posibles fuentes de energía que puedan sustituir a los hidrocarburos. En este sentido, las mezclas de agua e hidrocarburos ligeros conocidos como hidratos, podrían convertirse en importantes fuentes de energía.

Por muchos años, se considero que el congelamiento de las líneas que transportan gas se debía principalmente a la formación de agua congelada en cualquier punto de la tubería donde la temperatura del medio estuviera por debajo de la temperatura de congelación del agua (0 °C). También se pensaba que la formación de esta agua congelada podría deberse a un descenso súbito de la temperatura, debido a la presencia de alguna restricción dentro de la tubería provocando una compresión y posterior expansión del gas. A pesar de que estas suposiciones nunca fueron comprobadas formalmente, se aceptaron en general. Esto podría atribuirse a que existían muchos otros problemas de tipo operacional que obtuvieron mayor atención. Eventualmente, con el paso del tiempo, se reconoció que este “congelamiento” en las líneas de transmisión muchas veces eran causados por la formación de hidratos de gas (compuestos cristalinos formados por la combinación química de gas natural y agua), los cuales se forman a una presión y temperatura considerablemente por arriba del punto de congelamiento del agua, Collett y cols. 2000.

De los primeros registros que se tienen sobre el problema de la formación de hidratos en tuberías que transportan gas en la industria petrolera, fue el trabajo publicado en 1934 por Hammerschmidt, en el cual se reporta una serie de pruebas realizadas por el autor junto con sus colaboradores en una planta de enfriamiento de gas propiedad de la compañía Texoma Gas Co (Burnham y Water, 1932). La planta fue construida con el fin de enfriar el gas entrante de una línea de transmisión a la ciudad de Chicago, a una temperatura de 4.4 °C (la cual es menor a cualquier temperatura esperada a lo largo de la línea), buscando reducir el punto de rocío del gas lo suficiente como para prevenir cualquier condensación de agua en la línea. Poco después de este enfriamiento (deshidratación), la planta se puso en operación, observándose dificultades operativas debido al taponamiento del equipo.

Las inspecciones correspondientes, mostraron que en las tuberías donde fluía el gas se había formado una capa de hielo. Al revisar la operación de la planta, se determinó que la temperatura del gas se había mantenido alrededor de los 4.4 °C y que no existían condiciones tales como para que en alguna sección de la tubería se pudiera enfriar el flujo de gas por debajo de los 0 °C. Después de un profundo análisis, se concluyó que pudo haber sido alguna condensación de agua en la tubería, la cual, en contacto con el gas a alta presión, se congeló a temperaturas por debajo de los 0 °C. Durante sus investigaciones, Hammerschmidt encontró que los compuestos sólidos conocidos como hidratos, habían sido reportados en la literatura muchos años antes, tal como lo menciona Schroeder en un trabajo publicado en 1926.

Humphrey Davy, en 1810, descubrió el primer hidrato de gas conocido por el hombre, un compuesto cristalino formado por cloro y agua. Wroblewski, en 1882, reportó un hidrato de dióxido de carbono. Cailletet, en 1878, reportó un hidrato de acetileno y fue el primero en descubrir un descenso súbito en la presión suministrada para la formación de estos compuestos cristalinos. Woehler, en 1840, reportó hidratos de sulfuro de hidrógeno. Villard y Forcrand trabajaron por más de 40 años en esta clase de compuestos. Villard reportó hidratos de metano, etano, acetileno, y etileno. Schutzenberger reportó el primer hidrato doble hidrato-sulfuro de hidrógeno-disulfuro de carbono. Los hidratos dobles se definen como compuestos que tienen un punto de fusión definido y son considerados como mezclas de hidratos sencillos, ya que la temperatura de descomposición del hidrato doble puede ser completamente diferente de cualquiera de los hidratos sencillos. De Forcrand caracterizó dicho producto, el cual fue obtenido a partir del sulfuro de hidrógeno y una solución de alcohol (Woehler, 1840) como un hidrato mezclado de sulfuro de hidrógeno y alcohol, además de que descubrió una enorme familia de compuestos sulfurosos, los cuales representan hidratos de sulfuro de hidrógeno que pueden

unirse con un gran número halógenos substitutos derivados de series alifáticas, en forma de hidratos. Cailletet y Bordet, en 1882, descubrieron hidratos dobles de dióxido de carbono y fosfina. De Forcrand y Sully Thomas, en 1897, encontraron que el acetileno y el tetracloruro de carbono podían formar hidratos dobles. También reportaron hidratos dobles de acetileno, etileno, bióxido de sulfuro y dióxido de carbono con los siguientes compuestos: cloruro de etileno, bromuro de etileno, ioduro de metileno, bromuro de metileno, cloruro de metileno. Hempel y Seidel también reportaron compuestos similares, por ejemplo dióxido de carbono y éter. También se reporta un posible hidrato de gas de amonio.

Hasta antes del trabajo de Hammerschmidt, en general, no se sabía el hecho de que algunos gases podían formar hidratos. Su investigación revivó el interés de la comunidad científica por la fisicoquímica de la formación de hidratos.

Recientemente, en la década de 1930, los hidratos de gas fueron identificados como los responsables de bloquear los ductos superficiales en la ex Unión Soviética. Cuando el petróleo o el gas se transportan a través de ductos a alta presión, puede existir suficiente agua y metano en la mezcla como para formar partículas de hidratos, las cuales pueden obstruir las tuberías.

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

1.2 Generalidades

La unidad básica del hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua con una sola molécula de gas suspendida en el interior. Los hidratos conocidos también como hidratos de gas, hidratos de metano o clatratos (de las palabras griega y latina “emparrillado o enrejado”) presentan una estructura similar a la del hielo, excepto que las moléculas de gas se encuentran ubicadas dentro de los cristales en vez de estar entre ellos (Collett y cols. 2000).

Muchos estudios demuestran que el gas que se encuentra en los hidratos formados naturalmente se produce cuando las bacterias anaeróbicas descomponen materia orgánica por debajo del fondo del mar, produciendo metano y otros subproductos gaseosos incluyendo dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, etano y propano. Todos estos pueden incorporarse como moléculas huésped en los hidratos, sin embargo, entre ellos predomina el metano (Krajick, 1997).

Se han podido identificar grandes yacimientos de hidratos en costa afuera de Japón, costa oriental de los Estados Unidos de Norteamérica, y en la costa continental de Vancouver. Solo una pequeña proporción de la evidencia de las acumulaciones de hidratos alrededor del mundo proviene de muestreo directo. La mayoría proviene de otras fuentes, tales como reflexiones sísmicas, registros de pozos, información sobre perforación y mediciones de la salinidad del agua intersticial (Collett y cols. 2000).

Se cree que se han encontrado cantidades suficientes de hidratos como para efectuar estimaciones sobre su volumen total. Existe un arduo consenso, que aproximadamente 20,000 trillones de metros cúbicos de metano se encuentran

atrapados en los hidratos (Kvenvolden, 1993). Alrededor del 99% de estos se encuentran en sedimentos marinos costa afuera (Makogon, 1981).

Tales estimaciones de este recurso de hidrocarburos potenciales, esta conduciendo a varios países a iniciar programas de investigación y exploración para entender el comportamiento de los hidratos, identificar acumulaciones y desarrollar métodos de extracción. Japón, India, Estados Unidos, Canadá, Noruega y Rusia son algunos de los países que actualmente están desarrollando investigaciones sobre los hidratos de gas (Collett y cols. 2000).

Por otra parte, los hidratos de gas son una preocupación para las compañías de petróleo y gas en cualquier lugar donde el agua y el gas natural entren en contacto. Los hidratos presentan restricciones para el flujo de hidrocarburos, ocasionando riesgos en la perforación y terminación submarina e induciendo riesgos a la estabilidad de las plataformas marinas.

Para las compañías que se dedican a la perforación de pozos en aguas profundas, el encuentro con hidratos de gas sólidos formados naturalmente, puede ocasionar problemas de control en pozos, en particular si grandes cantidades de hidratos entran en el agujero y se despresurizan por un cambio en las condiciones de presión y temperatura (Collett y cols. 2000).

Mucho se ha hablado sobre el impacto económico que representa la formación de depósitos de sólidos orgánicos (asfaltenos y parafinas) en el sistema petrolero nacional. Sin embargo, poco se ha escuchado sobre el problema de depositación de hidratos en dicho sistema.

La problemática de la formación de hidratos en tuberías que producen y transportan hidrocarburos en nuestro país es prácticamente nueva y por lo tanto, se desconocen muchas situaciones de la misma. No se cuenta con información de campo sobre este problema, por lo que resulta difícil realizar un estudio objetivo del mismo. De la misma forma, son pocos los modelos propuestos disponibles para la descripción teórica de la formación y posterior depositación de los hidratos en tuberías. Se tienen algunos intentos aislados de desarrollos teóricos en los cuales se proponen básicamente modelos para predecir el equilibrio de fases bajo condiciones estáticas. Los modelos de flujo que consideren la formación de hidratos son prácticamente inexistentes.

1.3 Composición

Los clatratos de gas son sólidos cristalinos formados por un componente o varios componentes huésped y un componente receptor. Cuando el componente receptor es agua, entonces estos compuestos son llamados hidratos y se forman cuando el agua configura una estructura de enrejado (cavidad o arreglo tipo jaula) que captura y encierra a moléculas de gas huésped. Las condiciones típicas para su formación se dan cuando existe agua en la cercanía de las moléculas huésped a temperaturas bajas, cercanas al punto de congelación, y con presión elevada. Frecuentemente se dice que los hidratos son compuestos no estequiométricos, debido a que tienen un comportamiento ligeramente distinto al de los compuestos que lo forman, y el número de moléculas que lo conforman depende de las condiciones de presión y temperatura. Los compuestos huésped de hidratos de gas que han exhibido mayor interés debido a su abundancia son: metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno (Sloan, 1998)

Desde el punto de vista químico, los enlaces entre las moléculas de los hidrocarburos y las del agua no son enlaces fuertes, sin embargo, se produce la solidificación del agua a una temperatura por encima a la del punto de congelación del agua. A los hidratos se les puede representar por la fórmula $HC-nH_2O$, en donde n representa el número de moléculas de agua en reacción con el hidrocarburo (tabla 1.1). También se ha observado que los hidrocarburos cuyas moléculas sean mayores o iguales al pentano (C5+) no forman hidratos (Sloan, 1998).

Tabla 1.1 Formula de hidratos (Rubio, 2002)

Fórmulas de los hidratos	
$CH_4 \cdot 6 H_2O$	Metano
$C_2H_6 \cdot 8 H_2O$	Etano
$C_3H_8 \cdot 17 H_2O$	Propano
$C_4H_{10} \cdot 17 H_2O$	Iso-butano
$N_2 \cdot 6 H_2O$	Nitrógeno
$CO_2 \cdot 6 H_2O$	Dióxido de carbono
$H_2S \cdot 6 H_2O$	Ácido sulfhídrico

1.4 Estructura y tamaño de moléculas de los hidratos de gas

Como se menciona anteriormente, los hidratos de gas son sólidos formados por mezclas de agua y componentes de bajo peso molecular que pertenecen a una clase de compuestos de inclusión llamados clatratos (Powell, 1948). A través de enlaces de hidrógeno, las moléculas de agua forman un enrejado conteniendo cavidades que son ocupadas por las moléculas de un gas huésped. Mediante las fuerzas de van der Waals, las moléculas huésped se unen a las moléculas de agua del enrejado dando estabilidad al sistema y formando el hidrato. Se ha observado que la red de moléculas de agua es metaestable, es decir, no puede existir si no tiene

al menos una molécula huésped en su interior (Sloan, 1998). También se ha verificado experimentalmente que solo algunas clases de enrejado pueden formarse dependiendo del tamaño de la molécula huésped. Este arreglo de enrejado entre diferentes estructuras de hidratos son conocidos como estructura I (SI), estructura II (SII) y estructura H (SH).

En el caso de la estructura SI, esta consiste de dos tipos diferentes enrejados. En una celda unitaria aparecen 2 enrejados pequeños y 6 grandes. El enrejado pequeño consiste de un dodecaedro pentagonal que se nombra como 5^{12} , este tiene 12 caras pentagonales de igual tamaño e igual ángulo. El enrejado grande representa un tetracaedro llamado $5^{12}6^2$ porque tiene 12 caras pentagonales y 2 hexagonales (figura 1.1). Una celda unitaria tiene 46 moléculas de agua dentro de un cubo de 12 \AA (Sloan, 1998). Es importante mencionar que el enrejado ($5^{12}6^2$) de la estructura SI es demasiado grande para contener moléculas del tamaño de 6 \AA de diámetro, por lo que solo el etano y el dióxido de carbono de los componentes del gas natural se estabilizan como hidratos simples.

La estructura SII consiste de 16 enrejados pequeños y 8 enrejados grandes. También SII tiene un dodecaedro pentagonal 5^{12} como enrejado pequeño, el enrejado grande es un hexadecaedro que tiene 12 caras pentagonales y 4 hexagonales y es llamado $5^{12}6^4$ (figura 1.1). Una celda unitaria SII tiene 136 moléculas de agua dentro de un cubo de 17.3 \AA (Sloan, 1998). Se sabe en general que moléculas entre 3.8 \AA y 6.5 \AA de diámetro pueden formar estructuras SI y SII. El enrejado grande de la estructura SII puede contener moléculas con diámetros de hasta 6.6 \AA . Esto significa que el propano y el isobutano estabilizan al enrejado grande. Se ha observado también que los enrejados pequeños están ocupados con

metano, lo que significa que el gas natural con propano o isobutano típicamente formarían hidratos SII (Mork, 2002).

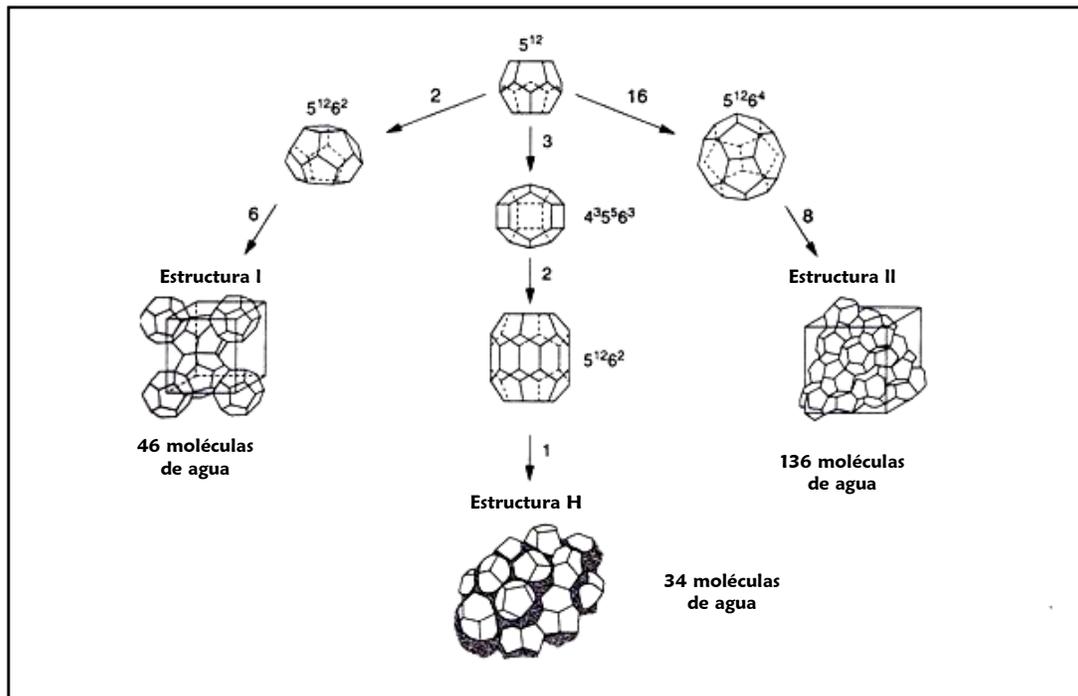


Fig. 1.1 Estructuras de hidratos (Sloan, 2000)

Una característica importante de las estructuras de tipo SII es que si los enrejados han sido ocupados, cada volumen del hidrato podría contener hasta 182 volúmenes de gas a condiciones estándar (1 atm, 15 °C). Sin embargo, es imposible obtener un cristal perfecto donde se llenen todos los enrejados. El grado de ocupación depende de las condiciones del sistema. Esta variación en el grado de llenado de los enrejados demuestra que los hidratos no son estequiométricos (los elementos que se forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables), Mork, 2002.

Finalmente, los hidratos tipo H son menos comunes que los del tipo I o II, este tipo de estructuras están construidas de tres tipos de enrejados:

1. Dodecaedro con 12 caras pentagonales
2. Dodecaedro irregular con 3 caras cuadradas, 6 caras pentagonales y 3 caras hexagonales.
3. Icosaedro irregular con 12 caras pentagonales y 8 caras hexagonales

En particular, la cavidad chica es la única que tiene la misma forma en las tres estructuras. Así mismo, el tipo de estructura formada esta determinado por la manera en que se unen las cavidades chicas en el hidrato. Por otro lado, para obtener la estructura H, se requiere tener al menos dos tipos de moléculas huésped con diferentes tamaños para estabilizar la estructura. Por esta razón, resulta lógico concluir que los hidratos tipo H son mixtos y nunca se presentarán como simples. La especie huésped de tamaño molecular más pequeño ocupa las cavidades chicas y medianas mientras que las moléculas huésped mayores ocupan las cavidades grandes. En la tabla 1.2 (Sloan, 2000), se proporciona un resumen de la estructura de los hidratos SI, SII y SH mostrados en la figura 1.1.

Tabla 1.2 Geometría de enrejado para las estructuras de hidratos (Sloan, 2000)

Características	Estructura de hidratos						
	I		II		H		
	Pequeño	Grande	Pequeño	Grande	Pequeño	Mediano	Grande
Enrejado							
Descripción	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
No. de cavidad/celda unitaria	2	6	16	8	3	2	1
Radio promedio Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91†	4.06†	5.71†
Variación del radio,* %	3.4	14.4	5.5	1.73	NA	NA	NA
Numero de coordinación**	20	24	20	28	20	20	36
Numero de agua/celda unitaria	46		136		34		

NA = No disponible, * Variación en distancia de los átomos de oxígeno del centro del enrejado,** Numero de oxígenos en la periferia de cada enrejado, † estimado para enrejado SH

Un aspecto importante para un mejor entendimiento de la estructura química de estas moléculas se presenta en el trabajo publicado por Von Stackelberg (1949), quien descubrió la relación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de

hidrato formado. Esta relación se muestra en figura 1.2. De esta figura se puede concluir que aquellas moléculas con diámetros menores a 3.8 Å no forman hidratos.

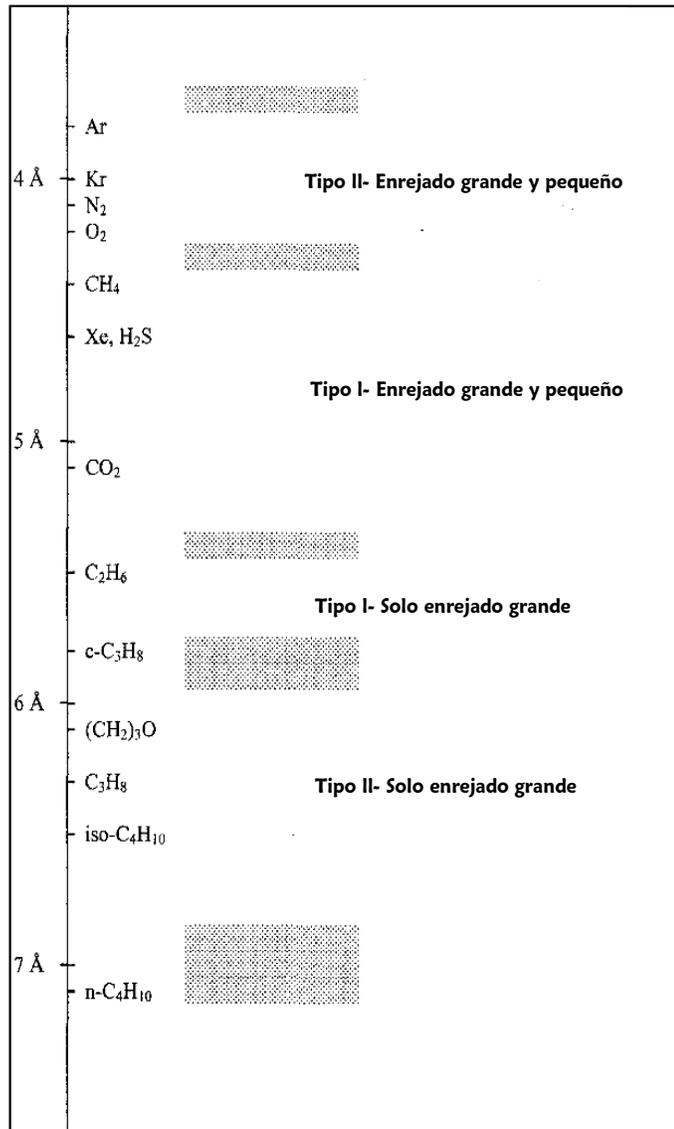


Figura 1.2 Comparación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato (Carroll, 2003)

Las moléculas cuyo diámetro varia de 3.8 a 4.2 Å forman hidratos tipo II. Estas sustancias son suficientemente pequeñas ya que ambas pueden ocupar enrejados pequeños y grandes de esta estructura. En cuanto a moléculas cuyo diámetro varia de 4.4 a 5.4 Å, que incluyen metano hasta dióxido de carbono, forman hidratos tipo I, ambas moléculas pueden ocupar enrejados grandes y pequeños.

Para las moléculas cuyo diámetro varia entre 5.6 a 5.8 Å pueden formar hidratos tipo I, pero solo ocupar enrejados grandes. Estas moléculas son más grandes para entrar en el enrejado pequeño del tipo I. Finalmente, se tiene que para moléculas cuyo diámetro varía de 6 a 6.9 Å, conteniendo propano e isobutano, forman hidratos tipo II ocupando solo enrejados grandes de la estructura. Moléculas mayores de 7 Å no forman hidratos tipo I o tipo II. En las tablas 1.3 y 1.4 se muestra en forma de resumen, qué moléculas pueden entrar en las diferentes cavidades que logran formar moléculas de hidratos.

Tabla 1.3 Tipo de molécula que puede entrar en un hidrato tipo I y II

Componente	Estructura I		Estructura II	
	Cavidades chicas	Cavidades grandes	Cavidades chicas	Cavidades grandes
C ₁	+	+	+	+
C ₂	-	+	-	+
C ₃	-	-	-	+
nC ₄	-	-	-	+
iC ₄	-	-	-	+
CO ₂	+	+	+	+
N ₂	+	+	+	+
H ₂ S	+	+	+	+
O ₂	+	+	+	+
Ar	+	+	+	+
Dimetilpropano	-	-	-	+
Ciclopropano	-	-	-	+
Ciclohexano	-	-	-	+
C ₆ H ₆	-	-	-	+

Tabla 1.4 Tipo de molécula que puede entrar en un hidrato tipo H

Componente	Cavidades chicas/medianas	Cavidades grandes
C ₁	+	-
C ₃	+	-
iC ₅	-	-
CO ₂	-	+
Neohexano	-	+
Dimetilbutano	-	+
Trimetilbutano	-	+
Metilciclopentano	-	+
Dimetilciclohexano	-	+
Ciclooctano	-	+

1.5 Condiciones termodinámicas para la formación de moléculas de hidratos

Desde el punto de vista termodinámico, el cálculo relacionado a la formación de hidratos en una mezcla de gas natural con agua, se fija principalmente a la predicción de la presión de formación incipiente o mejor conocida como presión de “Onset” (presión que define el estado termodinámico en el cual coexiste en equilibrio, una cantidad infinitesimal de hidrato en diferentes fases). Las ecuaciones fundamentales para la realizar la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos fueron derivadas por van der Waals y Platteew en 1959 y se basa en una combinación de la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y es la base principal de la mayoría de métodos predictivos de las condiciones de formación incipiente de hidratos existentes en la literatura.

Por otro lado, en las tablas 1.5 a la 1.10 se presentan los resultados más importantes de las diversas investigaciones experimentales que se han realizado hasta la fecha con el fin de obtener condiciones de formación de los hidratos. En dichas tablas se muestran la presión, temperatura, fase y composición para la

formación de hidratos. La tabla 1.5 proporciona los valores para el metano, la tabla 1.6 para el etano, la tabla 1.7 para el propano, la tabla 1.8 para el isobutano, la tabla 1.9 para el sulfuro de hidrogeno y la tabla 1.10 para el dióxido de carbono (Carrol, 2003).

Tabla 1.5 Condiciones de formación para hidratos de Metano (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	2.6	L _A -H-V	0.1	0.027	14.1
2.5	3.31	L _A -H-V	0.12	0.026	14.2
5.0	4.26	L _A -H-V	0.14	0.026	14.3
7.5	5.53	L _A -H-V	0.16	0.025	14.4
10.0	7.25	L _A -H-V	0.18	0.024	14.4
12.5	9.59	L _A -H-V	0.21	0.024	14.5
15.0	12.79	L _A -H-V	0.24	0.025	14.5
17.5	17.22	L _A -H-V	0.27	0.025	14.5
20.0	23.4	L _A -H-V	0.3	0.027	14.6
22.5	32.0	L _A -H-V	0.34	0.028	14.6
25.0	44.1	L _A -H-V	0.37	0.029	14.7
27.5	61.3	L _A -H-V	0.41	0.029	14.7
30.0	85.9	L _A -H-V	0.45	0.029	14.7

Donde L_A = líquido, V = Vapor y H = Hidrato. La composición de la fase líquida y fase hidrato de metano esta dada en % mol. Para la fase no acuosa (fase vapor o una segunda fase líquida) la composición esta dada en % mol de agua.

La tabla 1.5 ha sido limitada arbitrariamente a 30 °C. En esta temperatura, la presión de formación del hidrato es de 85.9 Mpa (12,460 psia), que es probablemente un límite que se encuentra en el manejo y transporte de hidrocarburos por ductos.

Tabla 1.6 Condiciones de formación para hidratos de Etano (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	0.53	L _A -H-V	0-037	0.126	11.5
2.0	0.61	L _A -H-V	0.041	0.117	11.5
4.0	0.77	L _A -H-V	0.047	0.107	11.5
6.0	0.99	L _A -H-V	0.054	0.096	11.5
8.0	1.28	L _A -H-V	0.062	0.086	11.5
10.0	1.68	L _A -H-V	0.072	0.075	11.5
12.0	2.23	L _A -H-V	0.083	0.065	11.5
14.0	3.10	L _A -H-V	0.096	0.052	11.5
14.6	3.39	L _A -L _H -V-H	0.098	0.049	11.5
15.0	4.35	L _A -L _H -V	0.098	0.025	11.5
16.0	10.7	L _A -L _H -V	0.103	0.023	11.5
16.7	15.0	L _A -L _H -V	0.105	0.022	11.5
17.5	20.0	L _A -L _H -V	0.106	0.022	11.5

La composición para la fase acuosa y para el hidrato esta dada en % mol del hidrato formado por el etano (C₂H₆), para la fase no acuosa (fase de vapor o una segunda fase líquida), la composición esta dada en % mol de agua. La fase designada por L_H es un líquido rico en etano (C₂H₆).

Tabla 1.7 Condiciones de formación para hidratos de Propano (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	0.17	L _A -H-V	0.012	0.36	5.55
1.0	0.21	L _A -H-V	0.014	0.31	5.55
2.0	0.26	L _A -H-V	0.017	0.27	5.55
3.0	0.32	L _A -H-V	0.019	0.23	5.55
4.0	0.41	L _A -H-V	0.023	0.19	5.55
5.0	0.51	L _A -H-V	0.027	0.17	5.55
5.6	0.55	L _A -L _H -V-H	0.028	0.158	5.55
5.6	1.0	L _A -L _H -H	0.028	0.0094	5.55
5.6	5.0	L _A -L _H -H	0.028	0.0088	5.55
5.7	10.0	L _A -L _H -H	0.028	0.0083	5.55
5.7	15.0	L _A -L _H -H	0.028	0.0079	5.55
5.7	20.0	L _A -L _H -H	0.028	0.0074	5.55

La composición para la fase acuosa y para el hidrato esta en % mol del hidrato formado por el etano (C_3H_8), para la fase no acuosa (fase de vapor o una segunda fase líquida) la composición esta en % mol de agua. La fase designada por L_H es un líquido rico en propano (C_3H_8).

Tabla 1.8 Condiciones de formación para hidratos de Isobutano (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	0.11	L _A -H-V	0.0058	0.55	5.55
0.5	0.12	L _A -H-V	0.0062	0.52	5.55
1.0	0.14	L _A -H-V	0.0070	0.46	5.55
1.5	0.15	L _A -H-V	0.0082	0.39	5.55
1.8	0.17	L _A -L _H -V-H	0.0081	0.40	5.55
2.0	0.5	L _A -L _H -H	0.0080	0.0067	5.55
2.3	1.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0068	5.55
2.3	2.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0067	5.55
2.4	4.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0066	5.55
2.4	6.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0064	5.55
2.5	8.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0063	5.55
2.5	10.0	L _A -L _H -H	0.0079	0.0063	5.55
2.7	15.0	L _A -L _H -H	0.0077	0.0060	5.55
2.8	20.0	L _A -L _H -H	0.0076	0.0057	5.55

La composición para la fase acuosa y para el hidrato es de % mol del hidrato formado por el isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), para la fase no acuosa (fase de vapor o una segunda fase líquida) la composición esta dada en % mol de agua. La fase designada por L_H es un líquido rico en isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

Tabla 1.9 Condiciones de formación para hidratos de sulfuro de hidrogeno (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	0.10	L _A -H-V	0.37	0.62	14.2
5	0.17	L _A -H-V	0.52	0.54	14.3
.0	0.28	L _A -H-V	0.74	0.46	14.4
10.0	0.47	L _A -H-V	1.08	0.38	14.5
20.0	0.80	L _A -H-V	1.58	0.32	14.6
25.0	1.33	L _A -H-V	2.28	0.28	14.6
27.5	1.79	L _A -H-V	2.84	0.25	14.7
29.4	2.24	L _A -L _S -V-H	3.35	0.24	14.7
30.0	8.41	L _A -L _S -H	3.48	1.69	14.7
31.0	19.49	L _A -L _S -H	3.46	1.77	14.7
32.0	30.57	L _A -L _S -H	3.41	1.83	14.7
33.0	41.65	L _A -L _S -H	3.36	1.88	14.7

La composición para la fase acuosa y para el hidrato es de % mol del hidrato formado por el sulfuro de hidrogeno (H₂S), para la fase no acuosa (fase de vapor o una segunda fase líquida) la composición esta dada en % mol de agua. La fase designada por L_S es un líquido rico en sulfuro de hidrogeno (H₂S).

Tabla 1.10 Condiciones de formación para hidratos de dióxido de carbono (Carroll, 2003)

Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Fase	Composición (% mol)		
			Líquido	Vapor	Hidrato
0.0	1.27	L _A -H-V	0.0058	0.058	13.8
2.0	1.52	L _A -H-V	0.0062	0.056	13.9
4.0	1.94	L _A -H-V	0.0070	0.053	13.9
6.0	2.51	L _A -H-V	0.0082	0.051	14.1
8.0	3.30	L _A -H-V	0.0081	0.049	14.2
9.8	4.50	L _A -L _C -V-H	0.0080	0.051	14.2
10.0	7.5	L _A -L _C -H	0.0079	0.22	14.5
10.3	10.0	L _A -L _C -H	0.0079	0.24	14.7
10.8	15.0	L _A -L _C -H	0.0079	0.25	14.7
11.3	20.0	L _A -L _C -H	0.0079	0.27	14.7

La composición para la fase acuosa y para el hidrato es en % mol del hidrato formado por el dióxido de carbono (CO₂), para la fase no acuosa (fase de vapor o una segunda fase líquida) la composición esta en % mol de agua. La fase designada por L_C es un líquido rico en dióxido de carbono (CO₂).

La figura 1.3 y 1.4 muestran el comportamiento de presión y temperatura de formación de los hidratos, que fueron expuestos en las tablas anteriores, se observa que cambios pequeños de temperatura tienen un efecto importante sobre la presión.

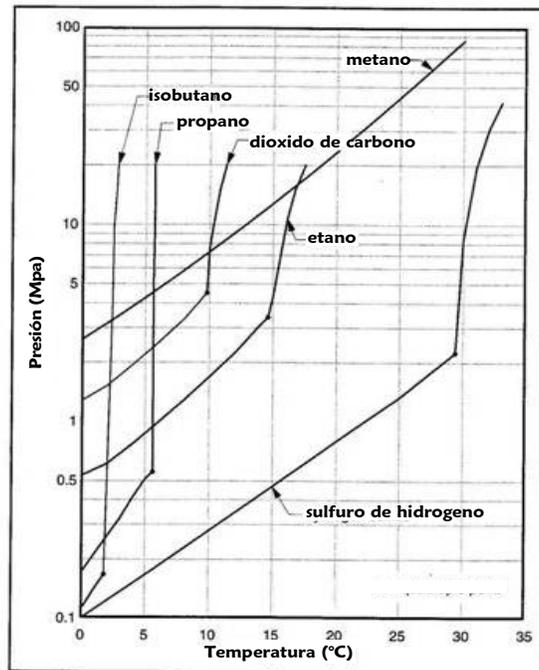


Figura. 1.3 Envolventes de formación de hidratos para diferentes gases en el espacio de fase P-T (Carroll, 2003)

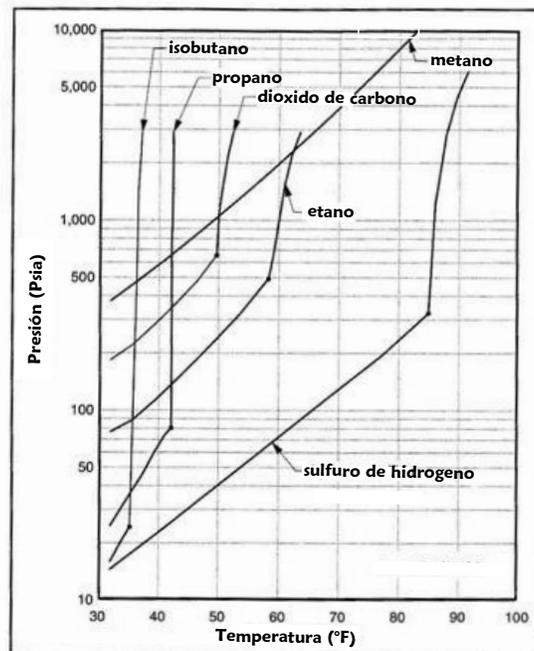


Figura. 1.4 Envolventes de formación de hidratos para diferentes gases en el espacio P-T (Carroll, 2003)

Los hidratos pueden existir en equilibrio con agua líquida, gas y algún aditivo, tales condiciones de presión y temperatura están definidas por la curva de equilibrio del hidrato para una composición dada del gas y del agua. Los hidratos solo se pueden formar a temperaturas más bajas que la temperatura de equilibrio y simultáneamente a presiones más altas que la presión de equilibrio (Carroll, 2003).

1.6 Mecanismos de formación de hidratos bajo condiciones de flujo

De acuerdo a investigaciones recientes (Carroll, 2003), se ha concluido que los fenómenos de formación de hidratos en mezclas de hidrocarburos que fluyen en tuberías, requieren básicamente de las siguientes condiciones para que ocurra el fenómeno:

1. Turbulencia. La formación de hidratos es favorecida en regiones donde la velocidad del fluido es alta. Las válvulas de estrangulamiento crean las condiciones de formación de hidratos. Primero, generalmente se tiene una caída de temperatura importante cuando el gas natural es restringido en la válvula generando el efecto de Joule Thomson. Segundo, la velocidad es alta a través del orificio de la válvula.
2. Sitios de nucleación. En términos prácticos, un sitio de nucleación es un punto donde una transición de fase se favorece. Los sitios de nucleación para la formación de hidratos incluyen imperfecciones en tuberías, sitios de soldadura y accesorios.

El comportamiento termodinámico de los hidratos forma la base para entender los mecanismos de formación de hidratos. La cinética de formación de

hidratos se describe aplicando teorías de cristalización de compuestos químicos que consideran a su vez la nucleación, crecimiento, aglomeración y fractura de estos cristales.

La nucleación es un fenómeno estocástico microscópico en el cual una molécula de agua-gas llamada núcleo crece y se dispersa hasta un tamaño crítico. La nucleación puede ocurrir espontáneamente (nucleación homogénea) o puede ser inducida alrededor de impurezas (nucleación heterogénea). Por otro lado, se habla también de nucleación primaria, donde la nucleación comienza sin cristales presentes, y una nucleación secundaria, la cual ocurre en la vecindad de cristales ya en proceso de crecimiento en el sistema (Mork, 2002).

Otro concepto que es importante determinar, se refiere al tiempo del primer contacto gas-líquido durante la primera detección de una fase de hidratos el cual se conoce como tiempo de inducción. En estudios realizados a nivel microscópico, el tiempo de inducción ha sido utilizado como una medida de la capacidad de las moléculas para realizar el fenómeno de nucleación. (Skovborg y cols. 1994).

En 1991, Sloan y Fleyfel propusieron un mecanismo molecular para la nucleación de hidratos. El mecanismo se basa en observaciones de formación de hidratos de metano y kriptón. Estos autores propusieron que en una superficie de hielo, las moléculas de agua libre cambian alrededor de una molécula huésped para formar una estructura inestable 5^{12} . Moléculas de metano y kriptón oscilan entre enrejado 5^{12} para SI y SII antes de que las estructuras alcancen un núcleo de tamaño estable. Para el etano no se pudo determinar el tiempo de inducción porque este se estabiliza en enrejados grandes de SI, y por lo tanto, no induce oscilación entre enrejados pequeños. Yousif (1994) propuso que la formación de hidratos comienza

siempre estabilizando enrejados grandes de SI y SII sin importar el tamaño de la molécula huésped.

Rodger (1990), desarrollo un modelo basado en la nucleación sobre una superficie. Sugirió que las moléculas formadas por hidratos son adsorbidas sobre una superficie de agua o hielo y moléculas de agua condensadas se orientan alrededor de moléculas huésped para formar estructuras de hidratos.

Los mecanismos para describir el crecimiento de los cúmulos de moléculas, han recibido poca atención, Sloan (1998) propuso que el crecimiento es una combinación de transferencia de masa de componentes hacia la superficie. Propuso una hipótesis basada en la cristalización clásica incluyendo adsorción por acumulación de núcleos en la superficie del hidrato.

1.7 Índice de formación de hidratos

Varios investigadores han medido el índice de formación del hidrato después de la nucleación, es decir, la etapa de crecimiento del hidrato. Knox y cols. (1961), estudiaron la velocidad de formación del hidrato de propano para un proceso de desalación. Estos investigadores produjeron los hidratos continuamente reciclando la fase de agua y ventilando el exceso de gas. Observaron que el tiempo de residencia del líquido y el subcongelamiento afectaron la producción del reactor.

En 1983, Vysniauskas y Bishnoi iniciaron una investigación sobre la formación de hidratos. Midieron la velocidad de formación del hidrato de metano en un semireactor, encontraron que la velocidad depende del área interfacial gas-líquido, de la presión, temperatura y del subcongelamiento. Concluyeron que la interfase gas-líquido es el lugar más probable para que ocurra la formación de hidratos.

Englezos y cols. (1987), midieron la velocidad de formación del hidrato de metano y etano en la etapa temprana de crecimiento antes del comienzo de la aglomeración. Observaron que la velocidad de formación es función de la fuerza impulsora y que la formación no esta restringida únicamente a la interfase, también ocurre en la fase líquida. En otro trabajo presentado por Englezos y cols. (1987) midieron la velocidad de formación de mezclas de metano y etano, encontraron que la composición de la mezcla gaseosa tiene un efecto significativo sobre la velocidad de formación, principalmente porque la composición altera la magnitud de la fuerza impulsora. Se debe considerar, sin embargo, que no hay comparación del índice de formación para diferentes mezclas de gas debido a que las condiciones experimentales no serán iguales.

Bourgmayer y cols. (1989), midieron la velocidad de formación de mezclas de metano y etano en un semireactor en presencia de condensados. Observaron que los hidratos se forman en la interfase gas-agua y en la interfase gas-hidrocarburo. Encontraron también que la velocidad de formación aumenta cinco veces cuando el condensado esta presente.

1.8 Principales propiedades físicas de los hidratos

1.8.1 Peso molecular

El peso molecular (masa molar) de un hidrato se puede determinar a partir de la estructura y el grado de saturación. El peso molecular del hidrato M , esta dado por:

$$M = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i} \quad (1.1)$$

Donde N_W es el número de moléculas de agua por unidad de celda (46 para el tipo I y 136 para el tipo II), M_W es el peso molecular del agua, Y_{ij} es la fracción de ocupación de la cavidad del tipo i por el componente j , v_i es el número de cavidades del tipo i , n es el número de cavidades (2 para ambos tipos I y II, pero 3 para el tipo H), y c es el número de componentes en la celda (Carroll, 2003). La tabla 1.11 presenta un resumen del peso molecular para seis tipos de hidratos.

Tabla 1.11 Peso molecular de hidratos a 0°C (Carroll, 2003)

Componente	Hidrato	Saturación		Peso molecular
	Tipo	Pequeña	Grande	(gr/mol)
Metano	I	0.8723	0.973	17.74
Etano	I	0.0000	0.9864	19.39
Propano	II	0.0000	0.9987	19.46
Isobutano	II	0.0000	0.9987	20.24
CO ₂	I	0.7295	0.9813	21.59
H ₂ S	I	0.9075	0.9707	20.87

Los cálculos fueron realizados utilizando la ecuación 1.1 y los valores de saturación fueron calculados usando modelos termodinámicos estadísticos.

1.8.2 Densidad

La densidad de un hidrato ρ , puede ser calculada usando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cell}} \quad (1.2)$$

Donde N_W es el número de moléculas de agua por unidad de celda (46 para el tipo I y 136 para el tipo II), N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{23}

moléculas/mole), M_W es el peso molecular del agua, Y_{ij} es la fracción de ocupación de la cavidad del tipo i por el componente j , v_i es el número de cavidades del tipo i , V_{cell} es el volumen de la celda unitaria, n es el número de cavidades (2 para ambos tipos I y II, pero 3 para el tipo H), y c es el número de componentes en la celda (Carroll, 2003). Esta ecuación puede ser reducida para un solo componente para los hidratos tipo I o tipo II:

$$\rho = \frac{N_W + (Y_1 v_1 + Y_2 v_2) M_j}{N_A V_{cell}} \quad (1.3)$$

La densidad de algunos hidratos a 0 °C se proporciona en la tabla 1.12, la densidad de los hidratos de dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno son significativamente mas densos.

Tabla 1.12 Densidad de hidratos a 0°C (Carroll, 2003)

Componente	Hidrato	Densidad	Densidad
	Tipo	(gr/cm ³)	(lb/pie ³)
Metano	I	0.913	57.0
Etano	I	0.967	60.3
Propano	II	0.899	56.1
Isobutano	II	0.934	58.3
CO ₂	I	1.107	69.1
H ₂ S	I	1.046	65.3
Hielo	-	0.917	57.2
Agua	-	1.000	62.4

1.8.3 Entalpía de fusión

Otra propiedad importante es la entalpía de fusión de los hidratos (llamada algunas veces calor de formación). Esta propiedad representa la cantidad de calor requerido para disolver un hidrato. La tabla 1.13 lista algunas entalpías de fusión, se incluye la del hielo para fines de comparación.

Tabla 1.13 Entalpías de fusión para algunos hidratos (Carroll, 2003)

Componente	Hidrato	Entalpía de fusión		
	Tipo	(kJ/g)	(kJ/mol)	(MBtu/lb)
Metano	I	3.06	54.2	23.3
Etano	I	3.70	71.8	30.9
Propano	II	6.64	129.2	55.5
Isobutano	II	6.58	133.2	57.3
Hielo	-	0.333	6.01	143

Las entalpías de fusión son comparables a la entalpía de sublimación del hielo (el cambio de fase va de un sólido directamente a gas). Para agua, esta es de 2.83 kJ/g o 51.0 kJ/mol. Este proceso es comparable a la formación de un hidrato que la disociación del hielo. Para determinar esta propiedad a hidratos de los tres tipos mencionados (Si, SII y H) se utiliza la siguiente expresión (ecuación tipo Clapeyron):

$$\frac{d \ln P}{d1/T} = \frac{\Delta H}{zR} \quad (1.4)$$

Donde ΔH es la entalpía de fusión, z es el factor de compresibilidad en las condiciones de interés, R es la constante universal de los gases. Inherente a esta ecuación, es la suposición de que el volumen molar del líquido y el hidrato son significativamente más pequeños en comparación a la del gas.

1.9 Diagramas de fase

Un diagrama de fases es una grafica de presión contra temperatura, la cual muestra las condiciones bajo las cuales se pueden presentar los diferentes estados termodinámicos (fases) de una sustancia. Los diagramas de fases son denominados frecuentemente diagramas de presión temperatura (González y de la Garza, 2002).

Las mezclas de hidrocarburos, las cuales existen en estado liquido a condiciones de yacimiento, son comúnmente clasificados como aceites crudos y subdivididos en base al liquido producido en la superficie en aceites de bajo y alto encogimiento. En la figura 1.5, se muestra el diagrama de fase de un aceite de bajo encogimiento. Nótese que la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura critica del aceite, determinada por el punto 1. Debido a las condiciones de acumulación, se tendrá un yacimiento de aceite bajo saturado (capaz de disolver mas gas), ya que la presión inicial sobrepasa a la de saturación, correspondiente a la temperatura del yacimiento. Al explotar este yacimiento la temperatura permanecerá constante, no así la presión que declinara hasta alcanzar la presión de burbujeo (punto 2), punto en el cual se inicia la liberación de gas en el yacimiento, el cual aparecerá en forma de burbujas (González y de la Garza, 2002).

En este tipo de yacimientos al alcanzarse la presión de burbujeo (o de saturación), empieza a variar la composición de los fluidos producidos y por lo tanto cambiara el diagrama de fases de los hidrocarburos remanentes. En el punto 3, el fluido remanente en el yacimiento es del 75% y de 25% de gas. El punto en el que se tiene la presión y la temperatura en el separador, indica que aproximadamente el 85% de aceite producido es liquido, este es un porcentaje promedio alto, de ahí que este aceite es denominado aceite de bajo encogimiento (González y de la Garza, 2002).

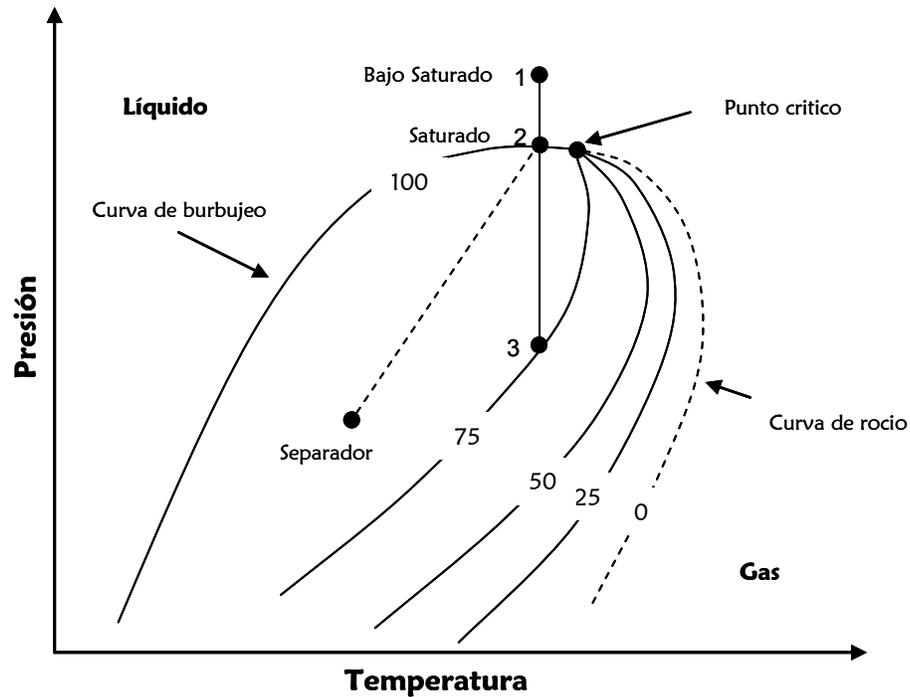


Figura 1.5 Diagrama de fase para un aceite crudo de bajo encogimiento (González y de la Garza, 1988)

En la figura 1.6 se muestra un diagrama de fase para un yacimiento de aceite de alto encogimiento. La línea vertical indica la trayectoria tomada por la disminución de la presión a temperatura constante, durante la producción de este aceite.

Obsérvese que, a medida que la presión cae por abajo de la curva de burbujeo, se libera una gran cantidad de gas. Cuando la presión alcanza el punto 3, el yacimiento contiene cerca del 40% de líquido y 60 % de gas. A las condiciones de separador, se tiene que aproximadamente el 65 % del aceite producido es líquido (González y de la Garza, 2002).

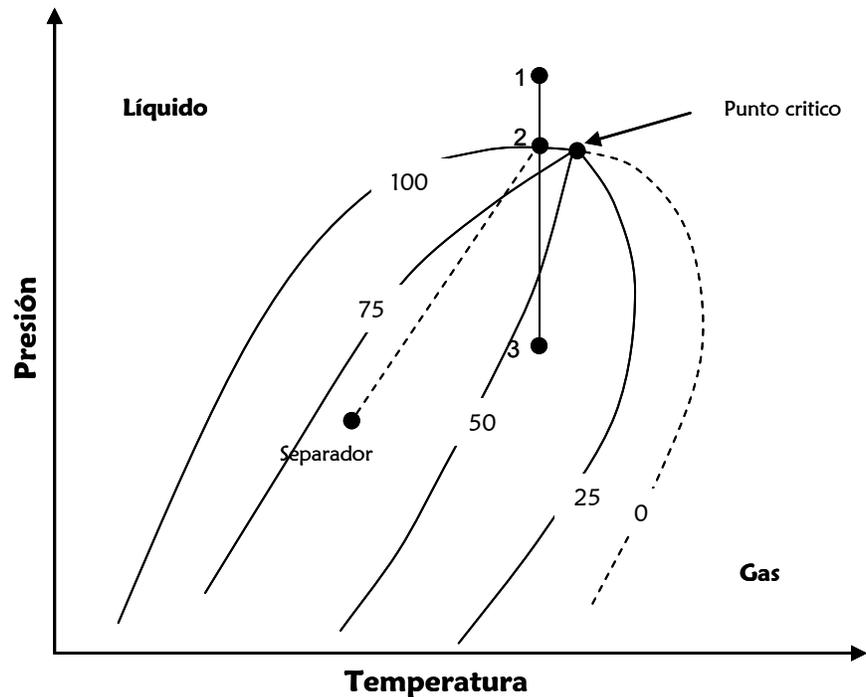


Figura 1.6 Diagrama de fase para un aceite crudo de alto encogimiento (González y de la Garza, 1988)

En la figura 1.7 se muestra un diagrama de fase para un yacimiento de gas y condensado, se observa que alrededor del 25% del fluido remanente producido es líquido en la superficie. El líquido producido de este tipo de mezcla de hidrocarburo es denominado condensado y el gas es denominado gas y condensado. Cuando las condiciones del yacimiento se encuentran en el punto 1, existe una sola fase en el yacimiento. Cuando la presión alcanza la curva de rocío (punto 2), el líquido comienza a liberarse a medida que la presión disminuye del punto 2 al punto 3.

La cantidad máxima de líquido se tiene a la presión correspondiente al punto 3, ya que la constante disminución de la presión origina que el líquido se vaporice. Esta mezcla contiene más hidrocarburos ligeros y menos cantidad de hidrocarburos pesados que el que contiene un aceite de alto encogimiento (González y de la Garza, 2002).

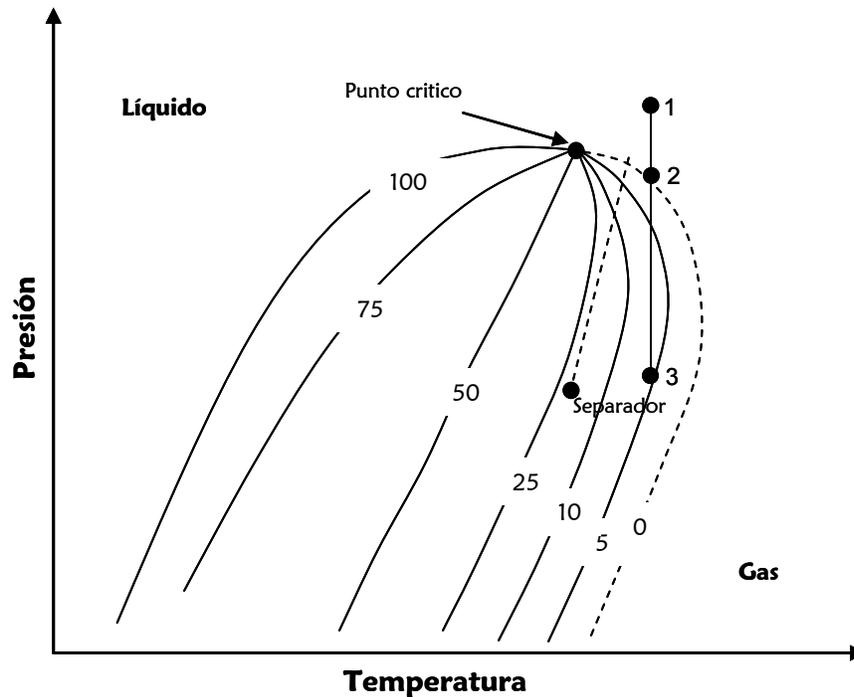


Figura 1.7 Diagrama de fase de un gas y condensado (González y de la Garza, 1988)

En fase líquida el agua y los hidrocarburos son insolubles. El agua puede formar emulsiones con aceites y algunos hidrocarburos líquidos. Los diagramas de fases son de gran utilidad para describir el comportamiento de las mezclas de hidrocarburos que en la mayoría de los casos, contienen cantidades significantes de agua (Rubio, 2002).

En las figuras 1.8 y 1.9 se muestran los diagramas de fases para el sistema hidrocarburo-agua. Se describe la curva del punto de rocío del agua y la curva de hidratos, sobreponiéndose al diagrama de fases gas (hidrocarburo) libre de agua. Es evidente que la presencia de agua modifica el diagrama de fases de los hidrocarburos y viceversa, sin embargo, la ecuación de estado de Maddox y Erbar (1982) que calcula tres fases, indica que la línea de punto de rocío de los

hidrocarburos y la línea del punto de rocío del agua no se ve afectada significativamente (Rubio, 2002).

En la figura 1.8 se puede observar el comportamiento de la mezcla hidrocarburo-agua. Hay cinco regiones en las cuales pueden existir varias fases. A la derecha del punto de rocío solo está presente la fase gas (G). A presiones más grandes que las del punto A, el líquido rico de agua se condensa primero ($L_w + G$) cuando el gas es enfriado a presión constante. El punto de rocío del agua es el que controla las presiones abajo del punto A, los líquidos ricos en hidrocarburos condensan primero ($L_{hc} + G$) cuando el gas es enfriado. El que controla es el punto de rocío de los hidrocarburos. Un enfriamiento produce una fase líquida rica en agua cuando la curva del punto de rocío es alcanzada ($L_{hc} + L_w + G$). Finalmente un enfriamiento adicional produce formación de hidratos ($L_{hc} + L_w + G + H$) (Rubio, 2002).

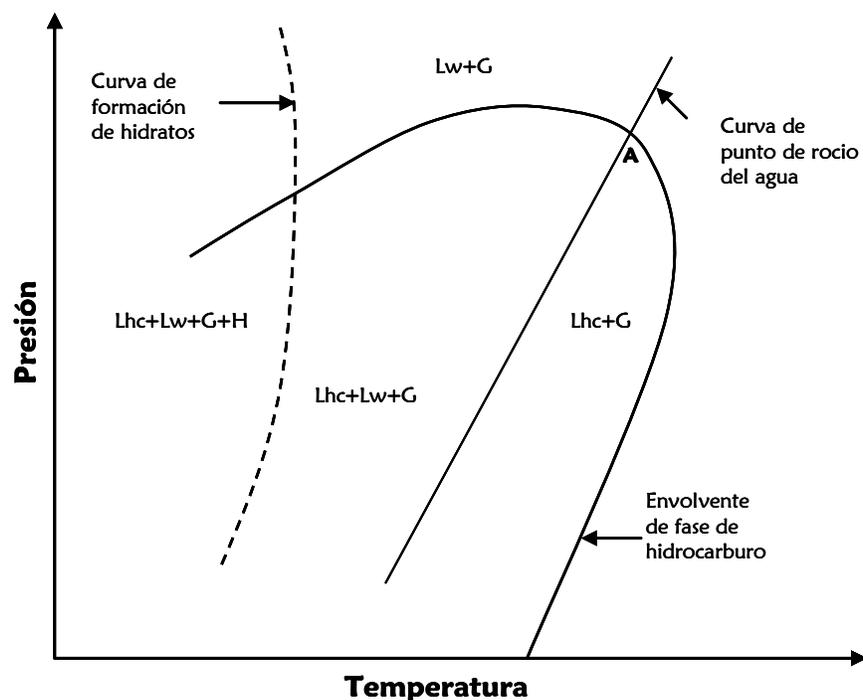


Figura 1.8 Comportamiento de fase de mezclas agua-gas-natural (Rubio, 2002)

La figura 1.9 muestra el diagrama de fases para una mezcla que contiene cantidades relativamente grandes de agua en el gas. En este caso la línea del punto de rocío del agua controla toda la presión. La región Lhc + G no esta presente.

La principal utilidad de las figuras 1.8 y 1.9 es indicar el comportamiento de fases de mezclas de agua y gas natural. Sí se desean cantidades y composición de fases, se deben hacer cálculos de equilibrio de tres fases. Los diagramas de fases son aplicables solamente si no hay cantidades significantes de gases ácidos.

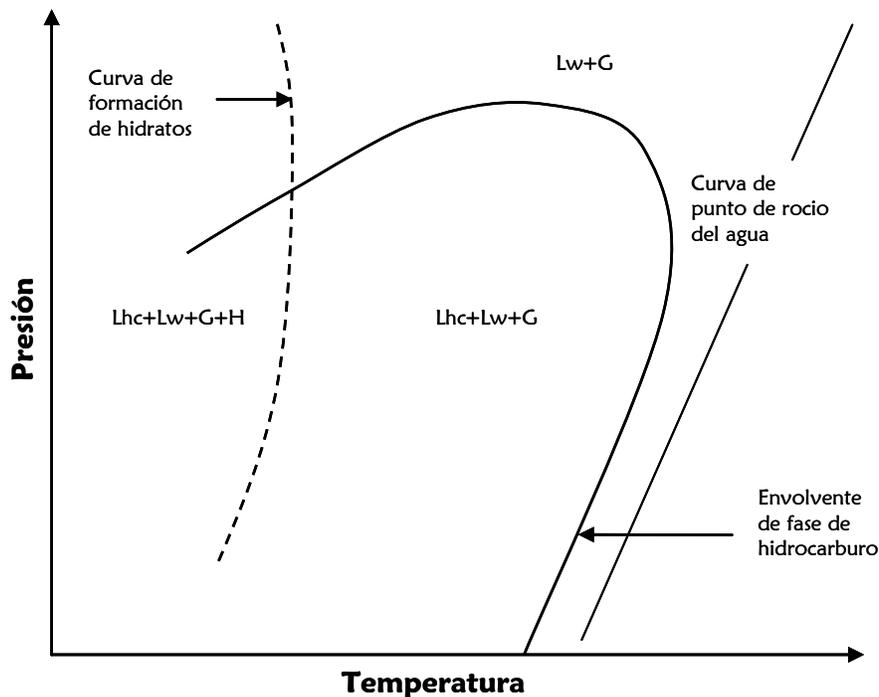


Figura 1.9 Comportamiento de fase de mezclas agua-gas natural con alto contenido de agua (Rubio, 2002)

En la figura 1.10 se muestra el diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato-agua-gas. La línea ABCD representa la curva de hidratos, HFCl es la curva de presión de vapor para el gas hidrocarburo, y EBFg es la curva que representa el equilibrio sólido-líquido para agua (o curva del punto de congelación del agua). El

hidrocarburo en fase gas se supone como componente simple para simplificar la representación del equilibrio de fases. Esas líneas delimitan diferentes regiones en el equilibrio de fases:

1. Los hidratos existen en la región de presión-temperatura arriba de la curva ABCD. Debajo de la curva de hidratos, y a su derecha, no se pueden formar hidratos.
2. Arriba de la curva de presión de vapor HFCI, el hidrocarburo existe en fase líquida.
3. Hacia la izquierda de la línea EBFG, el agua existe en fase sólida (como el hielo). A la derecha de EBFG, el agua estará en fase líquida. En la práctica, la región hacia la izquierda de la línea EBFG casi nunca se encontrará, excepto quizás en áreas sumamente frías (Rubio, 2002).

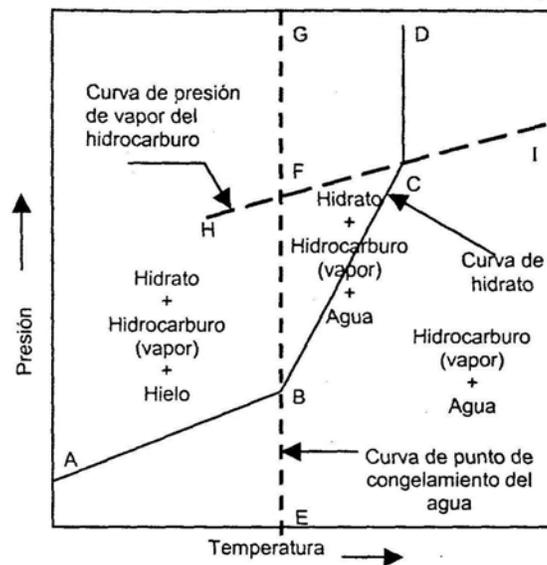


Figura 1.10 Diagrama de equilibrio de fase para un sistema hidrato-agua-gas (Rubio, 2002).

Las curvas de equilibrio se pueden predecir de la termodinámica estadística utilizando modelos de van der Waals y Platteeuw, los cuales se explican a fondo por Sloan (1998). También existen métodos más simples basados en cálculos aritméticos y diagramas de fase. Diagramas de cómputo disponibles basados en modelos termodinámicos estadísticos, tales como CSMHYD (1998) o PVTsim pueden predecir condiciones de equilibrio para fases de hidratos.

La temperatura de equilibrio del hidrato a 1 atmósfera es de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el gas metano y $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ para una mezcla de gas natural. En estas temperaturas los hidratos son termodinámicamente estables (Mork, 2002).

2

Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

A continuación se presenta una breve discusión del estado del arte que guarda una serie de aspectos relevantes en el fenómeno de la formación y depositación de hidratos de gas en ductos que transportan mezclas de hidrocarburos.

Un aspecto que resulta de gran relevancia en el fenómeno trata sobre las propiedades fisicoquímicas del agua, que como ya se explicó en el capítulo anterior, es la base para la formación de partículas de hidratos. Por lo tanto, comenzaremos con una breve discusión sobre sus principales propiedades.

2.1 Propiedades del agua

Es ampliamente aceptado entre la comunidad científica que el agua no es un solvente regular, más aún, sus propiedades termodinámicas son muy diferentes de aquellas soluciones convencionales, además de que las moléculas de agua presentan propiedades inusuales. Muchas de estas pueden ser explicadas a través de su estructura molecular y las implicaciones que de esta se derivan. Es por la estructura molecular del agua que se pueden formar los hidratos. Algunas de las propiedades inusuales observadas son:

- Punto crítico alto
- Baja densidad de la fase líquida
- Mayor densidad de su fase líquida que la de su fase sólida
- Valores de calor de fusión y calor de vaporización altos
- Alta capacidad calorífica
- Alta constante dieléctrica

El primer ejemplo de propiedad inusual del agua es la densidad. Esta propiedad alcanza un valor máximo aproximadamente a 3.98 °C en el estado líquido. Sin embargo, a medida que baja la temperatura (por debajo de la temperatura donde alcanza la máxima densidad), el agua se expande en forma inusual y por lo tanto su densidad disminuye. Otra propiedad inusual es precisamente este comportamiento al enfriar. Se ha observado experimentalmente que el agua se expande a medida que se enfría. Cuando la temperatura desciende hasta los 0 °C, a presión atmosférica, su volumen se incrementa aproximadamente un 9 %. Esto significa que el hielo puede flotar en el agua, es decir, la densidad del agua líquida pura (1000 kg/m³) es mayor que la densidad del hielo de agua

(917 kg/m³) a la temperatura de congelación (Carroll, 2003). En la figura 2.1 se presenta una molécula de agua modelo.

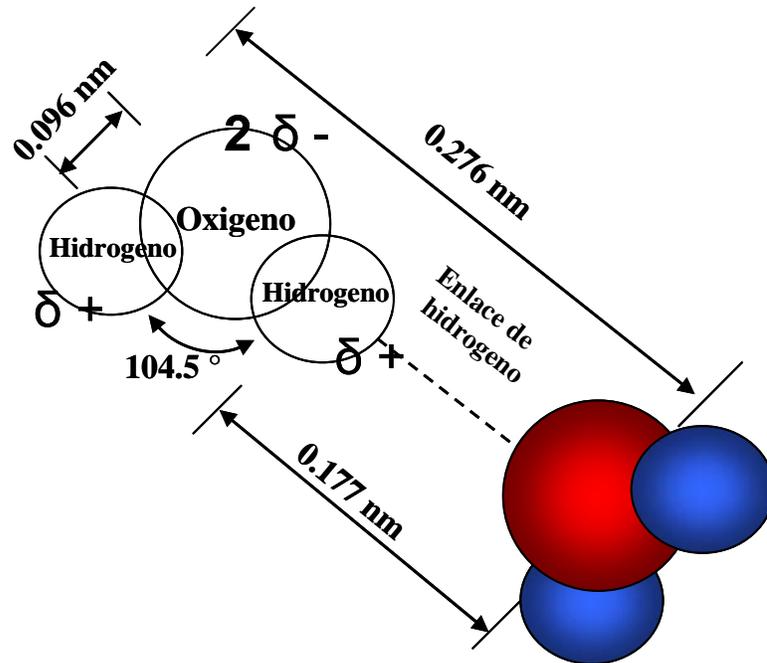


Figura 2.1 Molécula modelo de agua (tomada de <http://www.lsbu.ac.uk/water>)

Otros ejemplos de propiedades inusuales del agua son el punto de fusión, el punto de ebullición y el punto crítico. Haciendo una comparación con los elementos de la tabla periódica, se puede observar que los elementos en la columna 6A son aquellos que tienen las propiedades más parecidas. La columna 6A consiste del oxígeno, azufre, selenio y telurio. Se puede esperar que estos elementos y sus compuestos tengan propiedades similares o al menos se comporten de una manera semejante. Por otro lado, los compuestos de hidrógeno de los elementos de la columna 6A son el óxido de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, selenuro de hidrógeno y telurio de hidrógeno. Estos compuestos tiene la formula química H₂X,

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

donde X representa los elementos de la columna 6A. Analizando sus puntos normales de ebullición, es posible predecir el punto de ebullición del agua.

Para el caso del punto de fusión del agua, esta es aproximadamente 100 K mayor que el calculado por extrapolación de los puntos de fusión de los otros hidruros de la columna 6A, es decir de H_2S , H_2Se y H_2Te . En la figura 2.2 se presenta una comparación de estos valores con los valores correspondientes de los hidruros formados con los elementos de la columna 4A.

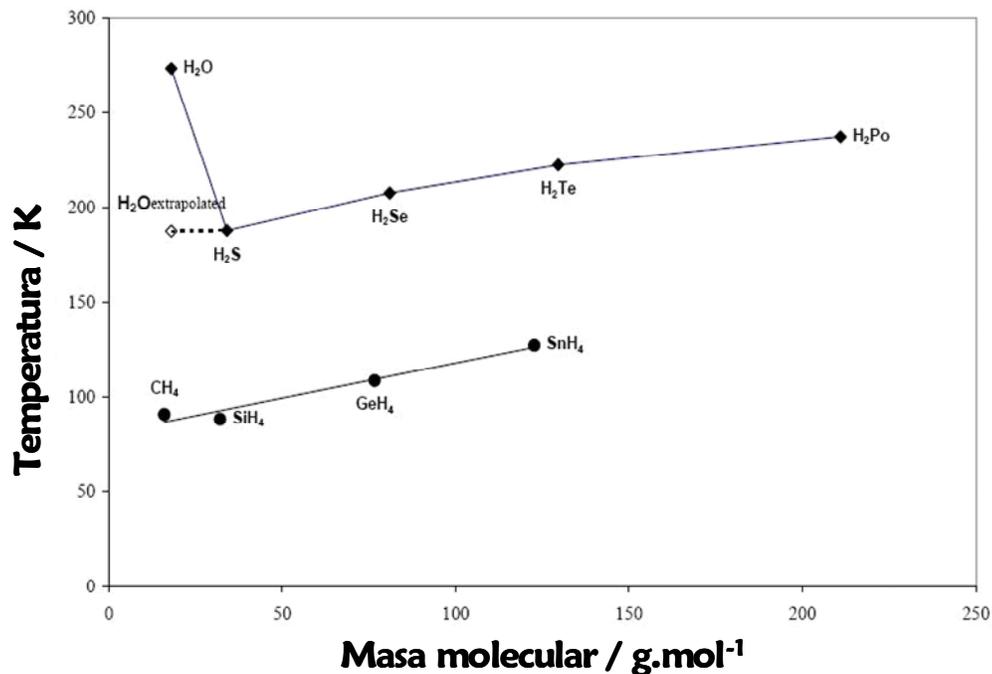


Figura 2.2 Comparación de los puntos de fusión para los hidruros formados con los elementos de las columnas 4A y 6A de la tabla periódica

El punto de ebullición del agua también es altamente inusual (ver figura 2.3). Aunque esta propiedad no se comporta exactamente en forma lineal, es posible aproximar el valor del punto de ebullición del agua utilizando una aproximación

lineal. Esta aproximación proporciona un valor aproximado de 195.15, comparado con el valor de 373.15 K.

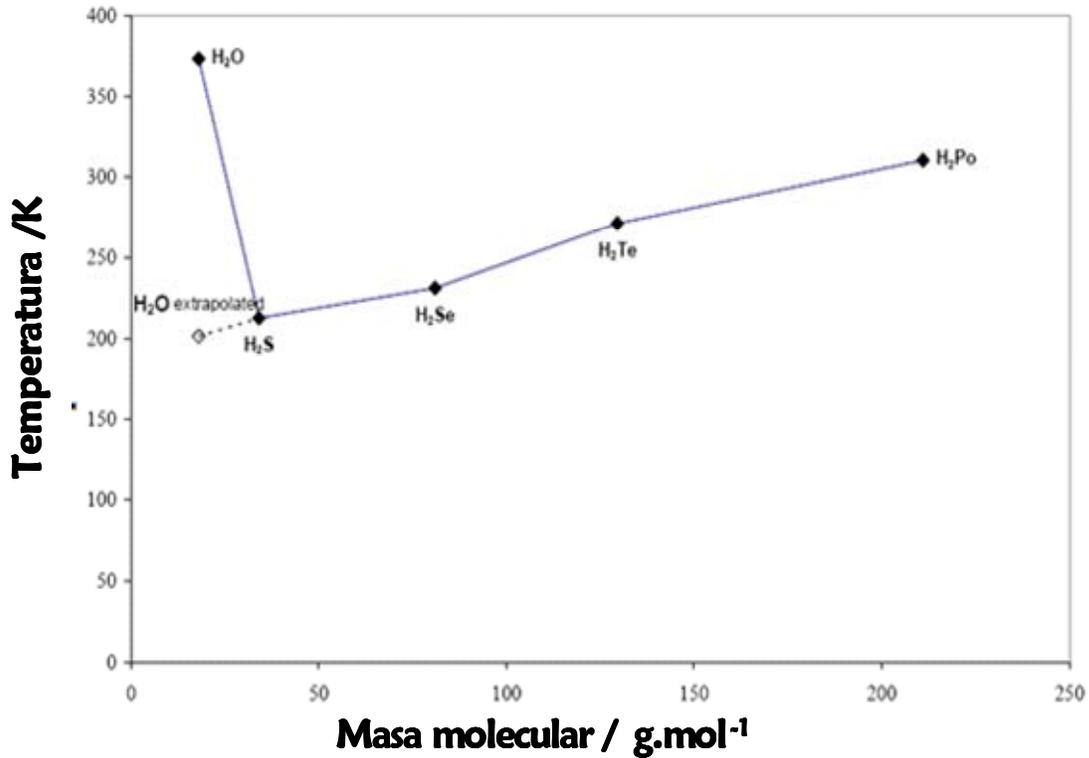


Figura 2.3 Comparación del punto de ebullición del agua para los hidruros formados con los elementos de la columna 6A de la tabla periódica

Siguiendo las mismas suposiciones, el punto crítico del agua se puede demostrar que esta aproximadamente a 250 K por arriba del valor esperado por la extrapolación de los puntos críticos de los hidruros formados con los elementos de la columna 6A, tal como se muestra en la figura 2.4

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

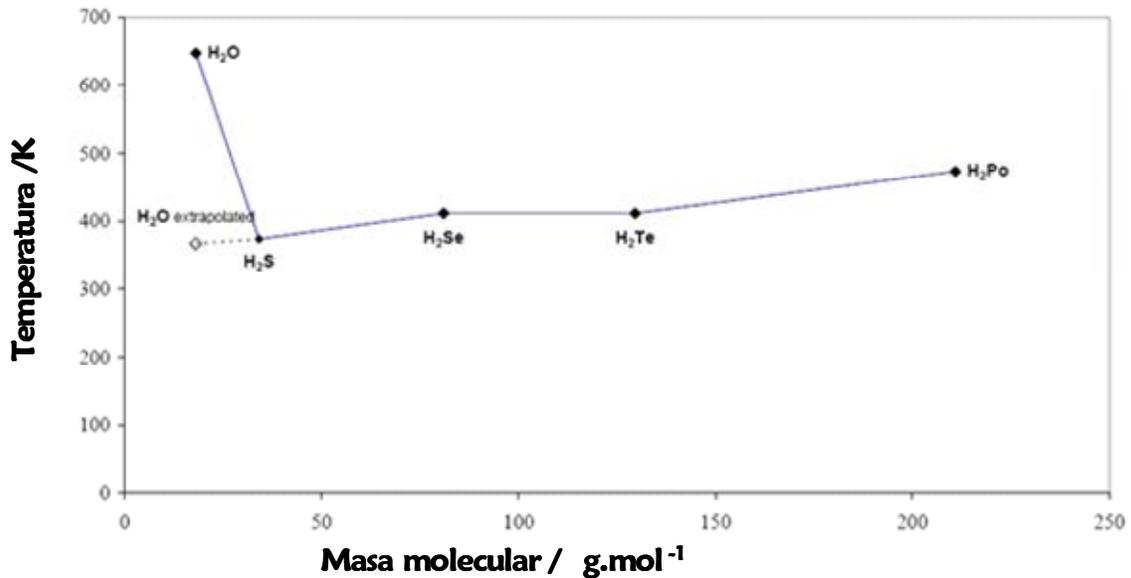


Figura 2.4 Comparación del punto crítico del agua para los hidruros formados con los elementos de la columna 6A de la tabla periódica

Por otro lado, en la tabla 2.1 se hace una comparación de una propiedad más, la entalpía de vaporización en el punto crítico. En esta se incluyen tanto componentes polares como no polares. Se debe notar que el agua tiene un valor mayor de entalpía, aún en comparación a otras sustancias polares, con excepción del etilen-glicol.

Tabla 2.1 Entalpías de vaporización para diferentes compuestos.

Compuesto	Naturaleza	Entalpía de Vaporización (kj/mol)
Agua	Polar	40.8
Metanol	Polar	35.3
Etanol	Polar	38.6
Acetona	Polar	29.6
Etilen glicol	Polar	52.7
Sulfuro de hidrógeno	Polar	18.7
Metano	No-Polar	8.2
Etanol	No-Polar	14.7

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Para finalizar con las propiedades inusuales del agua, se discutirá la solubilidad de los gases no polares en el agua (estos gases son los que pueden formar hidratos), la cual decrece con la temperatura hasta un valor mínimo para después aumentar.

El comportamiento particular descrito anteriormente de algunas propiedades del agua, se puede explicar a partir de la forma de la molécula. Esta presenta una forma muy simple, la cual consiste de dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno (figura 2.1). En esta molécula, el enlace entre los átomos de oxígeno e hidrógeno son de tipo covalente. Los dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de oxígeno forman una estructura tipo “V”, en la cual el ángulo entre los átomos de hidrógeno es de 104.5° . Una característica importante de esta molécula es que es altamente polar debido a una clara separación de las cargas positivas (átomos de hidrógeno) y negativas (átomo de oxígeno). Debido a la forma “V” de esta molécula, cuando varias moléculas de agua se alinean, estas forman generalmente un patrón hexagonal.

En el hielo, todas las moléculas de agua participan en cuatro enlaces de hidrógeno (dos como donantes y dos más como receptores). En el agua líquida, algunos enlaces de hidrógeno se deben romper para permitir el movimiento libre de las moléculas. La gran cantidad de energía requerida para romper estos enlaces, se debe proporcionar durante el proceso de fusión y solamente una cantidad relativamente pequeña se debe recuperar a partir del cambio de volumen. El cambio en la energía libre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) se debe hacer cero en el punto de fusión. A medida que la temperatura se incrementa, la cantidad de enlaces de hidrógeno en la fase líquida del agua disminuye con un aumento en su entropía. La fusión solamente ocurrirá cuando exista un cambio de entropía suficiente como para

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

proveer la energía necesaria para romper estos enlaces. En agua pura, las moléculas se encuentran en movimiento libre entre ellas, sin embargo existen algunas que no logran un movimiento tan libre debido a las interacciones intermoleculares, especialmente aquellas que están formando enlaces de hidrógeno. La baja entropía del agua líquida (menor aún que la de otros líquidos regulares), ocasiona que su punto de fusión sea grande (mayor que la de los otros hidruros de la columna 6A, para los cuales los cambios de entropía son mayores, provocando que sus puntos de fusión sean menores y permitiendo que la energía libre sea cero).

En comparación con los otros hidruros de la columna 6A, existe una considerable cantidad de enlaces de hidrógeno en el agua líquida, evitando que las moléculas más superficiales, fácilmente se escapen a la superficie. Esto reduce la presión de vapor. La evaporación solamente ocurrirá cuando la presión de vapor sea igual a la presión externa, lo cual sucederá a temperaturas considerablemente mayores a las predichas por la extrapolación. El alto calor de vaporización del agua también se puede explicar a partir de los enlaces de hidrógeno. Por otro lado, el punto crítico también se puede explicar a partir de este concepto de enlaces de hidrógeno. Este se puede alcanzar sólo cuando las interacciones entre las moléculas de agua caen por debajo de cierto nivel. Debido a la intensidad del enlace de hidrógeno, se requiere una gran cantidad de energía para ocasionar su reducción en interacción molecular requiriendo por tanto altas temperaturas.

Como es bien conocido, los gases son poco solubles en el agua, a excepción de algunos gases como el bióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno. La solubilización de gases se debe considerar como la suma de dos procesos: uno endotérmico el cual prepara y abre una especie de “bolsa” de moléculas de agua y otro exotérmico el cual coloca una molécula en dicha “bolsa” debido a las

interacciones de tipo van der Waals. En agua a baja temperatura, la energía requerida para el proceso de apertura (proceso endotérmico) es muy pequeña debido a que la bolsa se forma fácilmente dentro del enrejado de agua. El proceso de solubilización es por tanto exotérmico. A medida que este proceso se favorece a bajas temperaturas (principio de Le Chatelier), la solubilidad del gas (fuente de energía en este caso) disminuye con un aumento en la temperatura. A altas temperaturas, el enrejado natural es mucho menor, por lo que se requiere mayor energía para abrir una “bolsa” de moléculas en el agua. En tal caso, el proceso de solubilización, se convierte en un proceso endotérmico y como se predice por el principio de Le Chatelier, la solubilidad del gas se incrementa a medida que aumenta la temperatura. Entre estos dos casos, el proceso de solubilización es atérmico, es decir, los procesos de apertura y colocación de una molécula dentro de la “bolsa”, proporciona mucha más energía al sistema por lo que la solubilidad del gas se va hasta alcanzar un valor mínimo.

Es también un resultado de los enlaces de hidrógeno, que el agua pueda formar hidratos de gas. Debido a estos enlaces, las moléculas de agua tienden a alinearse, es decir una molécula de hidrógeno se alinea con una molécula de oxígeno. Debido a la forma “V” que tiene la molécula, cuando las moléculas de agua se alinean, estas forman un patrón regular; la presencia de ciertos compuestos huésped tienden a estabilizar a la molécula de agua, precipitándose como una mezcla sólida de agua y estos compuestos huésped (Chapoy, 2004).

2.2 Datos experimentales

El conocimiento de datos de equilibrio de fases sobre sistemas agua-hidrocarburos es de gran importancia en la industria petrolera. Sin esta información no sería posible:

- Establecer especificaciones de deshidratación para procesamiento de hidrocarburos.
- Evitar la aparición de hidratos durante el transporte o procesamiento.
- La recuperación de hidrocarburos disueltos en agua debido al cambio en el diagrama de fases por la presencia de agua (ver figura 2.5).

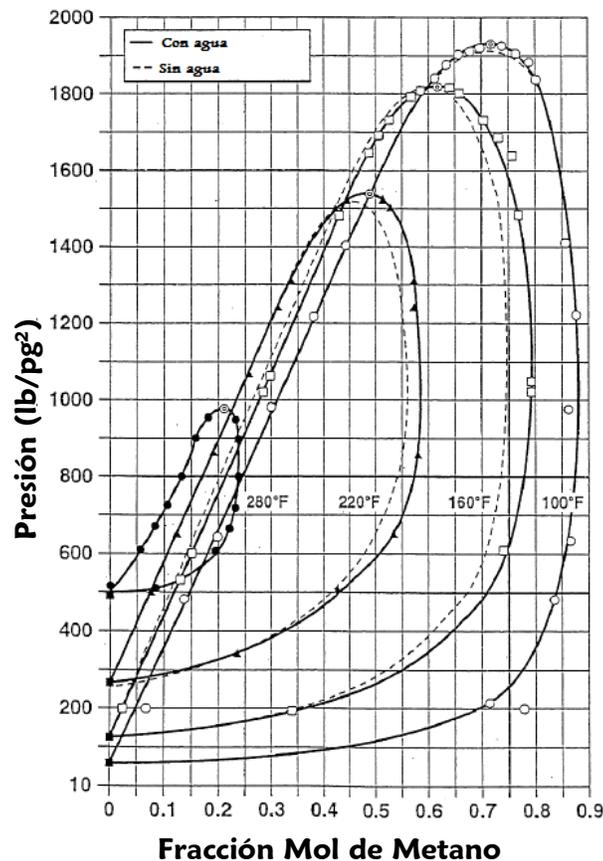


Figura 2.5 Efecto del agua en un sistema metano-n-butano (McKetta y Katz, 1948)

La importancia de contar con datos experimentales de buena calidad, radica en el hecho del desarrollo de modelos predictivos de equilibrio, los cuales se basan en estos datos. Pendergraft y cols en 1978, ya habían reportado la limitación de datos experimentales para sistemas agua-hidrocarburos, además de la poca calidad de los existentes. A continuación se presenta una breve discusión sobre el estudio del contenido de agua en fase gas (solubilidad del agua en gas) y la solubilidad de hidrocarburos en el agua (Chapoy, 2004).

2.2.1 Contenido de agua en fase gas

2.2.1.1 Contenido de agua en fase gas para sistemas binarios

El contenido de agua de un gas natural en condiciones de saturación depende principalmente de las condiciones de presión y temperatura. El contenido de agua en un hidrocarburo en fase gas disminuye con la presión y la temperatura. Diferentes autores han realizado estudios sobre el comportamiento de sistemas agua-hidrocarburos y agua-gas. Sin embargo se debe mencionar que estos estudios se han realizado principalmente para sistemas binarios.

En la tabla 2.2 se muestran datos de contenido de agua reportados para los principales componentes de una corriente de gas natural. Como se puede ver, muchos de estos datos se han reportado para los sistemas agua-metano y agua-dióxido de carbono a altas temperaturas. Estos sistemas se han estudiado a temperaturas mayores a los 298 K. Solo algunos autores han estudiado estos sistemas a bajas temperaturas, cercana a la temperatura de formación de hidratos, esto debido al bajo nivel de contenido de agua y las dificultades asociadas con el análisis de trazas de agua.

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Tabla 2.2 Datos de equilibrio L-V para sistemas binarios agua-gas.

Componente	Referencia	T_{min} / K	T_{max} / K	P_{min} / MPa	P_{max} / MPa
Metano	Onuma <i>et al.</i> (1977) [14]	298.15	298.15	1	35
	Althaus (1999) [15]	253.15	293.15	0.5	10
	Ugrozov (1996) [16]	310.95	377.55	2.53	70.93
	Yokoama <i>et al.</i> (1988) [17]	298.15	323.15	3	8
	Yarym-Agaev <i>et al.</i> (1985) [18]	298.15	338.15	2.5	12.5
	Gillepsie and Wilson (1982) [19]	323.15	588.70	1.4	13.8
	Kosyakov <i>et al.</i> (1979) [20]	273.16	283.16	1	10.1
	Aoyagi <i>et al.</i> (1980) [21]	240	270	3.45	10.34
	Kosyakov <i>et al.</i> (1982) [22]	233.15	273.15	1	10.1
	Rigby and Prausnitz (1968) [23]	298.15	373.15	2.3	9.3
	Culberson and Mc Ketta (1951) [24]	310.93	310.93	5.2	35.7
Olds <i>et al.</i> (1942) [25]	310.93	510.93	2.672	68.856	
Etano	Althaus (1999) [15]	253.15	293.15	0.5	3
	Song and Kobayashi (1994) [26]	240	329.15	0.34	3.45
	Coan and King (1971) [27]	298.15	373.15	2.3	3.6
	Anthony and McKetta (1967) a [28]	308.15	408.15	2.6	10.8
	Anthony and McKetta (1967) b [29]	311.15	377.15	3.5	34.7
	Culberson and McKetta (1951) [24]	310.93	310.93	4.2	12
	Reamer <i>et al.</i> (1943) [30]	310.93	510.93	2.2	68.2
Propano	Song and Kobayashi (1994) [26]	235.6	300.15	0.6	1.1
	Klausutis (1968) [31]	310.93	310.93	0.545	1.31
	Kobayashi and Katz (1953) [32]	310.93	422.04	0.703	19.33
Butano	Anthony and McKetta (1967) [28]	344.15	344.15	0.86	0.87
	Wehe and McKetta (1961) [33]	311.15	378.15	0.36	1.8
	Reamer <i>et al.</i> (1952) [34]	310.93	510.93	0.14	68.95
	Brooks <i>et al.</i> (1951) [35]	310.93	377.59	7.27	68.36
	Reamer <i>et al.</i> (1944) [36]	311.15	423.15	0.36	4.4
Dióxido de carbono	Dohrn <i>et al.</i> (1993) [37]	323.15	323.15	10	30.1
	D'Souza <i>et al.</i> (1988) [38]	323.15	348.15	10	15.2
	Briones <i>et al.</i> (1987) [39]	373.15	413.15	0.3	3.2
	Nakayama <i>et al.</i> (1987) [40]	298.15	348.15	0.1	70.9
	Song and Kobayashi (1986) [41]	251.8	302.7	0.69	13.79
	Mueller <i>et al.</i> (1983) [42]	323.15	348.15	2.5	30.4
	Gillepsie and Wilson (1982) [19]	289.15	394.15	0.7	20.3
	Coan and King (1971) [27]	298.15	373.15	1.7	5.2
	Takenouchi and Kennedy (1964) [43]	383.15	423.15	10	150
	Sidorov <i>et al.</i> (1953) [44]	298.2	298.2	3.6	6.4
	Wiebe and Gaddy (1941) [45]	323.15	323.15	6.8	17.7
Nitrógeno	Althaus (1999) [15]	248.15	293.15	0.5	10
	Ugrozov <i>et al.</i> (1996) [19]	310.15	310.15	1.4	13.8
	Namiot and Bondareva (1959) [46]	310.95	366.45	0.34	13.79
	Kosyakov <i>et al.</i> (1979) [19]	233.15	273.15	1	10.1
	Maslennikova <i>et al.</i> (1971) [47]	298.15	623.15	5.1	50.7
	Rigby and Prausnitz (1968) [23]	298.15	373.15	2.1	10.2
	Sidorov <i>et al.</i> (1953) [44]	373.15	373.15	5.1	40.5
Sulfuro de hidrogeno	Burgess and Germann (1969) [48]	323.15	443.15	1.7	2.3
	Selleck <i>et al.</i> (1952) [49]	310.93	444.26	0.7	20.7
	Gillepsie and Wilson (1982) [19]	310.93	588.71	4.13	20.68

2.2.1.2. Contenido de agua en sistemas de gas natural

La mayoría de los datos disponibles sobre el contenido de agua son para el caso de sistemas binarios, sin embargo algunos autores han reportado el contenido de agua en mezclas sintéticas de gas así como gases naturales. McKetta y Katz (1948) fueron de los primeros investigadores en reportar datos sobre el contenido de agua de una mezcla metano-n-butano. Althaus (2001) reporto el contenido de agua para 7 mezclas sintéticas diferentes a una presión arriba de 10 MPa (tabla 2.3).

Tabla 2.3 Composición en % mol para diferentes gases naturales (Althaus, 2001).
NGx se refiere a los diferentes gases naturales estudiados.

Componente	Densidad del gas						
	0.565 (NG ₁)	0.598 (NG ₂)	0.628 (NG ₃)	0.633 (NG ₄)	0.667 (NG ₅)	0.6395 (NG ₆)	0.8107 (NG ₇)
Helio	0.015	0.028	-	0.152	0.004	0.043	0.038
Nitrógeno	0.84	1.938	0.912	4.863	0.8	10.351	1.499
Dióxido de carbono	0.109	0.851	-	0.167	1.732	1.291	25.124
Metano	98.197	93.216	88.205	86.345	84.339	83.847	70.144
Etano	0.564	2.915	8.36	6.193	8.724	3.46	2.52
Propano	0.189	0.715	1.763	1.55	3.286	0.657	0.394
i-Butano	0.029	0.093	0.293	0.214	0.311	0.093	0.067
n-Butano	0.038	0.135	0.441	0.314	0.584	0.126	0.074
C5	0.014	0.058	0.027	0.13	0.163	0.067	0.054
C6+	0.007	0.049	-	0.064	0.049	0.069	0.118

Este autor también investigo el contenido de agua de una mezcla de metano y etano a condiciones semejantes, es decir de 258.15 a 288.15 K y presiones superiores a los 10 MPa. Más investigadores han generado datos de sistemas que contienen dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Se ha observado en este tipo de sistemas un mayor contenido de agua en la saturación que los gases dulces, esto se hace más notorio si la presión del sistema está por arriba de los 5 MPa.

McKetta y Katz (1948) fueron los primeros en medir el contenido de agua en mezclas que contenían metano y n-butano. Lukacs y Robinson (1963) midieron el contenido de agua en mezclas que contenían metano y sulfuro de hidrógeno a 344.26 K y presiones mayores a 9.6 MPa. Estas mezclas están compuestas en su mayoría de metano (de 71 hasta 84 % mol). En 1985 Huangy cols. generaron datos sobre el contenido de agua de mezclas de gas sintético con metano (10 a 30 %mol), dióxido de carbono (10 a 60 %mol) y sulfuro de hidrógeno (10 a 80 % mol). Estos sistemas fueron estudiados a las siguientes condiciones de presión y temperatura: 310.95, 380.35 y 449.85 K y hasta 18 MPa. En 1989, Song y Kobayashi reportaron datos con diferentes contenidos de agua de una mezcla compuesta en su mayoría de dióxido de carbono (94.69 %mol) y metano (5.31 %mol) a las condiciones de 288.7 y 323.15 K y 13.8 MPa. Recientemente Ng y cols. en 2001 reportaron datos sobre el contenido de agua para diferentes gases a 322 y 366.5 K y hasta 69 MPa.

2.2.2 Solubilidad de hidrocarburos en agua

De acuerdo a estudios realizados en diferentes laboratorios, se ha observado que los gases naturales no son muy solubles en el agua a altas presiones. De hecho, la solubilidad de los gases naturales es función de la presión y la temperatura. En la figura 2.6 se muestra los datos experimentales de la medición de la solubilidad del metano en agua a diferentes presiones y temperaturas. Para presiones mayores a 5 MPa, se puede observar un valor mínimo en las curvas isobáricas. Estas curvas están limitadas a bajas temperaturas por la curva de formación de hidratos.

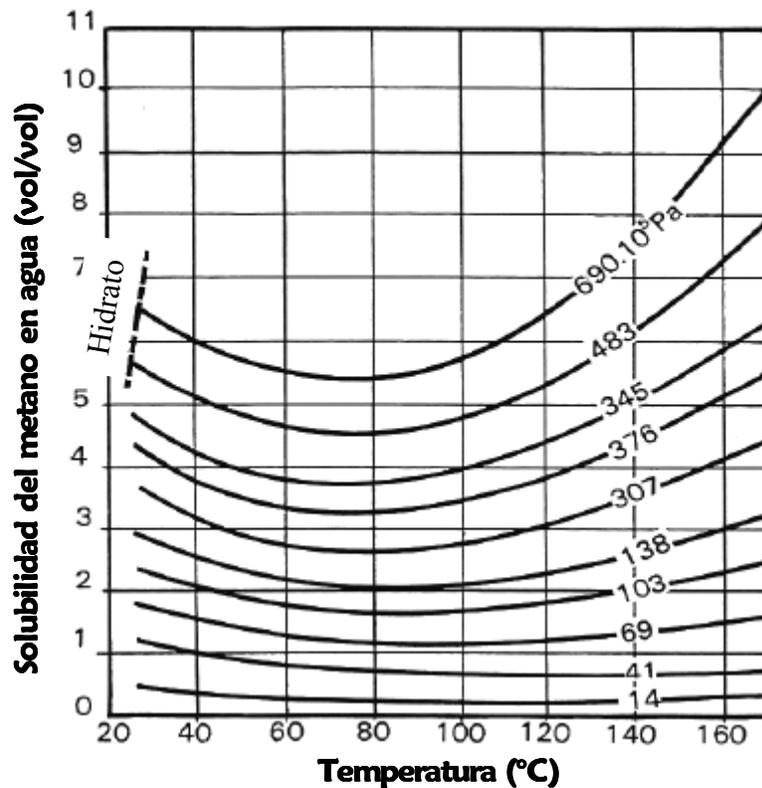


Figura 2.6 Solubilidad del metano en agua (Culberson y McKetta, 1951)

Dada una presión y una temperatura, se puede observar que las solubilidades de diferentes hidrocarburos disminuyen fuertemente como función del número de átomos de carbono (figura 2.7). Se debe notar también que el efecto de la presión es únicamente importante para los hidrocarburos ligeros, ya que la solubilidad de los hidrocarburos con más de cuatro átomos de carbono es prácticamente constante y la dependencia con la presión es casi despreciable.

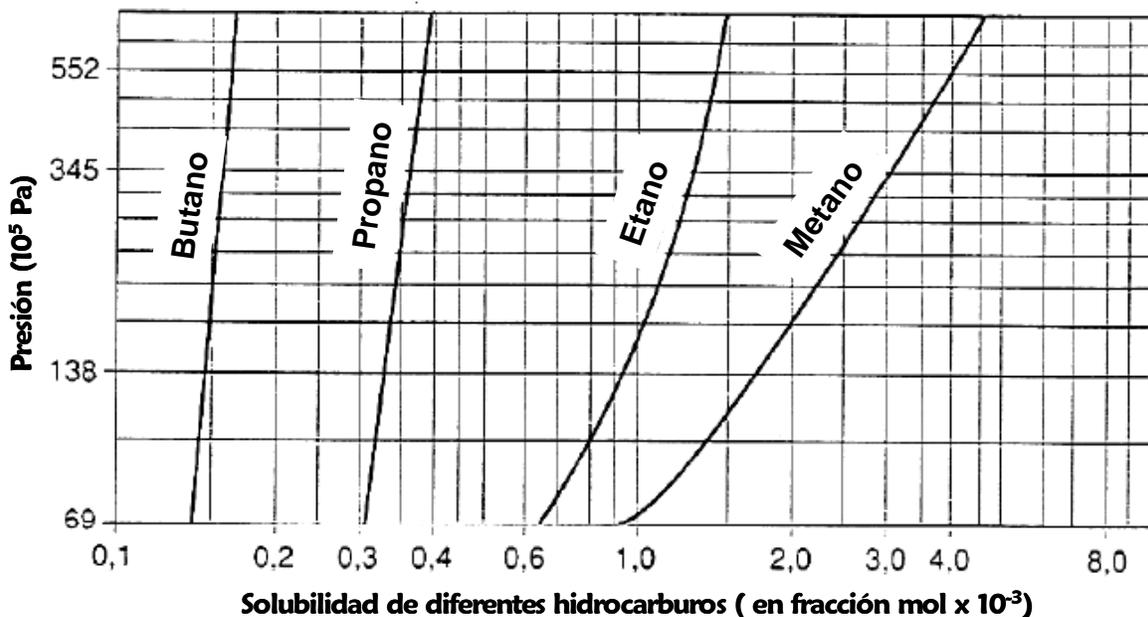


Figura 2.7 Solubilidad de diferentes hidrocarburos a 377.59 K (Brooks y cols., 1951)

A continuación se presenta una breve discusión de los principales trabajos experimentales presentados en la literatura sobre mediciones de solubilidad de gases hidrocarburos ligeros en el agua.

1. Metano en agua.

Bunsen en 1855 fue de los primeros investigadores en realizar estudios sobre la solubilidad del metano en agua. La solubilidad de diferentes gases, incluyendo el metano, se midió a presión atmosférica. Posteriormente Winkler en 1901 realizó también los mismos experimentos y encontró diferencias con respecto a los datos reportados por Bunsen. Los estudios posteriores realizados para la medición de la solubilidad del metano en agua a presión atmosférica, han proporcionado valores que se encuentran entre los valores obtenidos inicialmente por estos dos autores (Claussen y Polglase, 1952 ; Morisson y Billet, 1952 ; Wetlaufer y cols., 1964 ; Wen y Hung, 1970 ; Ben-Naim y cols., 1973 ; Ben-Naim y Yaacobi, 1974 ; Yamamoto y

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Alcauskas, 1976 ; Muccitelli y Wen, 1980 ; Rettich y cols., 1981). Estos últimos autores (Rettich) supuestamente obtuvieron sus resultados con gran exactitud y son muy semejantes a los obtenidos por Bunsen. El primer estudio que reporto valores de solubilidad a alta y mediana presión para el metano en el agua fue el estudio de Frohlich y cols., 1931. Después de este trabajo, se han reportado una gran cantidad de trabajos reproduciendo estos valores: Michels y cols., 1936; Culberson y cols., 1950; Culberson and Mc Ketta, 1951 ; Davis y Mc Ketta, 1960; Duffy y cols., 1961; O'Sullivan y Smith, 1970; Sultanov y cols., 1971; Amirijafari y Campbell, 1972; Sanchez y De Meer, 1978; Price, 1979; Stoessel y Byrne, 1982; y Abdulgatov y cols., 1993. Todos estos autores han medido la solubilidad del metano a altas e intermedias presiones pero solamente a alta temperatura. El número de investigadores que han reportado valores de la solubilidad del metano en agua a bajas temperaturas ($T \leq 298.15$ K) es más limitado y más reciente: Cramer, 1984 ; Yarym-Agaev y cols., 1985; Yokoyama y cols., 1988; Toplak, 1989; Wang y cols., 1995; Lekvam y Bishnoi, 1997; Song y cols., 1997; Yang y cols., 2001; Servio y Englezos, 2002; Wang y cols., 2003; y Kim y cols., 2003.

2. Otros hidrocarburos ligeros en agua.

Etano en agua: este sistema no ha recibido mucha atención; solo algunos investigadores han realizado experimentos de solubilidad con este sistema: Culberson y McKetta, 1950; Anthony y Mc Ketta, 1967; Danneil y cols., 1967; Sparks y Sloan, 1983; Reichl, 1996; Wang y cols., 2003; y Kim y cols., 2003.

Las solubilidades del propano, n-butano y n-pentano han sido reportadas por algunos autores: sistema propano-agua por Kobayashi y Katz, 1953; Umano y Nakano, 1958; Azarnoosh y McKetta, 1958; Wehe y McKetta, 1961; Klausutis, 1968 ; Sanchez y Coll, 1978; De Loos y cols., 1980. Sistema n-butano-agua por Brooks y

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

cols., 1951; Reamer y cols., 1952; Le Breton y McKetta, 1964. Sistema n-pentano-agua por Gillespie y Wilson, 1982, y Jou y Mather, 2000.

3. Dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno en agua.

El sistema dióxido de carbono-agua ha sido ampliamente investigado por muchos investigadores. Recientemente, se ha publicado dos excelentes revisiones sobre los valores de solubilidad para este sistema (Diamond y Akinfiyev, 2003 y Sphycher y col en 2003). Los autores han generado una importante cantidad de datos experimentales. A bajas temperaturas ($273.15 < T < 277.15$ K) y en condiciones de líquido-vapor, los valores fueron reportados primeramente por Zel'vinskii, 1937 y más recientemente por Anderson, 2002. A temperaturas intermedias, el número de investigadores que han reportado datos de solubilidad en agua es mayor: Kritschewsky y cols., 1935; Zel'vinskii, 1937; Wiebe y Gaddy, 1939 y 1940; Bartholomé y Friz, 1956; Matous y cols., 1969; Malinin y Savelyeva, 1972; Malinin y Kurovskaya, 1975; Gillespie y Wilson, 1982; Oleinik, 1986; Yang y cols., 2000; finalmente Anderson, 2002. A altas temperaturas, muchos autores también han investigado este sistema: Zel'vinskii, 1937; Wiebe y Gaddy, 1939 y 1940; Matous, 1969; Malinin y Savelyeva, 1972; Malinin y Kurovskaya, 1975; Zawisza y Malesinska, 1981; Shagiakhmetov y Tarzimanov, 1981; Gillespie y Wilson, 1982; Oleinik, 1986; Mueller y cols., 1988; más recientemente Bamberger y cols., 2000.

Por otro lado, pocos han sido los investigadores que han trabajado con el sistema nitrógeno-agua: Goodman y Krase, 1931 fueron de los primeros en medir la solubilidad del nitrógeno en agua a altas presiones en vez de presión atmosférica. También trabajaron en este problema Wiebe y cols., 1932; Wiebe y cols., 1933; Saddington y Krase, 1934; Pray y cols., 1952; Smith y cols., 1962; O'Sullivan y cols., 1966; Maslennikova y cols., 1971; más recientemente Japas y Franck, 1985. En

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

cuanto a la medición de la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en agua, esta ha sido reportada por: Selleck y cols., 1952; Kozintseva, 1964; Burgess y Germann, 1969 ; Gillespie y Wilson, 1982; y Carroll y Mather, 1989.

Los datos de solubilidad para hidrocarburos ligeros (C_1 - C_5), dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno para presiones superiores a 70 MPa y temperaturas mayores que 298.15 K pueden considerarse completos. Sin embargo, únicamente unos cuantos datos se han reportado en la literatura para la solubilidad de gases en agua a bajas temperaturas y en condiciones de líquido-vapor. En el caso de mezclas de gas, el número de estudios que reportan la solubilidad de gas e hidrocarburos puros es más limitado y en la mayoría de los casos, estos estudios están limitados a temperaturas mayores a 311 K (tabla 2.4).

Tabla 2.4 Solubilidad de mezclas multicomponentes de hidrocarburos en agua.

Componentes	Referencia	<i>T</i>_{min} (Kelvin)	<i>T</i>_{max} (Kelvin)	<i>P</i>_{min} (MPa)	<i>P</i>_{max} (MPa)
C1+C2	Amirijafari (1969) [128]	311	311	4.8	55
C1+C2	Wang et al. [86]	275.2	283.2	1	4
C1+C3	Amirijafari (1969) [128]	378	378	4.8	55
C1+C4	McKetta and Katz (1948) [11]	311	311	1.3	21
C1+C5	Gillepsie and Wilson (1982) [19]	311	589	3.1	21
C2+C3	Amirijafari (1969) [128]	378	378	4.8	55
C1+C2+C3	Amirijafari (1969) [128]	344	344	4.8	55

Por otro lado, Amirijafari y Campbell en 1972 concluyeron que la solubilidad total de sistemas binarios y terciarios de hidrocarburos en agua es más importante que la solubilidad de cada componente, tomado en forma independiente a las mismas condiciones de presión y temperatura. Contrario a esta conclusión, Wang y cols. en el 2003 encontró en la mezcla de C_1 (90 %mol) + C_2 (10 %mol) que la solubilidad del metano en el agua es del mismo orden que en el sistema metano-agua a presiones mayores a 2 MPa y que la solubilidad del etano no está

influenciada por la presión. Sin embargo, para presiones pequeñas, se observó el mismo fenómeno, una solubilidad total mayor.

Finalmente, un aspecto importante en la formación de hidratos de gas tiene que ver con la salinidad del agua en la corriente de hidrocarburos. Se ha observado experimentalmente que la solubilidad de los gases está altamente influenciada por la salinidad de la fase líquida. En soluciones acuosas saladas, los hidrocarburos son menos solubles que en una solución de agua pura (figura 2.8).

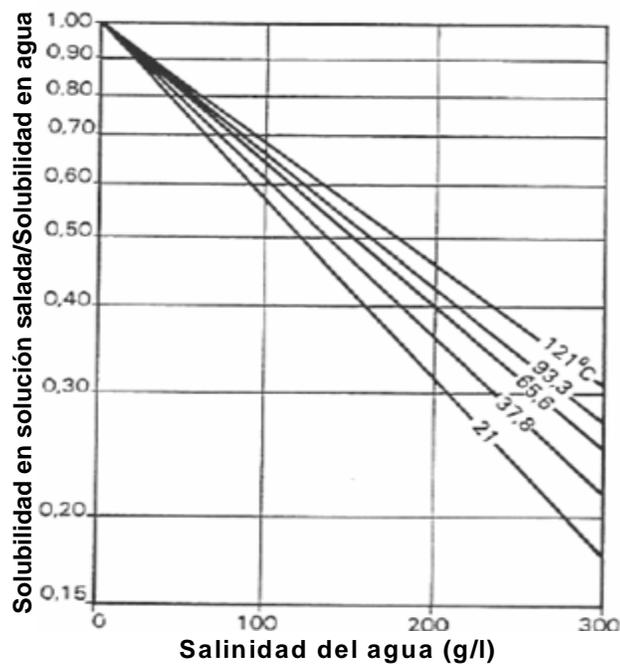


Figura 2.8 Efecto de la sal sobre la cantidad de gas disuelto en agua (McKetta y Wehe, 1962)

2.3 Modelos de equilibrio de fases para Hidratos

Desde que Hammerschmidt en 1934 demostrara que los hidratos de gas eran los causantes del taponamiento de las tuberías durante el transporte de gas natural, el estudio de estos ha cobrado gran importancia a nivel mundial, principalmente por la industria petrolera.

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Como se sabe, los hidratos de gas son estructuras sólidas cristalinas (ver figura 2.9) que consisten de una red de cavidades, la cual “enclatrata” (enjaula o encierra) moléculas de gas. Esta red de cavidades, la cual está estabilizada por pequeñas moléculas no-polares como por ejemplo el metano, etano, etc.

Generalmente, la producción y transporte de gas natural en el mar proporciona las condiciones de temperatura ideal para la formación de los hidratos. Las estructuras I y II son las más comunes que aparecen en la naturaleza.

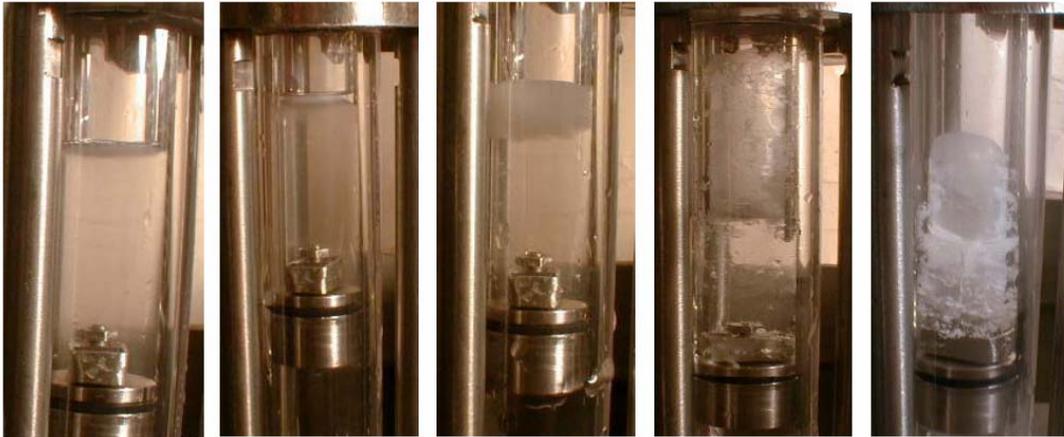


Figura 2.9 Hidrato de gas etano formado en una celda PVT de zafiro (Chapoy, 2004).

Mucho del trabajo experimental presentado en la literatura, se ha enfocado al estudio de las condiciones de presión y temperatura para la formación de hidratos de gases puros con agua. En la tabla 2.5, se muestran los principales trabajos presentados. Por otro lado, en la tabla 2.6 se presenta un resumen de los principales trabajos experimentales para el caso de sistemas multicomponentes con agua.

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Tabla 2.5 Datos experimentales de formación de hidratos para gases puros

Componente	Estructura	Referencia	ΔT_{min} (Kelvin)	Número de ptos. exp.
Argón	I	[141]	90-149	6
	I	[142]	274-291	8
Kriptón	I	[141]	149-203	6
	I	[143]	273,283	2
Xenón	I	[144]	275-278	4
	I	[141]	211-268	6
Oxígeno	I	[145]	273	1
	I	[146, 147]	268-284	45
Nitrógeno	I	[148]	273-284	4
	I	[149]	273-288	19
Dióxido de carbono	I	[146, 147]	269-288	38
	I	[149]	273-281	8
	I	[148]	274-283	3
	I	[150]	175-232	13
	I	[151]	277-282	5
	I	[152]	274-283	6
	I	[153]	272-283	7
Sulfuro de hidrógeno	I	[154]	274-283	9
	I	[49]	250-303	23
Metano	I	[144]	275-281	6
	I	[149]	273-294	8
	I	[154]	273-286	11
	I	[155]	262-271	5
	I	[156]	285-296	6
	I	[157]	273-286	9
Etano	I	[158]	275-284	6
	I	[151]	200-243	10
	I	[156]	263-273	4
Propano	I	[159]	280-287	4
	I	[160-161]	277-287	13
	II	[156]	261-277	11
	II	[162]	248-262	7
	II	[144]	274-278	5
Isobutano	II	[153]	274-279	5
	II	[163]	273-278	9
	II	[162]	241-270	9
	II	[164]	273-275	5
	II	[165]	273-275	5

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Tabla 2.6 Datos experimentales de formación de hidratos para mezclas de gases

<i>Componentes</i>	<i>Estructura</i>	<i>Referencia</i>	ΔT_{min} (Kelvin)	<i># ptos. exp.</i>
Ar + N ₂	I	[166]	275-289	7
Ar + C ₁	I	[166]	276-299	21
Ar + C ₁	I	[143]	273, 283	2
Kr+C ₁	I	[143]	273,283	2
Kr+C ₃	II	[144]	276	17
N ₂ +C ₁	I	[148]	277-295	31
N ₂ +C ₃	II	[167]	274-289	28
CO ₂ +C ₁	I	[151]	275-286	17
CO ₂ +C ₁	I	[168]	274-288	42
CO ₂ +C ₂	I	[154]	274-288	40
CO ₂ +C ₃	I, II	[154]	274-282	55
CO ₂ +C ₃	II	[152]	274-286	13
CO ₂ + <i>iso</i> -C ₄	I, II	[154]	274-281	53
CO ₂ + <i>n</i> -C ₄	I, II	[154]	274-278	21
H ₂ S+C ₁	I	[169]	276-304	16
C ₁ +C ₂	I	[156]	284-304	16
C ₁ +C ₂	I	[160]	279-287	15
C ₁ +C ₃	II	[155]	275-278	32
C ₁ +C ₃	II	[156]	291-304	12
C ₁ +C ₃	II	[158]	275-300	11
C ₁ + <i>iso</i> -C ₄	II	[144]	274	19
C ₁ + <i>iso</i> -C ₄	II	[156]	289-305	11
C ₁ + <i>iso</i> -C ₄	II	[170]	274-294	47
C ₁ + <i>n</i> -C ₄	II	[171]	276-286	13
C ₁ + <i>n</i> -C ₄	II	[172]	251-273	20
C ₂ +C ₃	I, II	[161]	274-278	44
C ₁ +CO ₂ +H ₂ S	I	[173]	279-284	17
C ₁ +CO ₂ +H ₂ S	I	[174]	278-298	49
C ₁ +C ₂ +C ₃	I, II	[161]	276-285	13
C ₁ +C ₃ +H ₂ S	II	[175]	276-301	13
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>n</i> -C ₄ +C ₅	II	[176]	227-297	12
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ + <i>n</i> -C ₄ +C ₅ +N ₂	II	[176]	279-298	9
C ₁ +C ₂ +C ₃ +CO ₂ +N ₂	II	[176]	278-297	15
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄	II	[155]	274-282	6
C ₁ +C ₂ +C ₃ +C ₄ +CO ₂ +H ₂ S	II	[177]	285-297	7
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄	II	[156]	294-303	7
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄	II	[178]	284-291	4
C ₁ +C ₂ +CO ₂ +N ₂ +Ar	I	[179]	283-286	7
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ + <i>n</i> -C ₄ +CO ₂ +N ₂	II	[179]	273-293	21
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ +C ₅ +H ₂ S+N ₂	II	[180]	268-292	15
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ +C ₅ +CO ₂ +N ₂	II	[181]	258-291	13
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ +C ₅ +CO ₂ +N ₂	II	[182]	279-293	5
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ + <i>n</i> -C ₄	II	[154]	274-282	4
C ₁ +C ₂ +C ₃ + <i>iso</i> -C ₄ + <i>n</i> -C ₄ +CO ₂	I, II	[154]	274-282	16

El conocimiento de los diagramas de fase, así como de las propiedades físico-químicas de los fluidos, es fundamental para el buen entendimiento y predicción de los procesos presentes en la industria petrolera. De acuerdo a lo anterior, se hace necesario contar con herramientas más precisas para predecir tanto los diagramas de fase, como las propiedades de los fluidos. A la fecha, se cuenta con diferentes aproximaciones y modelos los cuales se pueden tomar en cuenta, incluyendo modelos de actividad y ecuaciones de estado. Estas últimas han adquirido gran importancia debido a sus buenos resultados obtenidos para los cálculos del equilibrio líquido-vapor. También se han desarrollado diferentes mejoras a estos modelos lo cual ayuda a poder seleccionar el más adecuado, dependiendo del sistema que se estudia.

Desde el punto de vista termodinámico, el cálculo para determinar la formación de hidratos se enfoca a la predicción de la presión del onset, es decir, la presión de formación incipiente, en la cual una cantidad infinitesimal de materia en la fase hidrato está presente en equilibrio con otras fases (Englesos, 1993). Van der Waals y Plateeuw (1959) presentaron las ecuaciones fundamentales para la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos. Este modelo combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción, y es la base principal de todos los métodos predictivos de las condiciones de formación incipiente de hidratos actualmente empleados.

2.3.1 Correlaciones semi-empíricas

El cálculo de la formación incipiente de hidratos en sistemas que transportan hidrocarburos involucra la presencia de las fases siguientes: hidratos, hielo, líquido acuoso, gas e hidrocarburo líquido. Debido a su frecuencia, los cálculos de mayor interés industrial consideran únicamente las fases líquido-acuosas, gas e hidrato. Las

condiciones que favorecen este tipo de formación abarcan temperaturas y presiones de hasta 320 K y 230 bar respectivamente (Hendriks y cols. 1996). La predicción de las presiones de formación incipiente de hidratos depende principalmente de la capacidad de los modelos termodinámicos para describir cada fase. Cabe señalar en este punto, que la predicción de la formación de hidratos se puede realizar mediante la utilización de ecuaciones de estado formales o por medio de correlaciones semi-empíricas desarrolladas a través de datos experimentales. En cualquier caso, se pueden obtener ventajas o desventajas, las cuales dependerán en gran medida de la caracterización composicional del sistema bajo estudio. Las correlaciones semi-empíricas pueden dar una buena información inicial del problema, pero definitivamente para lograr una mejor descripción del fenómeno, es necesario utilizar un modelo termodinámico más formal basado en una ecuación de estado. A continuación se discutirán los principales modelos semi-empíricos basados en ecuaciones de estado presentes en la literatura.

En la literatura se han presentado diversas correlaciones para predecir las condiciones de formación de hidratos. El primer tipo de estas correlaciones son aquellas llamadas “K-value” (valores K) o el método del coeficiente de distribución, el cual utiliza la constante de equilibrio sólido-vapor (VSE) para predecir las condiciones de formación de hidratos (Carson y Katz, 1942). Bajo la suposición de que los hidratos son soluciones sólidas, esta constante VSE se puede estimar en forma empírica a partir de los valores K en la forma:

$$(L-V) \quad K_i = \frac{y_i}{x_1} \quad \text{con } i=1, 2, \dots, n \quad (L-S) \quad K_i = \frac{s_i}{x_1} \quad \text{con } i=1, 2, \dots, n \quad (2.1)$$

En general la ecuación 2.1 significa que la constante de equilibrio K_i se puede calcular para dos casos de equilibrio en las fases líquido-Vapor (L-V) y líquido

Sólido (L-S), donde y_i representa la fracción mol del componente i -ésimo en fase vapor, x_i es la fracción molar del componente i -ésimo en fase líquida y s_i es la fracción molar del componente i -ésimo en fase sólida. Las condiciones para la formación de hidratos cumplen con la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (2.2)$$

Los valores K pueden cubrir un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Utilizando este concepto de los valores K_i , se han construido un gran número de gráficas, principalmente por Carson y Katz en 1942 y Mann y cols. (1989). Sin embargo, la presencia de componentes no-hidrocarburos proporciona un cierto grado de inexactitud a dichas predicciones. Estas gráficas se han actualizado para este tipo de componentes (no-hidrocarburos), principalmente para los siguientes gases: dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno (Mann y cols, 1989).

Otro tipo de determinación gráfica es el uso del método de la gravedad del gas, desarrollado por Katz en 1945. La gravedad del gas se define como el peso molecular aparente del gas dividido por el peso molecular del aire. Las condiciones de formación de hidratos, es decir la presión y temperatura, se leen directamente de un diagrama P - T , donde las líneas de formación de hidratos, a la gravedad del gas constante, se grafican. Estas gráficas están basadas en un número limitado de datos experimentales.

Una forma alternativa a la determinación gráfica es utilizando correlaciones empíricas. La primera correlación conocida, es la desarrollada por Holder y cols. en 1988 para algunos gases puros:

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

$$P_H = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) \quad (2.3)$$

Con a y b como coeficientes empíricos, los cuales son característicos del intervalo de temperatura y de los componentes de la mezcla. Para gases naturales, otro método puede ser la correlación desarrollada por Markogon (1987) tomando en cuenta la gravedad del gas:

$$\ln(P_H) = 2.3026\beta + 0.1144(T + kT^2) \quad (2.4)$$

Donde

$$\beta = 2.681 - 3.811\gamma_g + 1.679\gamma_g^2 \quad \text{y} \quad K = -0.006 + 0.011\gamma_g + 0.011\gamma_g^2$$

(2.5)

γ_g es la gravedad específica del gas.

Se tiene otra correlación desarrollada por Kobayashi y cols. (1987) basada en el ajuste de la gravedad del gas en una curva:

$$T_H = 1 / \left[\begin{array}{l} A_1 + A_2 \ln(\gamma_g) + A_3 \ln(P) + A_4 \ln(\gamma_g)^2 + A_5 \ln(P) \ln(\gamma_g) + A_6 \ln(P)^2 + A_7 \ln(\gamma_g)^3 + \\ A_8 \ln(P) \ln(\gamma_g)^2 + A_9 \ln(P)^2 \ln(\gamma_g) + A_{10} \ln(P)^3 + A_{11} \ln(\gamma_g)^4 + A_{12} \ln(P) \ln(\gamma_g)^3 + \\ A_{13} \ln(P)^2 \ln(\gamma_g)^2 + A_{14} \ln(P)^3 \ln(\gamma_g) + A_{15} \ln(P)^4 \end{array} \right] \quad (2.6)$$

Los valores de los coeficientes de la ecuación anterior se presentan en la tabla 2.7. Es importante mencionar que los valores presentados en esta tabla son particulares para un sistema dado y podrían no proporcionar un valor adecuado

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

para otro sistema, por lo que se recomienda ajustar los coeficientes al sistema particular bajo estudio.

Tabla 2.7 Valores promedio para los coeficientes de la ecuación (2.6)

Coeficiente	Valor
A ₁	2.7707715×10 ⁻³
A ₂	-2.782238×10 ⁻³
A ₃	-5.649288×10 ⁻⁴
A ₄	-1.298593×10 ⁻³
A ₅	1.407119×10 ⁻³
A ₆	1.7885744×10 ⁻³
A ₇	1.130284×10 ⁻⁴
A ₈	5.972835×10 ⁻⁴
A ₉	-2.3279181×10 ⁻⁴
A ₁₀	-2.6840758×10 ⁻⁵
A ₁₁	4.6610555×10 ⁻³
A ₁₂	5.5542412×10 ⁻⁴
A ₁₃	-1.4727765×10 ⁻⁵
A ₁₄	1.3938082×10 ⁻⁵
A ₁₅	1.48850510×10 ⁻⁵

2.3.2. Modelo de van der Waals-Platteeuw (desarrollo de Parrish y Prausnitz)

En el caso del equilibrio V-L-H, donde V es la fase vapor, L la fase líquido y H se refiere a la fase hidrato (la fase hidratos puede ser cualquiera de las estructuras I, II o H), las condiciones de equilibrio son:

$$f_g^L(P,T) = f_g^V(P,T) = f_g^H(P,T) \quad (2.7)$$

$$\mu_w^L(P,T) = \mu_w^V(P,T) = \mu_w^H(P,T) \quad (2.8)$$

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Van der Waals y Platteeuw (1959) fueron los primeros investigadores en proponer un modelo para calcular el equilibrio de fases para hidratos. La hipótesis en las cuales se basaron son las siguientes:

- Cada cavidad contiene al menos una molécula de gas
- No hay interacciones entre moléculas atrapadas
- La partición del gas ideal es aplicable a las moléculas huésped

Estos autores desarrollaron sus ecuaciones a partir de la termodinámica estadística suponiendo que la fase sólida se puede describir por un modelo similar al del modelo para la adsorción del gas de Langmuir. El potencial químico del agua en una celda de hidratos llena, se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_w^H(P,T) = \mu_w^\beta + RT \sum_i^{NCAV} \lambda_i \ln \left(1 - \frac{\sum_k f_k C_{ki}}{1 + \sum_{ki} f_k C_{ki}} \right) \quad (2.9)$$

Donde:

- μ_w^β representa el potencial químico del agua en una celda vacía.
- λ_i es el número de cavidades de tipo i por molécula de agua en la rejilla.
- f_k es la fugacidad del componente i en la fase gas.
- C_{ki} es la constante de Langmuir

La fugacidad del componente gaseoso i , en la fase vapor, se calcula con una ecuación de estado típica (EOS).

$$f_i^V(P,T,y) = \phi_m^V(P,T,y,EoS) \times P \times y_i \quad \text{Con } i=1, 2, \dots, n \quad (2.10)$$

Utilizando la teoría de celdas de Lennard-Jones-Devonshire, Vande Waals y Platteeuw demostraron que la constante de Langmuir se puede expresar en la forma siguiente:

$$C(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{w(r)}{kT}\right] r^2 dr$$

(2.11)

Donde $w(r)$ representa un potencial esféricamente simétrico de una celda y k es la constante de Boltzmann.

En este punto se puede mencionar la primera modificación, la cual fue realizada por Parrish y Prausnitz (1982) y la cual considera múltiples moléculas huésped en las estructuras de los hidratos. Describieron además la interacción huésped-anfitrión utilizando el potencial de Kihara con un núcleo esférico, por lo que el potencial de la celda se convierte en:

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (2.12)$$

Con

$$\delta^N = \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \frac{1}{N} \quad (2.13)$$

Donde R es el radio de la cavidad, z es el número de coordinación, a es radio del núcleo, ε es la energía característica y $\sigma+2a$ es el diámetro de colisión. Por otro lado, el potencial químico del agua en una fase β (líquido o hielo) es:

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

$$\mu_w^\alpha(P,T) = \mu_w^0(P,T) + RT \ln(a_w) \quad (2.14)$$

Donde μ^0 es el potencial químico del agua pura en forma de hielo o líquido y a_w es el coeficiente de actividad del agua pura en forma de hielo o líquido. Se puede definir de las ecuaciones (2.7) y (2.8):

$$\mu_w^\alpha(P,T) = \Delta\mu_w^H(P,T) \quad (2.15)$$

Con

$$\Delta\mu_w^\alpha(P,T) = \mu_w^\alpha(P,T) - \mu_w^\beta(P,T) \quad (2.16)$$

Y

$$\Delta\mu_w^H(P,T) = \mu_w^H(P,T) - \mu_w^\beta(P,T) \quad (2.17)$$

La ecuación (2.15) se puede re-escribir, utilizando la ecuación (2.14) y la termodinámica clásica en la forma:

$$\frac{\Delta\mu_w^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu_o^\alpha}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_w^\alpha}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v}{RT} dP - \ln(a_w) \quad (2.18)$$

Donde $\Delta\mu^0$ es la diferencia en el potencial químico del agua en la rejilla vacía y en el líquido o hielo a $T_o = 293.15$ K. ΔH_w y ΔV son respectivamente la diferencia molar en entalpía y volumen entre la rejilla vacía y el agua en forma de hielo o líquida. La diferencia de entalpía se puede escribir en la forma:

$$\Delta H_w^H = \Delta H_o + \Delta C_p (T - T_o) \quad (2.19)$$

ΔH_o y ΔV consideran ambos que la presión es independiente debido a que el efecto de esta en fases condensadas es pequeña. Por lo tanto, para encontrar la presión a la que se forma la fase hidrato a una temperatura dada o viceversa, la temperatura de formación a una presión dada, se debe resolver con la siguiente

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_0^\alpha}{RT_0} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p(T - T_0)}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{R\bar{T}} (P - P_0) = \ln(a_w) - \sum_i^{NCAV} \lambda_i \ln \left(1 - \frac{\sum_k f_k C_{ki}}{1 + \sum_{ki} f_k C_{ki}} \right) \quad (2.20)$$

$$\text{Donde } \bar{T} = (T - 273.15) / 2 \quad (2.21)$$

Los parámetros del modelo de actividad para el agua se pueden tomar de la tabla 2.8 (Munck y cols, 1988).

Tabla 2.8 Propiedades termodinámicas para hidratos de gas.

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Estructura I</i>	<i>Estructura II</i>
$\Delta\mu_o$ (liq)	J/mol	1264	883
ΔH_o (liq)	J/mol	-4858	-5201
ΔH_o (ice)	J/mol	1151	808
ΔV_o (liq)	m ³ /mol	4.6e-6	5e-6
ΔV_o (ice)	m ³ /mol	3.0e-6	3.4e-6
ΔC_p (liq)	J/mol/K	39.16	39.16
ΔC_p (ice)	J/mol/K	0	0

Para simplificar los cálculos, se puede hacer notar que los coeficientes de Langmuir han sido evaluados por diferentes autores, como por ejemplo Munck y cols. en 1988. (Ecuación 2.22 y tabla 2.9):

$$C_i(T) = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2.22)$$

Tabla 2.9 Parámetros A y B para el cálculo del coeficiente de Langmuir (ec. 2.22)
(ND= dato no disponible)

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Componentes	Estructura I				Estructura II			
	Cavidad pequeña		Cavidad grande		Cavidad pequeña		Cavidad grande	
	A ($\times 10^3$)	B						
Metano	0.7228	3187	23.35	2653	0.2207	3453	100	1916
Etano	0	0	3.039	3861	0	0	240	2967
Propano	ND	ND	ND	ND	0	0	5.455	4638
i-butano	ND	ND	ND	ND	0	0	189.3	3800
n-butano	ND	ND	ND	ND	0	0	30.51	3699
Nitrógeno	1.617	2905	6.078	2431	0.1742	3082	18	1728
Dióxido de Carbono	0.2474	3410	42.46	2813	0.0845	3615	851	2025
Sulfuro de Hidrógeno	0.025	4568	16.34	3737	0.0298	4878	87.2	2633

2.3.3. Modificaciones al modelo de van der Waals-Platteeuw (vdW-P)

Diferentes autores han extendido el modelo de vdw-P con el fin de mejorar la precisión de las predicciones. En vez de utilizar la igualdad de los potenciales químicos (ecuación 2.7), han elegido resolver la igualdad de la fugacidad del agua (ecuación 2.23).

$$f_w^\alpha(P, T) = f_w^V(P, T) = f_w^H(P, T) \quad (2.23)$$

Donde α se refiere a la fase líquida o hielo. Las fugacidades se pueden calcular a partir de la expresión:

$$f_w^H(P, T) = f_w^\beta(P, T) \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^H(T, P)}{R, T}\right) \quad (2.24)$$

Con f_w^β igual a la fugacidad de la rejilla hipotética vacía.

2.3.3.1 Modificaciones clásicas

Sloan (1976) fue el primer investigador en relacionar la fugacidad del agua en la fase hidrato a la diferencia del potencial químico del agua en un hidrato vacío y

uno lleno. La fugacidad del agua en el hidrato vacío, se puede resolver a partir de la ecuación de equilibrio de fases común:

$$f_w^\beta(P, T) = \Phi_w^\beta P_w^\beta \exp \int_{P_w^\beta}^P \left(\frac{v_w^\beta}{RT} \right) dP \quad (2.25)$$

Los valores de la fugacidad de un hidrato vacío o de la presión de vapor del hidrato se han ajustado a partir de datos experimentales. Las ecuaciones para la presión de vapor de los hidratos vacíos en las dos estructuras propuesta por Sloan y cols . (1987) son:

$$P_w^\beta(atm) = 17.440 - \frac{6003.9}{T} \quad \text{para SI} \quad (2.26)$$

$$P_w^\beta(atm) = 17.332 - \frac{6017.6}{T} \quad \text{para SII} \quad (2.27)$$

Estas ecuaciones se han obtenido al ajustar datos experimentales a diferentes temperaturas para diferentes compuestos. Ng y Robinson (1980) reportaron la fugacidad de hidratos vacíos como función de la temperatura al ajustar datos experimentales:

$$\ln(f_w^\beta) = \ln(f_w^{\beta^0}) + \left(\frac{d}{dP} \ln(f_w^\beta) \right)_T P \quad (2.28)$$

Donde:

$$\ln(f_w^{\beta^0}) = A^{I,o,II} - \frac{B^{I,o,II}}{T} \quad (2.29)$$

$$Y \quad \left(\frac{d}{dP} \ln(f_w^\beta) \right)_T = C^{I,o,II} T - D^{I,o,II} \quad (2.30)$$

De acuerdo a las comparaciones realizadas para algunos sistemas, se pudieron obtener excelentes resultados con esta ecuación, sin embargo este modelo no se puede considerar como predictivo, pues solo se utiliza para representar datos experimentales. Más aún, se ha demostrado que la consistencia termodinámica de

esta aproximación no puede ser aceptable (Ng y Robinson, 1980), debido a que la ecuación (2.30) no cumple con los postulados de la termodinámica clásica.

$$\left(\frac{d}{dP} \ln(f_w^\beta) \right)_T = \frac{v_w^\beta}{RT} \quad (2.31)$$

De hecho, la ecuación (2.30) predice un volumen molar negativo para la rejilla vacía a temperaturas menores a 287.8 K.

Otros investigadores, Klauda y Sandler (2000) desarrollaron también una modificación del modelo vdW-P. Su aproximación es similar a la aproximación de Sloan y cols. (1976) descrita previamente. Ellos propusieron una nueva aproximación para calcular el potencial de la celda, para lo que desarrollaron diferentes correlaciones para estimar los valores del volumen molar y de la presión de vapor para la rejilla vacía.

2.3.3.2. Aproximación de Chen y Guo (1998)

El trabajo de estos autores se basa en la solución de la siguiente ecuación de equilibrio:

$$f_i^a(P, T) = f_i^V(P, T) = f_i^H(P, T) \quad (2.32)$$

La fugacidad del i -ésimo componente que forma la fase hidrato en la fase vapor se calcula con una ecuación de estado:

$$f_i^V(P, T, y) = \phi_m^V(P, T, y, EoS) \times P \times y_i \quad (2.33)$$

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Para modelar la fase hidrato, estos autores propusieron un mecanismo de formación en dos pasos. La fugacidad se expresa como el producto de la fugacidad del primer hidrato formado en el caso de que la fase gas este en equilibrio con una rejilla de hidrato vacía y un segundo término basado en la teoría de Langmuir. Para el primer paso del mecanismo, ellos suponen que las moléculas de gas están disueltas en la fase acuosa y podrán formar cúmulos con cierto número de moléculas de agua en los alrededores de cada molécula huésped. Estos cúmulos y las moléculas de gas disueltas formarán la primera base de los hidratos llamada “Hidrato Básico” por asociación con cualquier otro. Todas las cavidades del hidrato básico serán llenadas contrario a las cavidades (cavidades pequeñas) creadas por la asociación de cúmulos, las cuales permanecerán vacías. Este proceso se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu_B(P,T) = \mu_w(P,T) + \lambda_2 \mu_g(P,T) \quad (2.34)$$

Donde μ_B es el potencial químico del hidrato básico. μ_w y μ_g son respectivamente los potenciales químicos del agua y gas, y λ_2 es el número de moléculas de gas por agua en el hidrato básico. En el segundo paso, las moléculas de gas disueltas en el agua, se adsorben por la unión de cavidades creada por la asociación del hidrato básico. Solo moléculas pequeñas de gas (Ar, N₂, O₂, CH₄) pueden llenar las cavidades formadas.

La teoría de adsorción de Langmuir es aplicable para describir el llenado de las cavidades por moléculas pequeñas de gas. Se puede notar que este mecanismo no ocurre para moléculas grandes (etano, propano, etc.). La ecuación que describe este mecanismo es:

$$\mu_B(P,T) = \mu_B^0(P,T) + \lambda_1 RT \ln(1 - \sum_i \theta_i) \quad (2.35)$$

Con

$$\sum_i \theta_i = \frac{\sum_i f_i C_i}{1 + \sum_i f_i C_i} \quad (2.36)$$

λ_i es el número de cavidades unidas por molécula de agua en el hidrato básico.

Combinando las ecuaciones (2.8) y (2.36), la relación de equilibrio se convierte en:

$$\mu_g(P, T) = \mu_g^0(P, T) + RT \ln(f_i) \quad (2.37)$$

$$f_i = x_i f_i^0 \left(1 - \sum_j \theta_j \right)^\alpha \quad (2.38)$$

Donde:

$$f_i^0 = \exp \left[\frac{\mu_B^0(P, T) - \mu_w(P, T) + \lambda_2 \mu_g^0(P, T)}{\lambda_2 RT} \right] \quad (2.39)$$

Y

$$\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (2.40)$$

Como en el caso del término exponencial de la ecuación (2.39), los términos μ_w y μ_g solo dependen de la temperatura, presión y la actividad del agua, por lo que los autores supusieron que esta ecuación se podía re-escribir como el producto de tres funciones que representan las contribuciones de la temperatura, la presión y la actividad del agua en la forma:

$$f_i^0(P, T) = f_i^0(P) \times f_i^0(T) \times f_i^0(a_w) \quad (2.41)$$

Con

$$f_i^0(a_w) = a_w^{-1/\lambda_2} \quad (2.42)$$

$$f_i^0(P) = \exp \left(\frac{\beta P}{T} \right) \quad (2.43)$$

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Donde β es igual a 0.4242 K/bar para la estructura I y 1.0224 K/bar para la estructura II respectivamente.

$$f_i^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \quad (2.44)$$

Los coeficientes A' , B' y C' , se muestran en la tabla 2.10

Tabla 2.10 Valores de los parámetros A' , B' y C' para el cálculo de la fugacidad.

Componentes	Estructura I			Estructura II		
	A' ($\times 10^{10}$)	B'	C'	A' ($\times 10^{23}$)	B'	C'
Metano	158.44	-6591.43	27.04	0.52602	-12570	6.79
Etano	4.75	-5465.6	57.93	0.00399	-11491	30.4
Propano	0.09496	-3732.47	113.6	0.23854	-13106	30.2
i-Butano	0.1	0	0	0.45138	-12850	37
n-Butano	0.1	0	0	0.35907	-12312	39
Argon	5.8705	-5393.68	28.81	0.73677	-12889	-2.61
Dióxido de Carbono	0.96372	-6444.5	36.67	0.34474	-12570	6.79
Sulfuro de Hidrógeno	443.42	-7540.62	31.88	0.32794	-13523	6.7
Kriptón	3.8719	-5682.08	34.7	0.31982	-12893	4.11
Nitrógeno	9.7939	-5286.59	31.65	0.68165	-127770	-1.1
Oxígeno	6.2498	-5353.95	25.93	0.43195	-12505	-0.35

La constante de Langmuir, se ha correlacionado utilizando la siguiente expresión:

$$C_i(T) = X \exp\left(\frac{Y}{T - Z}\right) \quad (2.45)$$

Donde los coeficientes X , Y y Z se proporcionan en la tabla 2.11.

Tabla 2.11 Valores de los coeficientes X , Y y Z para el cálculo de la constante de Langmuir.

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Compuesto	$X (10^5)$	Y	Z
Ar	5.6026	2657.94	-3.42
Kr	4.5684	3016.7	6.24
N ₂	4.3151	2472.37	0.64
O ₂	9.4987	2452.29	1.03
CO ₂	1.6464	2799.66	15.9
H ₂ S	4.0596	3156.52	27.12
CH ₄	2.3048	2752.29	23.01

En el caso del equilibrio con el hielo, la siguiente ecuación se utiliza ya que toma en cuenta la dependencia de la temperatura:

$$f_i^0(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T - C'}\right) \times \exp\left[\frac{D(T - 273.15)}{T}\right] \quad (2.46)$$

Con $D = 22.5$ para la estructura I y $D = 49.5$ para la estructura II.

2.3.4. Ecuación de estado tipo SAFT

Para finalizar el análisis de los trabajos presentados en la literatura sobre modelos para el cálculo del equilibrio de fases de hidratos, a continuación se discute el trabajo presentado por Xiao Sen, Hui Jie Wu y Peter Englesos (2006), quienes estudiaron la aplicación de ecuaciones de estado tipo SAFT (Self Associating Fluid Theory – Teoría de fluidos asociantes) la cual ha resultado ser muy exitosa en sistemas ternarios, motivo por el cual en el presente estudio se propone emplearla en conjunto con la de van der Waals y Platteeuw para la predicción termodinámica de la formación de hidratos de gas. En particular, las fases vapor y líquido se modelan usando la ecuación tipo SAFT, y la fase del hidrato solidó con el modelo de van der Waals y Platteeuw (1959).

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

El modelo SAFT, está basado en la teoría de perturbación termodinámica de primer orden de Wertheim. Esta ecuación de estado resulta ser mas exacta que los modelos empíricos para la extrapolación y predicción de algunas propiedades. Por consiguiente, La ecuación de estado tipo SAFT ha sido utilizada para modelos muy completos a la par con propiedades termodinámicas y equilibrio de fases.

El cálculo de las fases líquido y vapor, utilizando la ecuación SAFT se basa en el concepto de la energía libre de Helmholtz para una mezcla de n componentes, los cuales forma cadenas de moléculas. Esta energía se expresa como la suma de las energías de repulsión de esferas sólidas, formación de cadenas sólidas, dispersión y términos asociativos:

$$A^{res} = A - A^{id} = A^{hs} + A^{chain} + A^{disp} + A^{asoc} \quad (2.47)$$

Donde A^{id} es la energía libre de gas ideal, A^{hs} es la energía libre de esferas sólidas de un fluido relativo al gas ideal, A^{chain} es la energía libre cuando las cadenas forman esferas sólidas, A^{disp} y A^{asoc} son las contribuciones de las energías libres de dispersión y de interacción asociadas, respectivamente. Las moléculas se consideran como una cadena compuesta de segmentos de esferas de igual tamaño e igual parámetros de interacción con el potencial de Lennard-Jones (L-J).

Los términos de repulsión de esferas sólidas A^{hs} , se calculan con la ecuación de Mansoori y cols. (1971):

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{6 \sum_{i=1}^n x_i m_i}{\pi \rho_s} \left[\frac{3\zeta_1 - \zeta_2 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2}}{1 - \zeta_3} + \frac{\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2}{\zeta_3^2} \ln(1 - \zeta_3) \right] - \sum_{i=1}^n x_i m_i \ln(1 - \zeta_3) \quad (2.48)$$

Donde:

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} \rho_n \sum_{i=1}^n x_i m_i d_{ii}^l \quad l = 1, 2, 3 \quad (2.49)$$

$$\rho_s = \rho_n \sum_{i=1}^n x_i m_i \quad (2.50)$$

De las ecuaciones anteriores, N es el número de moléculas, k es la constante de Boltzmann, x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida, T es la temperatura absoluta, m_i es el número efectivo de componentes en el segmento i , ρ_n es la densidad de las moléculas en solución y d_{ii} es el diámetro del segmento i de las esferas sólidas. Su relación con esferas blandas (σ_{ii}) está basada en la teoría de perturbación de Barker-Henderson y se expresa como (Cotterman y cols., 1986):

$$\frac{d_{ii}}{\sigma_{ii}} = \frac{1 + 0.2977kT / \varepsilon_{ii}}{1 + 0.33163kT / \varepsilon_{ii} + 0.001047(kT / \varepsilon_{ii})^2} \quad (2.51)$$

Donde ε/k es el parámetro de energía de dispersión.

Los términos de la energía libre cuando las cadenas forman esferas sólidas A^{chain} , fue derivado por Chapman y cols. (1989) como:

$$\frac{A^{cadena}}{NkT} = \sum_{i=1}^n x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{hs} d_{ii}) \quad (2.52)$$

Donde:

$$g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \approx g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} + \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (2.53)$$

Y

$$g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}\zeta_2}{2(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii}^2\zeta_2^2}{2(1 - \zeta_3)^3} \quad (2.54)$$

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Donde g es función del radio de distribución del segmento o de la esfera para cada componente i,j .

Los términos de la energía libre de dispersión A^{disp} , son calculados usando la expresión basada en el potencial de (L-J):

$$\frac{A^{dis}}{NkT} = \sum_{i=1} x_i m_i \frac{1}{T_R} \left(A_1^{dis} + \frac{A_2^{dis}}{T_R} \right) \quad (2.55)$$

Donde:

$$A_1^{dis} = \rho_R \left(-8.5959 - 4.5424 \rho_R + 2.1268 \rho_R^2 + 10.285 \rho_R^3 \right) \quad (2.56)$$

$$A_2^{dis} = \rho_R \left(-1.9075 - 9.9724 \rho_R + 22.216 \rho_R^2 + 15.904 \rho_R^3 \right) \quad (2.57)$$

$$T_R = \frac{kT}{\varepsilon_x} \quad (2.58)$$

$$\rho_R = \frac{6}{\sqrt{2\pi}} \zeta_3 \quad (2.59)$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (2.60)$$

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sigma_{ij}^3 \quad (2.61)$$

$$y_i = \frac{x_i m_i}{\sum_{j=1}^n x_j m_j} \quad (2.62)$$

De las ecuaciones anteriores, σ_{ij} y ε_{ij} son los parámetros entre diferentes segmentos y son calculados combinando las siguientes reglas:

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (2.63)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (2.64)$$

Donde k_{ij} son los parámetros de interacción binaria.

Los términos de la energía libre de asociación A^{asoc} se modelan partiendo de la energía libre de Helmholtz, de acuerdo con la expresión de Chapman y cols. (1989), como:

$$\frac{A^{asoc}}{NkT} = \sum_{i=1} x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.65)$$

Donde M_i es el número de sitios de asociación sobre las moléculas i . El término X^{A_i} se define como la fracción mol de las moléculas i que no se adhieren en el sitio A, en mezclas con otros componentes. X^{A_i} está dado por:

$$X^{A_i} = \left[1 + N_A \sum_j \sum_{B_j} x_j \rho X^{B_i} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.66)$$

Donde \sum_{B_j} significa la sumatoria de todos los sitios en las moléculas j , A_j , B_j , C_j, \dots ; ρ es la densidad molar de las moléculas en la solución, $\Delta^{A_i B_j}$ es el esfuerzo asociativo, dado por :

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} k^{A_i B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.67)$$

En la ecuación 2.67 $k^{A_i B_j}$ es el volumen asociado y $\varepsilon^{A_i B_j}$ es la energía de asociación. Para mezclas asociativas, se tienen las reglas de mezclado:

$$k^{A_j B_i} = k^{A_i B_j} = \frac{(k^{A_i B_i} + k^{A_j B_j})}{2} \quad (2.68)$$

$$\varepsilon^{AjBi} = \varepsilon^{AiBj} = \sqrt{\varepsilon^{AiBi} \varepsilon^{AjBj}} \quad (2.69)$$

En este trabajo los autores utilizan el modelo de van der Waals y Platteeuw (1959), basado en la mecánica estadística, para determinar la fugacidad del agua y la fase de hidrato, tal y como ya se mencionó anteriormente.

Los autores concluyen que los resultados en los cálculos con la ecuación tipo SAFT son satisfactorios para predicciones de los efectos de inhibidores de metanol, glicol etileno, glicerol y glicol trietileno sobre la formación de hidratos de gas. Cabe señalar que únicamente se utilizaron parámetros de componentes puros para determinar el efecto de inhibidores.

2.4 Modelos de flujo para la formación de Hidratos

A continuación se describen brevemente los principales modelos de flujo en tuberías, los cuales incorporan la precipitación y deposición de hidratos. Esta incorporación tiene una doble influencia sobre el flujo de gas. Primero, hay un cambio significativo en el balance de energía en el flujo de gas. Segundo, la deposición de hidratos en el interior de la tubería produce un cambio en el área de la sección de flujo y una redistribución de la presión y temperatura. En la operación de pozos y tuberías de gas, el régimen de flujo es turbulento, donde Re (número de Reynolds) $> 10^7$. En este caso, podría existir una subcapa laminar en la pared, esto debido a que la temperatura de los alrededores es menor a la temperatura del fluido. Entonces, es posible que la formación de hidratos comience más probablemente en las paredes. Además, cerca de estas, la velocidad de la mezcla es menor, lo cual facilita la precipitación y retención de cristales de hidratos sobre las paredes (Gukhman, 1975).

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

La formación de hidratos en tuberías fue investigada por R.M. Musaev (1970), B.L Krivoshein (1970) y Yu. P. Korotaev y cols. (1973). Estos autores supusieron que el desarrollo de la capa de hidratos sobre las paredes de las tuberías esta determinado únicamente por las condiciones de humedad del sistema. Estas condiciones no toman en cuenta los fenómenos termodinámicos involucrados en el fenómeno de la formación y desarrollo de la capa de hidratos en presencia de condensados, la cual estará determinada por la transferencia de calor entre el gas y el hidrato. Esta investigación tampoco toma en cuenta la reacción de la capa del hidrato sobre el flujo del gas.

Bondarev, Gabysheva y Kanibolotskii en 1983, formularon un método de solución para un flujo de gas moviéndose en una tubería en la cual se ha formado una capa de depósito de hidratos en las paredes de la tubería. Los autores describieron la ecuación de transferencia para la masa, momentum y energía. Para la propagación de calor en las regiones ocupadas por el hidrato y el suelo de las rocas, utilizaron la ecuación de conducción del calor con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera. La ecuación diferencial que describe la ley del movimiento de la interfase gas-hidrato se obtiene aplicando la primera ley de la termodinámica para un volumen de control que se mueve con la interfase gas-hidrato. El problema formulado de esta forma, es el de transferencia de calor asociado. La no idealidad del gas y la dependencia de la temperatura y presión en la transición de la fase hacen que este problema se aproxime a una mera solución numérica Krasovitskii (1978).

Bondarev, Gabysheva y Kanibolotskii (1983), propusieron las siguientes suposiciones:

1. La velocidad de flujo de masa del gas es considerablemente más grande que la cinética de formación de la capa del hidrato.

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

2. La velocidad de flujo del gas es mucho más baja que la velocidad del sonido.
3. El movimiento del gas en la tubería, está tratado con una formulación hidráulica propuesta por Vasill'ev y cols. (1978)
4. El proceso de conducción de calor supone un plano paralelo en la pared del hidrato y la tubería
5. La velocidad característica de crecimiento de la capa de hidrato es considerablemente menor que la velocidad de un proceso transiente en el gas, lo que significa que en la ecuación para la fase gaseosa se pueden ignorar las derivadas temporales (las condiciones de frontera son constantes).

Ibraheem y Andewumi (1998), examinaron el efecto de la concentración de hidratos, velocidades de flujo del gas, y la orientación de riser sobre la hidrodinámica de una mezcla de fluidos. Empleando un enfoque sobre un modelo de dos fluidos, la ecuación que describe el problema de transporte gas-sólido en ductos, es la ecuación de conservación de masa y momentum para cada fase general.

Estos autores concluyeron que las técnicas de solución empleadas en su modelo (la extensión a dos dimensiones) representa un problema no trivial. Este trabajo represento un paso en la construcción de modelos viables que podrían ayudar a predecir de una forma más exacta la formación y transporte de hidratos en flujos de gas natural.

La formación de hidratos en tuberías, generalmente ocasiona incrementos de caídas de presión. En situaciones peores, está asociada a crecimientos de tapones y

depósitos que llegan a bloquear la tubería completamente. En escenarios mejores, surfactantes naturales o aditivos antiglomerantes de hidratos, pueden ser utilizados como dispersantes en hidrocarburos líquidos. En este caso la caída de presión puede ser controlada por el factor de fricción bajo condiciones de flujo turbulento, o por la viscosidad aparente de la suspensión bajo condiciones de flujo laminar (Sinquin, Palermo y Peysson, 2004).

En 1999, Mainly en colaboración con compañías petroleras como Petrobrás en Brasil, Total en Francia e Instituto Francés del Petróleo (IFP), investigaron las propiedades reológicas de las suspensiones de hidratos en diferentes fases de hidrocarburos. Estas investigaciones se realizaron en laboratorio y en un loop de flujo multifásico. Además, lograron desarrollar un modelo fenomenológico (Camargo y Palermo, 2002), para entender y predecir las propiedades reológicas de los hidratos en suspensión.

En general, una suspensión con hidratos, se puede considerar como una suspensión monodispersa de esferas sólidas, es decir, un fluido en donde la viscosidad es función de la fracción volumen Φ , así como el esfuerzo cortante dimensional:

$$Pe = \frac{\tau(d_p/2)^3}{k_B T} \quad (2.70)$$

Aquí τ es el esfuerzo cortante, $d_p/2$ es el radio de la partícula, $k_B T$ es la energía térmica y Pe es el esfuerzo cortante dimensional. En los límites de ambos esfuerzos, la viscosidad depende solo de la fracción volumen. Para condiciones de esfuerzos alrededor de $Pe = 1$, se presentan pequeños esfuerzos y la viscosidad depende también del tamaño de las partículas. Considerando radios de partículas de hidratos más grandes que $1 \mu m$ y esfuerzos de corte típicos en condiciones de flujo

mucho más grandes que $1 Pa$ para el sistema hidrato/aceite crudo (viscosidad de la suspensión $\mu \gg 0.01 Pa s$; Velocidad de corte $\gamma > 100 s^{-1}$), se tiene que $Pe \approx 10^2 \gg 1$. Se puede entonces considerar que, en este caso, la contribución de la interacción hidrodinámica domina con respecto a la contribución del movimiento Browniano y es posible considerar que la suspensión con hidratos se comporta como un fluido newtoniano.

Sin embargo, se han observado frecuentemente pequeños esfuerzos de corte en suspensiones concentradas. Este fenómeno, particularmente está asociado a un comportamiento tixotrópico, que es generalmente atribuido a un proceso de agregación reversible que toma lugar entre partículas bajo flujo cortante.

En este trabajo, las ecuaciones expresan la relación entre la viscosidad relativa μ_r y la pareja (Φ, Φ_{max}) . La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad aparente μ de la suspensión y la viscosidad del líquido disperso μ_o , Φ es la fracción de volumen de una partícula y Φ_{max} es la fracción de volumen máximo para el cual partículas pueden empacarse. Camargo y Palermo (2002), usaron la ecuación propuesta por Mills (1985), adaptada para esferas sólidas de igual tamaño, derivada solo para interacciones hidrodinámicas:

$$\mu_r = \frac{1 - \Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^2}; \Phi_{max} = \frac{4}{7} \quad (2.71)$$

Donde Φ_{max} se toma como la concentración aleatoria de esferas de diámetro determinado.

Típicamente, se pueden considerar diámetros de tubería alrededor de $\sim 0.1 m$ y velocidades de líquido entre 1 y $5 m/s$. En $1 m/s$, una viscosidad de $100 cp$ permite

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

estimar un número de Reynolds igual a 1000 y el flujo puede ser laminar. Pero cuando la viscosidad está alrededor de 10 *cp* y un número de Reynolds por arriba de 10,000 el régimen de flujo es principalmente turbulento.

Realizando un balance de fuerzas en estado estacionario para flujo en tuberías como se muestra en la figura 2.10 (Sinquin, Palermo y Peysson, 2004), se propone la siguiente relación entre las fuerzas en la pared y la caída de presión en el sistema.

$$\tau_w = \frac{\partial p}{\partial z} \frac{R}{2} \quad (2.72)$$

Se observa que esta relación no depende de la reología del sistema.

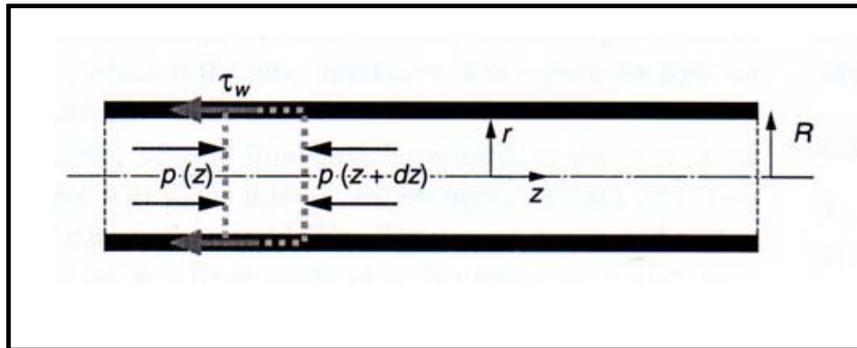


Figura 2.10 Balance de fuerzas sobre una porción de fluido
(Sinquin, Palermo y Peysson, 2004)

En régimen laminar, el cálculo para la caída de presión está relacionado con la determinación de la viscosidad de corte aparente del aceite. Cuando se conoce la viscosidad, el cálculo de caída de presión puede realizarse utilizando la ecuación de movimiento (2.72).

2. Revisión bibliográfica (modelos termodinámicos y de transporte)

Las fuerzas en la pared tienen una forma diferente cuando el régimen de flujo es laminar o turbulento. Una expresión se puede escribir introduciendo el factor de fricción f , con esto la caída de presión ($\Delta p/L$) en la tubería se determina con:

$$\frac{\Delta p}{L} = f \frac{\rho U^2}{r} \quad (2.73)$$

Donde U es la velocidad promedio del flujo, r es el radio de la tubería, ρ es el volumen de masa de la fase fluyente. El factor de fricción f depende sólo del número de Reynolds, el cual se define como:

$$\text{Re} = \frac{\rho U D}{\mu} \quad (2.74)$$

Donde μ es la viscosidad dinámica de la fase líquida. Para un número de Reynolds entre 2000 y 3000 el flujo es laminar, y el factor de fricción puede calcularse fácilmente por medio del perfil de velocidad de Poiseuille. Para un fluido newtoniano:

$$f = \frac{16}{\text{Re}} \quad (2.75)$$

El factor f es difícil de estimar para un flujo turbulento, pero se han propuesto diferentes correlaciones con una muy buena aproximación. Siquin, Palermo y Peysson, 2004 proponen utilizar el diagrama de Moody de f contra Re para determinar el valor de f .

Como puede verse en este diagrama, el factor f es casi constante para flujos turbulentos grandes. Estos valores dependen esencialmente de la rugosidad de la tubería ε . Para un número de Reynolds alto, f está dado por la correlación de Nikuradse (Govier y Aziz, 1972):

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \log\left(\frac{D}{2\varepsilon}\right) + 3.48 \quad (2.76)$$

Para números de Reynolds entre 3000 y 10000, el factor f exhibe una pequeña dependencia con la velocidad. Esta dependencia puede ser estimada a partir del modelo de Word-Colebrook para tuberías con rugosidad intermedia:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \log\left(\frac{D}{2\varepsilon}\right) + 3.48 - 4 \log\left[1 + 9.35\left(\frac{D}{2\varepsilon} \frac{1}{\text{Re}\sqrt{f}}\right)\right] \quad (2.77)$$

Los autores realizaron el experimento para sistemas con aceite ligero y condensado. En ambos se observa un ajuste satisfactorio entre las predicciones teóricas y los datos experimentales para velocidades mayores a 1 m/s , confirmando que en el régimen de flujo turbulento, el factor f es constante. En dichos experimentos, la viscosidad del fluido es muy baja (0.5 $mPa\cdot s$ para el aceite ligero y 2.8 $mPa\cdot s$ para el condensado).

Los autores concluyen que el incremento en la caída de presión que ocurre cuando los hidratos se forman en la tubería, se controla por el factor de fricción bajo condiciones de flujo turbulento o por la viscosidad aparente de la suspensión en régimen de flujo laminar

3

Descripción del modelo de flujo

3.1 Modelo termodinámico

A continuación, se describen los modelos de equilibrio de fases, así como el modelo general de flujo para predecir la formación de hidratos en tuberías que transportan mezclas de hidrocarburos.

La descripción de las fases involucradas en el cálculo del equilibrio de fases líquido-vapor-hidrato, requiere más de un modelo para determinar las fugacidades de los componentes en la mezcla. La fase vapor tradicionalmente se modela con una ecuación de estado tipo cúbica, mientras que para la fase líquida se emplea un modelo de solución (para más detalles del cálculo flash a partir de una ecuación de estado con la que se determina la composición de las fases presentes, ver anexo A). Saito y cols. (1964) consideraron una solución líquida ideal donde la solubilidad de los gases en agua a las condiciones de formación de hidratos se

hacía despreciable. A pesar de las desventajas de este modelo, una gran cantidad de autores han aplicado la misma idea (Parrish y Prausnitz, 1972; Holder y cols., 1980).

La primera aproximación del modelo termodinámico, fue presentada por van der Waals y Plateeuw (vdW-P) en 1959. Posteriormente Saito y cols. (1964), propusieron una mejora a este modelo que más tarde fue generalizado por Parrish y Prausnitz (1972) para predecir condiciones de equilibrio de hidratos.

De acuerdo al modelo propuesto inicialmente por vdW-P, la fase hidrato se describe como una isoterma de adsorción del tipo Langmuir donde no existe ninguna interacción entre las moléculas huésped. El potencial químico del agua se vuelve entonces independiente de la naturaleza de las especies huésped y sólo depende de su concentración total en cada una de las cavidades. Como resultado de esto, el hidrato se comporta como una solución ideal diluida (Avlonitis y Varotsis, 1996). Desde el punto de vista molecular, se supone que las cavidades son completamente esféricas y una cavidad contiene sólo una molécula huésped, por lo que la interacción entre la molécula huésped y el agua esta descrita por la función de Kihara.

El modelo de vdW-P está basado en la igualdad de los potenciales químicos entre la fase hidrato, H, y la fase acuosa coexistente, π (la cual puede ser hielo, agua o ambas), de acuerdo a:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta\mu_w^\pi \quad (3.1)$$

Donde μ_w^β es el potencial de la cavidad de hidrato vacía. Esta cavidad vacía es termodinámicamente inestable debido a que las estructuras de hidratos requieren de una molécula huésped para estabilizar la red cristalina. A partir de una serie de

cálculos empleando la termodinámica estadística, estos autores obtuvieron la siguiente expresión para la diferencia de potenciales químicos entre la cavidad de hidratos vacía y la llena:

$$\Delta\mu_w^{\beta-H}(P,T) = -RT \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ji} \right] \quad (3.2)$$

Donde v_i es el número de cavidades del tipo i por molécula de agua (tabla 3.1) y θ_{ji} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo i con moléculas huésped del tipo j cuya expresión matemática es similar a la isoterma de Langmuir:

$$\theta_{ji}(P,T) = \frac{C_{ji}(T)f_j(P,T)}{1 + \sum_{j=1}^n C_{ji}(T)f_j(P,T)} \quad (3.3)$$

Donde $C_{ji}(T)$ es la constante de Langmuir de la molécula huésped j en la cavidad i y $f_j(P,T)$ es la fugacidad de la especie huésped j en la fase vapor.

Tabla 3.1 Propiedades de las cavidades
(Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)

Propiedad	Estructura I		Estructura II	
	Chica	Grande	Chica	Grande
v_i	2/46	6/46	16/136	8/136
z_i	20	24	20	28
$R_i, \text{\AA}$	3.95	4.33	3.91	4.73

Por otro lado, la estabilidad de la fase hidrato depende de la fracción de ocupación de las cavidades: si las moléculas huésped ocupan solo una pequeña fracción de las cavidades, entonces el enrejado del hidrato podría ser no estable y disociarse fácilmente.

La constante de Langmuir describe las interacciones entre la molécula huésped y las moléculas de agua a su alrededor dentro de cada cavidad. Se evalúa a partir de la ecuación:

$$C_{ji}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i - a_j} \exp\left[\frac{-w_{ji}(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (3.4)$$

Donde R_i es el radio de la cavidad i , k es la constante de Boltzmann y $w_{ji}(r)$ es el potencial esféricamente simétrico de la molécula huésped j en la cavidad i , también conocido como potencial de kihara (Sloan, 1998). Esta función se obtiene al agregar moléculas de agua sobre una esfera con un radio de cavidad promedio R_i (es decir, sumando todas las interacciones molécula huésped-cavidad de hidrato, de acuerdo a Mckoy y Sinanoglu, 1963). Por otro lado, $w_{ji}(r)$ se expresa en la forma:

$$w_{ji}(r) = 2z_i \varepsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{11} r} \left(\delta_i^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_i^{11} \right) \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta_i^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_i^5 \right) \right] \quad (3.5)$$

Donde:

$$\delta_i^N = \left[\left(1 - \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} \right] \quad (3.6)$$

z_i el número de coordinación, es decir el número de moléculas de agua en la periferia de cada cavidad r ; a_j el radio del núcleo esférico; σ_j la distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero y ε_j la profundidad del pozo de potencial intermolecular. Los parámetros de Kihara para el nitrógeno y el metano se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros del potencial de Kihara
(Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)

Propiedad	Metano	Nitrogeno
$a, \text{Å}$	0.3834	0.3526
$\sigma, \text{Å}$	3.165	3.0124
$\varepsilon/k, \text{Å}$	154.54	125.15

La diferencia en el potencial químico entre el enrejado de hidrato vacío y la fase acuosa (líquido o hielo) esta dada por:

$$\Delta\mu_w^\pi = \frac{\Delta\mu_w(P_o, T_o)T}{T_o} - T \int_{T_o}^T \frac{\Delta H_w^\pi(T)}{T^2} dT + \int_{P_o}^P \Delta V_w^\pi dP - RT \ln(\gamma_w x_w) \quad (3.7)$$

Donde $\Delta\mu_w(P_o, T_o)$ es el potencial químico del agua a la presión y temperatura de referencia (P_o, T_o) , usualmente tomadas a las condiciones del punto de congelamiento del agua y presión cero. Los otros términos que aparecen en la ecuación (3.7) se emplean para tomar en cuenta el efecto de la presión y temperatura sobre el potencial químico y para la actividad del agua. En general, el potencial químico de referencia del agua se supone que es el mismo para cada una de las moléculas huésped dentro de la misma estructura de hidrato (Klauda y Sandler, 2003).

A pesar que el modelo de vdW-P ha tenido un éxito moderado en diferentes aplicaciones para determinar presiones y temperaturas de equilibrio, las suposiciones en las que se basa, limitan en buena medida su precisión. Diversos autores (Klauda y Sandler, 2000; Klauda & Sandler, 2002; John y Holder, 1982, 1985; Sparks, Tester, Cao y Trout, 1999) han mostrado que el potencial esféricamente simétrico utilizado en la ecuación (3.4), representa una pobre aproximación. Esto se debe a que una

mala ubicación de las posiciones de las moléculas de agua, pueden afectar de forma importante el valor de la constante de Langmuir, más aún para moléculas grandes y cavidades no esféricas (Sparks y cols., 1999). Además, el hecho de incluir moléculas de agua más allá de la primera capa, puede incrementar el valor de la constante de Langmuir en más del 280% de su valor (Klauda y Sandler, 2002). Se puede demostrar también que la energía de interacción huésped-huésped puede tener un efecto significativo en la constante de Langmuir (Klauda y Sandler, 2002) especialmente en hidratos de mezclas de gas. También se ha demostrado que varias moléculas huésped pueden distorsionar el enrejado cristalino (Berecz y Balla-Achs, 1983; Hwang y cols., 1993; Klauda y Sandler, 2000; Von Stachelberg y MMuller, 1954; Zele y cols., 1999), suponiendo un potencial químico de referencia para todas las moléculas huésped en una estructura de hidratos, lo cual podría no ser válido.

Es importante señalar aquí que el modelo representado por la ecuación (3.1) es poco utilizado en la práctica debido a su complejidad, por lo que en este trabajo se utiliza una forma alterna del cálculo de equilibrio de fases, el cual se basa en la igualdad de las fugacidades de los componentes involucrados. Esta forma alterna se presenta a continuación.

En lugar de tomar como base la ecuación (3.1) tal y como se propone en el modelo de vdW-P, se utiliza una aproximación termodinámica más clásica utilizando la siguiente condición de equilibrio:

$$f_w^H(P, T) = f_w^V(P, T) = f_w^\pi(P, T) \quad (3.8)$$

$f_w^H(P, T)$ se refiere a la fugacidad de la fase hidrato en cualquiera de las estructuras I o II, V se refiere a la fase vapor y π se refiere a la fase acuosa (agua,

hielo o ambas). Es importante mencionar aquí que cada una de las posibles estructuras que pueden presentar los hidratos (I, II, o H), se deben considerar como fases separadas ya que es posible la existencia de hidratos mixtos para aquellos sistemas que contienen una o más moléculas huésped. Por otro lado, los modelos termodinámicos existentes para predecir el equilibrio de fases de los hidratos, se han enfocado principalmente al comportamiento trifásico, es decir, hidrato-hielo-vapor (H-I-V) o hidrato-líquido-vapor (H-L-V). La fugacidad del agua en la fase hidrato esta expresada por:

$$f_w^H(P, T) = f_w^\beta(P, T) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^H(P, T)}{RT}\right) \quad (3.9)$$

En la ecuación (3.9), $f_w^\beta(P, T)$ es la fugacidad del enrejado de hidrato vacío; $\Delta\mu_w^H(P, T)$ esta dada por la ecuación (3.2). Suponiendo que la presión de vapor del enrejado vacío es pequeña, la fugacidad del enrejado del hidrato vacío esta dada por:

$$f_w^\beta(P, T) = P_w^{sat, \beta}(T) \exp\left(\frac{V_{mol, w}^\beta(P, T)(P - P_w^{sat, \beta}(T))}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Donde el volumen molar del enrejado de hidrato vacío $V_{mol, w}^\beta(P, T)$ se calcula de acuerdo a Klauda y Sandler (2000). Como se estableció anteriormente, el tamaño del enrejado cristalino (o en forma alterna, su volumen molar), depende principalmente de la molécula huésped. Existe una gran limitación en cuanto a la disponibilidad de datos experimentales que muestren la dependencia en la temperatura del volumen molar; por tal, se supone que este es independiente de la molécula huésped. Sin embargo, la distorsión del enrejado debido a la presencia de varias moléculas huésped de diferente especie, se puede tomar en cuenta en la

expresión de la presión de vapor para el hidrato, dependiente de la molécula huésped y en la constante de Langmuir (Klauda y Sandler, 2003).

La presión de vapor del enrejado del hidrato vacío en la ecuación (3.10), se modeló utilizando la expresión propuesta por Ruzicka y Majer (1996):

$$\ln(P_w^{sat,\beta}) = A_{mix}^{\beta} \ln(T) + \frac{B_{mix}^{\beta}}{T} + C^{\beta} + D_{mix}^{\beta} + T \quad (3.11)$$

en la cual, las constantes de la mezcla $A_{mix}^{\beta}, B_{mix}^{\beta}, C^{\beta}, D_{mix}^{\beta}$ en (3.11) se obtienen a partir de la siguiente regla de mezclado:

$$X_{mix} = \sum_{i=1}^{No. huéspedes} z_i X_i \quad (3.12)$$

Donde z_i es la composición global de la molécula huésped i en el hidrato y X_i es cada una de las constantes de la presión de vapor. Aquí C^{β} se supone constante e independiente de la estructura o de la molécula huésped, sin embargo las constantes $A_i^{\beta}, B_i^{\beta}, D_i^{\beta}$ en general se deben ajustar a la presión de equilibrio del hidrato de gas en forma individual, por lo que dependen de la molécula huésped. Al permitir la dependencia de las constantes de la presión de vapor con respecto a la molécula huésped, se considera en forma indirecta el efecto de la distorsión del enrejado, debido a que cada huésped altera ligeramente los enlaces de hidrógeno en el enrejado cristalino.

Debido a que la presión de vapor del agua es pequeña, el coeficiente de fugacidad a condiciones de saturación, $\phi_w^{sat,i}(T)$, es uno, por lo que la fugacidad del hielo (f_w^I) y el agua líquida (f_w^L) se pueden calcular mediante las ecuaciones:

$$f_w^I(P, T) = P_w^{sat,I}(T) \exp\left(\frac{v_w^I(P, T)(P - P_w^{sat,I}(T))}{RT}\right) \quad (3.13)$$

$$f_w^L(P, T) = x_w(P, T) \gamma_w(x_w, T) P_w^{sat,L}(T) \exp\left(\frac{v_w^L(P, T)(P - P_w^{sat,L}(T))}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Donde γ_w es el coeficiente de actividad del agua, $P_w^{sat,I}$ Y $P_w^{sat,L}$ son las presiones de saturación del hielo y el agua líquida respectivamente, el volumen molar del agua líquida v_w^L y el hielo v_w^I fueron ajustados a datos experimentales (Green y Maloney, 1997; Chase Jr., 1998).

Por otro lado, debido a la baja solubilidad relativa de los hidrocarburos en el agua líquida, la solubilidad de estos se puede describir utilizando la ley de Henry (Klauda y Sandler, 2000):

$$-\ln\left[\frac{H_i(T)}{101325}\right] = H_i^{[1]} + \frac{H_i^{[2]}}{T} + H_i^{[3]} \ln(t) + H_i^{[4]} \quad (3.15)$$

Donde los coeficientes $H_i^{[1]}$, $H_i^{[2]}$, $H_i^{[3]}$ y $H_i^{[4]}$ se dan en la tabla 3.3 para algunas moléculas huésped.

Tabla 3.3 Constantes de la ley de Henry para la ecuación (3.15)

Componente <i>-i</i>	$H_i^{[1]}$, Pa ⁻¹	$H_i^{[2]}$, Pa ⁻¹	$H_i^{[3]}$, Pa ⁻¹	$H_i^{[4]}$, Pa ⁻¹
CH ₄	-183.7860	9112.582	25.0405	-0.00015
C ₂ H ₆	-268.4410	13369.400	37.5561	-0.00230
C ₃ H ₈	-316.4900	15922.700	44.3285	00000
N ₂	-164.9970	8433.619	21.5601	0.00844
H ₂	-86.8550	4178.717	10.4935	0.00632
CO ₂	-159.8680	8742.426	21.6712	-0.00110

Una forma alterna que se utiliza en el modelo presentado en este trabajo para el cálculo de $f_w^\beta(P, T)$ y la cual sirve únicamente para fines comparativos es la siguiente. La fugacidad del enrejado del hidrato vacío se calcula dependiendo de la temperatura de equilibrio, si esta se encuentra por debajo del punto de congelación, entonces:

$$f_w^\beta(P, T) = f_w^I \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-I}}{RT}\right) \quad (3.16)$$

Y si esta por arriba del punto de congelación, entonces:

$$f_w^\beta(P, T) = f_w^L \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT}\right) \quad (3.17)$$

Donde $\Delta\mu_w^{\beta-I} = \mu_w^\beta - \mu_w^I$ y $\Delta\mu_w^{\beta-L} = \mu_w^\beta - \mu_w^L$ respectivamente. La fugacidad del agua pura a la temperatura dada, se calcula mediante una ecuación de estado, que para este trabajo se utilizó la ecuación de Peng-Robinson. Por otro lado, Holder y cols., 1980, propusieron las siguientes ecuaciones para simplificar el cálculo de la diferencia de los potenciales químicos entre el hidrato y el estado de referencia (I o L):

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-I}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^o}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-I}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-I}}{RT} dP \quad (3.18)$$

Y

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^o}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L} + \Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L} + \Delta v_w^{fus}}{RT} dP \quad (3.19)$$

Donde T_0 es 273.15 K (temperatura de fusión del agua); $\Delta\mu_w^o$ es la diferencia del potencial químico entre el enrejado de hidrato vacío y el agua a una temperatura T y presión absoluta cero; Δh_w^{fus} y Δv_w^{fus} son, respectivamente, la

diferencia de la entalpía y el volumen molar entre el hielo y el agua líquida. Por otro lado, Parrish y Prausnitz (1972), establecieron que la diferencia de la entalpía y el volumen molar entre el enrejado del hidrato vacío y el hielo, $\Delta h_w^{\beta-I}$ y $\Delta v_w^{\beta-I}$, es independiente de la temperatura y la presión y solo depende del tipo de estructura de hidrato. En forma similar, la fugacidad del agua en el enrejado de hidrato lleno se puede calcular por cualquiera de las siguientes dos expresiones, las cuales dependen de la temperatura:

$$f_w^H = f_w^I \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-I}}{RT} - \frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right) \quad (3.20)$$

Y

$$f_w^H = f_w^L \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT} - \frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right) \quad (3.21)$$

Con el fin de completar el comportamiento de fases de los hidratos, es necesario determinar el punto Q1, es decir el cuádruple punto inferior en el cual coexisten en equilibrio las cuatro fases H, I, Lw y V (hidrato, hielo, líquido y vapor). Este punto se debe localizar exactamente en el punto de intersección de las cuatro curvas que representan los equilibrios trifásicos H-Lw-V, H-I-V, H-I-Lw, y I-Lw-V. Sin embargo, muchos de los esfuerzos para calcular Q1 se han enfocado en la intersección de solamente dos curvas trifásicas H-Lw-V y H-I-V. Más aún, no es posible confirmar la continuidad de la fugacidad del agua en la fase hidrato llena en el punto Q1, debido a que la fugacidad calculada con la ecuación (3.20) es un poco diferente de la calculada con la ecuación (3.21). Esto, sin un modelo adecuado para el cálculo de la fugacidad del hielo, es prácticamente imposible asegurar la consistencia de la fugacidad calculada con (3.20) y (3.21) en Q1. En general, la fugacidad del hielo (f_w^I) se puede calcular con:

$$f_w^I = P^{sat} \phi_w^{sat} \exp\left(\int_{P^{sat}}^P \frac{v_w^I}{RT} dP\right) \quad (3.22)$$

Cuando esta ecuación se utiliza para determinar la fugacidad del hielo, se puede demostrar fácilmente que la continuidad del agua en la fase hidrato llena en Q1 no se puede garantizar. Ante esta situación, se propone utilizar una nueva aproximación para calcular esta fugacidad (de Swaan Arons y Diepen, 1963):

$$\ln f_w^I = \ln P^{sat,I} + \int_0^P \frac{v_w^I}{RT} dP \quad (3.23)$$

Y

$$\ln f_w^L = \ln P^{sat,L} + \int_0^P \frac{v_w^L}{RT} dP \quad (3.24)$$

Por lo que:

$$\ln \frac{f_w^I}{f_w^L} = \ln \frac{P^{sat,I}}{P^{sat,L}} + \int_0^P \frac{v_w^I - v_w^L}{RT} dP \quad (3.25)$$

Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron, se obtiene:

$$\ln \frac{P^{sat,I}}{P^{sat,L}} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT \quad (3.26)$$

Por lo tanto, la fugacidad del hielo, esta relacionada a la del agua pura por la siguiente ecuación:

$$f_w^I = f_w^L \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta v_w^{fus}}{RT} dP \right) \quad (3.27)$$

Esta ecuación no requiere de la expresión para la presión de vapor del hielo y solamente utiliza la diferencia entre las propiedades físicas entre el hielo y el agua líquida super-enfriada. Cuando se sustituye la ecuación (3.27) en (3.20), la expresión obtenida para la fugacidad del agua en la fase hidrato llena es exactamente igual a la ecuación (3.21). Por lo tanto, sin importar cual sea el

intervalo de temperatura del sistema de hidratos considerado, es posible obtener una expresión única para la fugacidad del agua en la fase hidrato llena como sigue:

$$\hat{f}_w^H = f_w^L \exp \left[\begin{aligned} & \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-I} + \Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT \\ & + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{MT-I} + \Delta v_w^{fus}}{RT} dP \\ & - RT \sum_m v_m \ln \left(1 + \sum_j C_{mj} \hat{f}_j^V \right) \end{aligned} \right] \quad (3.28)$$

Por otro lado, la diferencia en el volumen molar, se supone independiente de la temperatura y la presión, mientras que la entalpía molar depende de la temperatura:

$$\Delta h_w^{\beta-Lo} = \Delta h_w^o + \int_{T_0}^T \Delta Cp_w^{\beta-Lo} dT \quad (3.29)$$

Donde Δh_w^o se determina experimentalmente como la diferencia en la entalpía molar entre el hidrato de gas y agua pura a la temperatura de referencia T_0 ; $\Delta Cp_w^{\beta-Lo}$ es la diferencia de la capacidad entre el hidrato de gas y la fase líquida del agua pura. Este término también depende de la temperatura:

$$\Delta Cp_w^{\beta-Lo} = \Delta Cp_w^o + b(T - T_0) \quad (3.30)$$

En la expresión anterior ΔCp_w^o se obtiene experimentalmente y es la diferencia de la capacidad calorífica entre el hidrato de gas hipotético y agua pura a la temperatura y presión de referencia. Los valores de referencia de las propiedades ΔCp_w^o , $\Delta\mu_w^o$, Δh_w^o , $\Delta v_w^{\beta-Lo}$ y b se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Propiedades de Referencia (Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)

Propiedad	Estructura I	Estructura II
$\Delta C p_w^o$, J/mol-K	-38.12	-38.12
$\Delta \mu_w^o$, J/mol	1263.6	883.82
Δh_w^o , J/mol	-4623.27	-4987.27
$\Delta v_w^{\beta-L_o}$, cm ³ /mol	4.6	5.0
b , J/mol-K ²	0.141	0.141

3.2 Modelo Reológico.

Debido a la naturaleza tipo coloidal que presentan los hidratos, es necesario utilizar un modelo reológico adecuado para describir el comportamiento de la viscosidad de la mezcla de hidrocarburos con la presencia de los hidratos formando su propia fase. A partir de diferentes trabajos experimentales, se ha demostrado que una suspensión monodispersa (el tamaño de los cúmulos formados en promedio es el mismo) de esferas sólidas, es un fluido en donde la viscosidad es función de la fracción volumen Φ , así como el esfuerzo cortante adimensional. Para el caso particular de mezclas de hidrocarburos con partículas de hidratos en suspensión, se ha observado que para valores de $\Phi = 0.27$ o mayores, las propiedades físicas de la mezcla presentan una fuerte dependencia del tiempo, mientras que para valores de $\Phi = 0.27$ o menores, la mezcla se comporta como un fluido newtoniano. El modelo reológico propuesto en este trabajo, se basa principalmente en la ecuación de Mills (1985), la cual se utiliza para predecir la viscosidad de suspensiones concentradas. En este caso, las ecuaciones se expresan como relaciones entre la viscosidad relativa μ_r y la pareja (Φ, Φ_{\max}) . La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad aparente μ de la suspensión y la viscosidad de la dispersión (fase continua o líquido) μ_o . Φ es la fracción de volumen de una partícula y Φ_{\max} se interpreta físicamente como la máxima fracción volumen a la cual las partículas pueden empacarse o formar un

cúmulo de partículas de hidrato. La ecuación de Mills (1985) se ha podido adaptar de forma satisfactoria para sistemas representados por esferas duras de igual tamaño con interacciones de tipo hidrodinámico:

$$\mu_r = \frac{1 - \Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^2}; \Phi_{\max} = \frac{4}{7}$$

(3.31)

Consideremos ahora el caso de agregados en suspensión. En los últimos años han aparecido en la literatura (Jullien, 1990; Potanin, 1990) diversos modelos teóricos en los cuales se describe el crecimiento de cúmulos de partículas debido al efecto de la agregación pericinética (el cual se debe al movimiento Browniano) o por la agregación ortocinética (causada por el medio continuo, es decir por el fluido). La porosidad del agregado resultante se puede tomar en cuenta al introducir una dimensión fractal (fr), la cual relaciona el número de partículas (N) por agregado fractal con la longitud característica del sistema (d_A : diámetro del agregado; d_p : diámetro de la partícula):

$$N = \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{fr} \quad (3.32)$$

Dependiendo del tipo de longitud característica d_A , se puede introducir un “prefactor” en la relación anterior. Como lo demostró Gmachowski (2000), este prefactor es igual a uno si d_A corresponde al diámetro “dinámico”, el cual debe ser tomado en cuenta cuando se trata de un fenómeno hidrodinámico. Debido a la naturaleza fractal de los cúmulos de hidratos (estructuras porosas) de los agregados, se considera una fracción de volumen efectivo (Φ_{eff}) en vez de una fracción de

volumen real (Φ). De acuerdo a esto, se propone la siguiente expresión para calcular la viscosidad (Mills, 1985):

$$\mu_r = \frac{1 - \Phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\Phi_{eff}}{\Phi_{max}}\right)^2}; \Phi_{max} = \frac{4}{7} \quad (3.33)$$

Donde

$$\Phi_{eff} = \Phi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-fr)} \quad (3.34)$$

De acuerdo a lo anterior, es ampliamente aceptado que el valor de la dimensión fractal se encuentra en un intervalo de 1.7 a 2.1. Bajo condiciones de esfuerzo, generalmente se reporta que los agregados son más compactos con una dimensión fractal entre 2 y 2.7 (Hoekstra y cols., 1992).

Debido a que durante el flujo del fluido, se aplican fuerzas de tipo viscoso sobre los agregados, estos no pueden crecer indefinidamente. El máximo tamaño se alcanza dependiendo del balance de fuerzas entre el esfuerzo cortante y las fuerzas de adhesión (F_a) entre partículas. Al considerar un mecanismo de destrucción basado en la erosión de micro cúmulos (Mühle, 1993), el máximo tamaño que pueden alcanzar los agregados bajo condiciones de flujo laminar esta dada por:

$$d_{A,max} = \left[\frac{F_a (d_p)^{2-fr}}{\mu_o \dot{\gamma}} \right]^{\frac{1}{4-fr}} \quad (3.35)$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte y F_a es la fuerza de atracción entre partículas. Esta fuerza de atracción (fuerza tipo van der Waals entre dos esferas del mismo radio ($d_p/2$)) se puede expresar en la forma siguiente:

$$F_a = \frac{A(d_p/2)}{12d_s^2} \quad (3.36)$$

A es la constante de Hamaker y d_s es la distancia a la cual están separadas las dos esferas. Para partículas de hidratos en una fase aceite, el valor de A se ha estimado de alrededor de 5.2×10^{-21} J (Camargo, 2001).

En la ecuación 3.35, el esfuerzo cortante ejercido sobre el agregado esta relacionado con la viscosidad μ_o de la fase dispersa (líquido). Sin embargo, esto es solo correcto cuando el cúmulo no interactúa, es decir $\Phi \rightarrow 0$. Sin embargo, para Φ finito, la interacción hidrodinámica del agregado se puede tomar en cuenta como lo propone Potaninn (1990), sustituyendo en (3.35) la viscosidad μ_o por la viscosidad aparente de la suspensión μ , con lo que se obtiene:

$$d_{A,max} = \left[\frac{F_a (d_p)^{2-fr}}{\mu \dot{\gamma}} \right]^{\frac{1}{4-fr}} \quad (3.37)$$

Bajo condiciones de equilibrio, se considera que $d_A \sim d_{A,max}$. Combinando (3.33), (3.34) y (3.37) se puede determinar la relación d_A/d_p resolviendo la ecuación siguiente:

$$\frac{d_A^{(4-fr)}}{d_p} - \frac{F_a \left[1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}} \left(\frac{d_A}{d_p} \right)^{(3-fr)} \right]^2}{d_p \mu_o \dot{\gamma} \left[1 - \Phi \left(\frac{d_A}{d_p} \right)^{(3-fr)} \right]} = 0 \quad (3.38)$$

Si la solución de la ecuación (3.38) es $d_A/d_p < 1$, entonces d_A se hace igual a d_p y por lo tanto, la viscosidad relativa se determina usando (3.33).

3.3 Modelo de Flujo.

El flujo de líquido-gas o gas-líquido es una situación típica en la industria petrolera, el cual puede ocurrir desde el momento que se produce el petróleo y hasta que se realiza la separación efectiva de las fases. En la industria petrolera tenemos flujo multifásico en el pozo, líneas de flujo, troncales principal, gasoductos y tuberías de transporte e inyección. El flujo en estos sistemas se encuentra en tuberías de diferentes tamaños, diámetros e inclinaciones.

Los métodos de diseño y diagnóstico son necesarios para predecir la magnitud de los niveles de energía en el transporte y procesos de corrientes multifásicas. En la industria del manejo del gas y del petróleo, la presencia de una fase líquida o gaseosa incrementa apreciablemente la caída de presión en las tuberías para un gasto de flujo determinado y reduce la eficiencia de los sistemas de recolección del gas y el petróleo.

En este trabajo, se utilizan diferentes correlaciones semi-empíricas de flujo multifásico (Poettmann y Carpenter; Baxendell y Thomas; Fancher y Brown; Hagedorn y Brown; Duns y Ros; Orkiszewski; Beggs y Brill; Dukler y cols.; Mukherjee y Brill; Aziz, Govier y Fogarasi; Minami, Beggs y Brill; Baker Jardine Associates; Mandhane, Eaton, Flanigan y Oliemans; Cullender y Smith) para predecir la caída de presión a lo largo del ducto que transporta mezclas de hidrocarburos y las cuales han sido ampliamente discutidas y presentadas en otros lados (Ramírez-Jaramillo, 2006). Estas correlaciones se basan principalmente en la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{dP}{dL}\right)_{total} + \left(\frac{dP}{dL}\right)_{cinetica} + \left(\frac{dP}{dL}\right)_{potencial} + \left(\frac{dP}{dL}\right)_{fricción} = 0 \quad (3.39)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dL}\right)_{\text{cinética}} &= \frac{V\rho}{g_c} \frac{dV}{dL} \\ \left(\frac{dP}{dL}\right)_{\text{potencial}} &= \frac{g\rho}{g_c} \frac{dZ}{dL} \\ \left(\frac{dP}{dL}\right)_{\text{fricción}} &= \rho \frac{dI}{dL} \end{aligned} \quad (3.40)$$

La ecuación del gradiente de presión para el flujo de un fluido se adapta comúnmente al flujo de dos fases, asumiendo que la mezcla gas-líquido puede ser considerada homogénea sobre un volumen finito de la tubería. Para el flujo de dos fases, el gradiente de presión debido al cambio en la energía potencial se modifica de la siguiente forma:

$$\left(\frac{dP}{dL}\right)_{\text{potencial}} = \frac{g\rho_s}{g_c} \frac{dZ}{dL} \quad (3.41)$$

Donde ρ_s es la densidad de la mezcla gas-líquido en el elemento de la tubería. Considerando un elemento de tubería que contiene líquido y gas, la densidad de la mezcla puede ser calculada de:

$$\rho_s = \rho_L H_L + \rho_g H_g \quad (3.42)$$

Donde H_L es el factor de entrampamiento o colgamiento (Holdup) y se define como la fracción del volumen de la tubería ocupada por la fase líquida. Cuando existe gas en la mezcla, se puede definir el colgamiento de la fase gas (H_g) en la tubería de la forma:

$$H_g = 1 - H_L \quad (3.43)$$

3.4 Procedimiento de cálculo.

El procedimiento de cálculo utilizado en este trabajo, predice la formación y depositación de hidratos bajo condiciones de flujo para una mezcla multicomponente de hidrocarburos, como función del tiempo y la posición en la tubería, basándose en el acoplamiento de varios mecanismos. Implica cálculos de perfiles de presión y temperatura (para tuberías verticales e inclinadas), mediante correlaciones de flujo multifásico semi-empíricas, cálculos de equilibrio de fases para predecir la existencia de la fase hidrato, descripción de la cinética del depósito de hidratos a través de mecanismos de transferencia de masa del seno del fluido hacia la pared y su depositación en la pared interna de la tubería. La dimensión y formación de este depósito es función del balance de fuerzas del esfuerzo cortante en la pared y la fuerza de interacción entre los cúmulos de partículas de hidratos. Este modelo se basa en el concepto de la capa límite térmica, en la cual todo los mecanismos descritos a continuación tienen validez (Ramírez-Jaramillo, 2006).

Los cálculos comienzan con la discretización inicial de la tubería en un número de segmentos a lo largo de la dirección axial, y la determinación de temperatura y presión promedio en cada segmento. A continuación se mencionan los pasos que integran el modelo propuesto en este trabajo. Cabe mencionar que este se ha utilizado satisfactoriamente para el caso de la depositación de asfáltenos y parafinas en otras ocasiones (Ramírez-Jaramillo, 2004, 2006). Los pasos que integran el algoritmo de cálculo del modelo son:

1. Se dan las condiciones iniciales de presión, temperatura y composición en el punto de inicio de la tubería (p_i, T_i, z_i) . Se supone una caída de presión inicial y un incremento de longitud inicial correspondiente a la caída de presión supuesta $(\Delta p^{sup}, \Delta L_i)$.

2. Con estos valores iniciales de presión y longitud, se calcula la presión y temperatura al final del segmento ($p_{i+1} = p_i \pm \Delta p^{Sup}$) donde (\pm) indica la dirección de los cálculos; T_2 se calcula utilizando la correlación de Romero y Juárez (1979) dada por:

$$T(z) = T_a + (T_1 - T_a) \exp(-Az) \quad (3.44)$$

Donde:

$$A = \frac{\pi D U}{12 W_f C_f} \quad (3.45)$$

En las ecuaciones (3.44) y (3.45), D es el diámetro de la tubería, U es el coeficiente global de transferencia de calor, T_a es la temperatura circundante, z es la longitud, W_f es la velocidad de flujo de masa y C_f es el calor específico del fluido. Estas ecuaciones son validas para pozos horizontales e inclinados. Para los cálculos de la distribución de temperatura en ductos de gas, los cambios de temperatura debido a la expansión del gas y los decrementos de presión (efecto Joule-Thompson) deben ser considerados. En este caso, la ecuación (3.44) es sustituida por la siguiente expresión:

$$T(z) = \left[T_1 - \left(\frac{\mathcal{G}}{A} \right) \frac{dp}{dz} \right] \exp(Az) \quad (3.46)$$

\mathcal{G} es el coeficiente de Joule-Thompson y dp/dz es el gradiente de presión. En tuberías verticales, de acuerdo al procedimiento de Romero y Juárez (1979), el perfil de temperatura axial puede determinarse utilizando la ecuación de Ramey (1962):

$$T(z) = T_{wf} - Ge \left\{ A \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{A}\right) \right] - z \right\} \quad (3.47)$$

Donde:

$$A = \frac{86400W_f C_f (K_e + DF_T)}{2\pi DK_e U} \quad (3.48)$$

F_T es una función dependiente del tiempo valida para $t < 400$ días:

$$\log F(t) = 0.31333 \log Y - 0.06(\log Y)^2 + 0.006666(\log Y)^3 \quad (3.49)$$

Con

$$Y = \frac{552t}{D^2} \quad \text{y} \quad F_T = 10^{\log f(t)} \quad (3.50)$$

Si $t \geq 400$ días, entonces $F_T = 1$.

Las ecuaciones (3.49) y (3.50) K_e y Ge son la conductividad geotérmica y el gradiente de fluido, T_{wf} es la temperatura de fondo y t es el tiempo transcurrido.

3. Con las presiones y temperaturas al inicio y final del intervalo, se determinan la presión y la temperatura media del intervalo.

$$P_m = \frac{P_i + P_{i+1}}{2} \quad \text{y} \quad T_m = \frac{T_i + T_{i+1}}{2} \quad (3.51)$$

4. Se calculan las propiedades PVT de la mezcla con P_m y T_m ($Rs, Bo, Z_f, \rho_L, \rho_g, \eta_L, \eta_g, \sigma_L, V_{sL}, V_{sg}$). Posteriormente, se determina la caída de presión total (Δp_T) en el segmento utilizando alguna correlación semi-empírica de flujo multifásico. Se calcula también el colgamiento del líquido (H_L), la densidad de la mezcla, y los patrones de flujo.

5. Se determina la temperatura en la pared (T_{wall}) mediante la ecuación:

$$T_{wall} = T_{fluid} - \frac{Q}{h_{in}A} \quad (3.52)$$

Donde T_{fluid} es la temperatura media en el centro, Q es el flujo de calor, A es la superficie interna, y h_{in} es el coeficiente de transferencia de calor.

6. El incremento en longitud es evaluado de acuerdo con $\Delta L_{i+1} = \Delta p^{Sup} / \Delta p_T$ para el segmento considerado. Se hace la siguiente comparación $|\Delta L_{i+1} - \Delta L_i| \leq \varepsilon$. Si se cumple la condición, el cálculo prosigue con el paso 7, de caso contrario, se hace $\Delta p^{Sup} = \Delta p_T$ y se regresa al paso 2.

7. El gradiente de temperatura radial dT/dr se calcula usando la expresión $dT/dr \approx \Delta T / \Delta r$, donde $\Delta T = T_{wall} - T_{fluid}$ y Δr es el espesor de la capa limite.

8. La temperatura en la pared y la presión media del segmento (T_{wall}, p_M) son usados para calcular el equilibrio de fase, el cual proporciona las propiedades y cantidades de las fases del fluido (liquido y gas) y fase sólida (hidratos). En el caso de la presencia de fracciones solidas el procedimiento continúa con el paso 9.

9. El flujo de masa de componentes de la fase sólida del seno del fluido hacía la capa de depósito en la pared de la tubería, se calcula con la expresión siguiente (Svendsen, 1993):

$$J_{MD} = \sum_{i=1}^N J_{MD}^i = -D \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_{xi}}{\partial r} = -D \rho_m \sum_{i=1}^N \left[-T \frac{\partial w_{si}}{\partial T} + (1 - w_{si}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.53)$$

Donde w_{si} es la fracción mol del componente i en la fase sólida. Debido a que el flujo de la mezcla se encuentra en contacto con la capa de depósito de hidratos, este flujo ejerce una fuerza de arrastre sobre las partículas que se

encuentran en la superficie del mismo, dichas fuerzas (esfuerzos de corte) se determinan a partir de la ecuación siguiente (Kern y Seaton, 1959):

$$J_{sr} = A_1 \tau_p M_S^T(t - dt, z) \exp(-B_1 / T) \quad (3.54)$$

Las cantidades A_1 y B_1 dependen de la composición del líquido, T es la temperatura promedio en el intervalo, $M_S^T(t - dt, z)$ es la masa depositada en un tiempo dado y τ_p es el esfuerzo de corte en la pared:

$$\tau_p = \frac{\Delta p}{L} \frac{r_w}{2} \quad (3.55)$$

Donde r_w es el radio efectivo de la tubería.

10. Se calcula la masa total depositada sobre la pared interna de la tubería en un determinado tiempo, en una posición z , para el componente i en la fase hidrato se calcula con:

$$\frac{\partial M_S^i(t - \Delta t, z)}{\partial z} = \frac{\partial M_S^i(t, z)}{\partial z} + 2\pi \int_t^{t+\Delta t} r_w(t, z) (J_{MD}^i - J_{SR}) dt \quad (3.56)$$

11. Se actualiza el radio efectivo de la tubería $r_w(t, z)$ y el espesor de la capa depositada $h(t, z)$:

$$r_w(t, z) = \left(r_o^2 - \frac{1}{\pi \rho} \frac{\partial M_S^T}{\partial z} \right)^{1/2} \quad (3.57)$$

Y

$$h(t, z) = r_o^2 - r_w^2 \quad (3.58)$$

12. Se calcula la masa del componente i en la fase hidrato a lo largo de la longitud de la tubería en el tiempo $t + \Delta t$ de acuerdo con la expresión:

$$M_S^i(t + \Delta t) = M_S^i(t) + \int_0^L \frac{\partial M_S^i(t + \Delta t, z)}{\partial z} dz \quad (3.59)$$

13. Se determina la cantidad de masa total de sólidos depositados en el tiempo $t + \Delta t$:

$$M_S^T(t + \Delta t) = \sum_{i=1}^N M_S^i(t + \Delta t) \quad (3.60)$$

14. Se calcula la cantidad de sólidos depositados por unidad de área en la pared interna de la tubería:

$$m_s(t + \Delta t) = \frac{M_S^T(t + \Delta t)}{2\pi_o L} \quad (3.61)$$

15. Una vez calculado las cantidades anteriores, se realiza un balance de masa para el segmento bajo estudio de la siguiente forma:

$$(\rho_m Q)_{i+1} = (\rho_m Q)_i - \frac{dM_S^T}{dt} \quad (3.62)$$

El primer término de la ecuación (3.60) es la masa del fluido entrando al segmento $i+1$ de la posición i . Del lado derecho de la igualdad, el primer término permanece para el flujo de masa existente en la posición i y el segundo término está expresado por:

$$\frac{dM_S^T}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{dM_S^T}{dt} = 2\pi \left\{ \int_0^L \left[r_w \left(\sum_{i=1}^N J_{MD} \Big|_{r=r_w} - J_{sr} \right) \right] dz \right\} \quad (3.63)$$

Si la ecuación (3.63) se cumple, entonces el procedimiento continúa con el paso 16, de otro modo $P_m^{New} = P_m \pm \delta P$, y se regresa a 3.

16. Se actualiza el diámetro interno de la tubería, la cual considera la capa depositada $D = 2r_w$.

17. Se continúa de la misma forma con el siguiente tramo de la tubería.

4

Aplicación del modelo de flujo.

4.1 Caso ideal

Con el propósito de validar el modelo matemático desarrollado en este trabajo, se propone analizar la predicción de la formación y depositación de hidratos en dos casos, uno ideal y otro real.

Para el caso ideal, se seleccionó una mezcla de gas (MG-A) de hidrocarburos muestreado en el año 2002 en una trampa de envío de gas, en la Región sur de México. Dicha muestra se obtuvo a las condiciones de 47.6 °C y 47 kg/cm². Esta presenta una humedad de 0.71 mg/L, la cual se midió *in situ* utilizando el método de punto de rocío ASTM D-1142. Se trata de una muestra de gas y condensado con un alto contenido de metano (72.8 %mol) y componentes reportados en su análisis composicional hasta C₁₅, como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición global extendida de la mezcla MG-A.

Componente	Peso Molecular	% Mol
CO ₂	44.01	3.852
H ₂ S	34.08	2.538
N ₂	28.01	2.607
C ₁	16.04	72.862
C ₂	30.07	7.655
C ₃	44.10	4851
i-C ₄	58.12	0.922
n-C ₄	58.12	1.735
i-C ₅	72.15	0.635
n-C ₅	72.15	0.679
C ₆	85.00	0.370
Metil-Ciclo-C ₅	84.16	0.313
Benceno	78.11	0.065
Ciclo-C ₅	82.15	0.076
C ₇	99.00	0.231
Metil-Ciclo-C ₆	98.19	0.176
Tolueno	92.14	0.079
C ₈	113.00	0.207
Etil-Benceno	106.17	0.029
M&P-Xileno	106.17	0.018
O-Xileno	106.17	0.007
C ₉	128.30	0.073
C ₁₀	134.00	0.022
C ₁₁	147.00	0.001
C ₁₂	161.00	0.000
C ₁₃	175.00	0.000
C ₁₄	190.00	0.000
C ₁₅₊	206.00	0.000

Las principales propiedades físicas, a las condiciones de muestreo (47.6 °C y 47 kg/cm²), de esta mezcla se dan en la tabla 4.2 mostrada a continuación. En la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de un cálculo flash a las condiciones de muestreo para algunas propiedades físicas relevantes.

Tabla 4.2 Principales propiedades físicas de la mezcla MG-A a condiciones de muestreo.

Propiedad	Valor
Peso Molecular, (g/mol)	23.493
Densidad, (g/cc)	0.0405
Gravedad específica	0.812
C ₂ líquido recuperable, (GPM)	1.959
C ₃ líquido recuperable, (GPM)	3.41
Poder calorífica bruto, (Kcal/m ³)	11079.987
Poder calorífico neto, (Kcal/m ³)	10066.125

Tabla 4.3 Valores del cálculo Flash a condiciones de muestreo para algunas propiedades físicas de la mezcla MG-A.

Propiedad	Total	Vapor	Líquido
Mole, (%)	100	98.1	1.9
Volumen, (cm ³ /mol)	491.21	498.69	106.33
Volumen, (%)	100	99.59	0.41
Densidad, (g/cm ³)	0.0478	0.0455	0.6006
Factor Z	0.8598	0.8729	0.1861
Peso Molecular	23.46	22.68	63.87
Entalpía, (J/mol)	456.3	784.7	-16452.4
Entropía, (J/mol.C)	-18.94	-18.57	-37.7
Capacidad Calorífica (C _p), (J/mol.C)	54.6	52.55	160
Capacidad Calorífica (C _v), (J/mol.C)	38.77	37.09	125.43
C _p /C _v	1.408	1.417	1.276
Coeficiente Joule-Thompson, (C/bar)	-	0.5257	-0.0189
Velocidad del sonido, (m/s)	-	358.2	658
Viscosidad, (cp)	-	0.0133	0.1754
Conductividad térmica, (mW/m C)	-	37.516	116.226
Tensión superficial, (mN/m)	-	7.94	7.94

En la tabla 4.4 y en la figura 4.1 se presentan los valores y el diagrama de fases de la mezcla MG-A. Dicha envolvente se calculo utilizando un software comercial.

Tabla 4.4 Valores del diagrama de fases de la mezcla MG-A

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
30.01	5	68.22	57.9	6.85	135.61
32.75	5.82	67.61	68.49	2.85	134.25
34.89	6.48	64.43	85.04	-1.15	132.45
38.85	7.98	57.86	102.95	-5.15	130.22
42.82	9.83	41.49	126.22	-7.62	128.63
46.79	12.1	26.85	135.24	-9.15	127.57
50.71	14.89	26.84	135.24	-13.15	124.5
54.51	18.33	22.85	136.33	-18.84	119.46
58.13	22.57	18.85	136.89	-22.09	116.24
62.09	28.97	16.43	136.98	-26.11	111.92
64.78	35.36	14.85	136.94	-32.08	104.88
67.18	44.93	10.85	136.51	-44.44	88.35
68.15	54.42	9.88	136.33	-	-

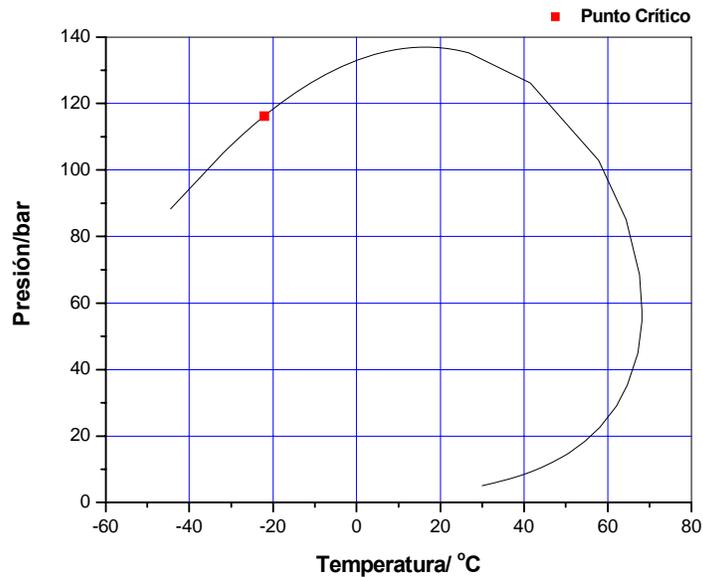


Figura 4.1 Envoltente de fases de la mezcla MG-A (punto crítico a -22.09 °C y 116.24 bar).

Por tratarse de un caso ideal, no se cuenta con mayor información del sistema, por lo que se ha decidido dar algunos valores importantes de las variables involucradas, tales como el gasto volumétrico del fluido, R_{ga} , presión y temperatura

inicial, así como las propiedades térmicas del fluido y de la tubería. Con la finalidad de analizar el comportamiento del modelo aquí planteado, en la tabla 4.5 se presentan los valores propuestos para el sistema. Además, se supondrá que la mezcla fluye por una tubería de 3 ½ pulgadas de diámetro interno con una longitud de 1000 m y una rugosidad de 1×10^{-4} pulgadas, completamente horizontal.

Tabla 4.5 Valores para el sistema bajo estudio de la mezcla MG-A.

Propiedad	Valor
Presión, (bar)	150
T salida (°C)	10
T entrada (°C)	70
Rga, (pc/bl)	400
°API	50
% Agua	10
Qg, (mmpcd)	3

Cabe mencionar que por tratarse de un caso ideal, algunos valores podrán ser modificados de tal forma que se pueda ajustar el modelo. Así también se realizarán análisis de sensibilidad sobre algunas variables relevantes con el fin de observar el comportamiento del modelo ante estos cambios. Los valores finales para este sistema se presentarán en el capítulo 5.

4.2 Caso real

Para el caso real, se selecciono el pozo 35 del campo Gaucho el cual ha presentado problemas recurrentes de formación y depositación de hidratos ocasionando producción diferida, es decir pérdidas de producción de hidrocarburos por cierre del pozo. La producción se restablece hasta que la línea de escurrimiento se descongela lo cual lleva de 24 a 48 horas (Activo de Producción Muspac, 2007)

El pozo se perforó direccional con una profundidad desarrollada de 2968 metros del 28 de Julio al 5 de Noviembre de 2003. El pozo se explota en el intervalo productor 2723-2747 metros. El estado mecánico del pozo se presenta en la tabla 4.6 y en la figura 4.2 se muestra el diagrama del mismo.

La línea de escurrimiento se conecta primero a un cabezal de recolección junto con los pozos Gaucho 3 y 23; la producción se envía del cabezal hacia las etapas de separación previas hasta llegar a la batería de Artesa, perteneciente al Activo Integral de producción Muspac.

Tabla 4.6 Estado mecánico pozo Gaucho # 35

Distribución de TR'S	
Diámetro (pg)	Profundidad (m)
13 3/8"	53
9 5/8"	750
7"	2415
5" (liner)	2214-2968
Aparejo de Producción fluyente	
Tp de 2 7/8"	
Camisa a 2184 m.	
Empacador a 2209 m.	
Prof. Interior a 2812 m.	
Intervalo productor: 2747-2723m	

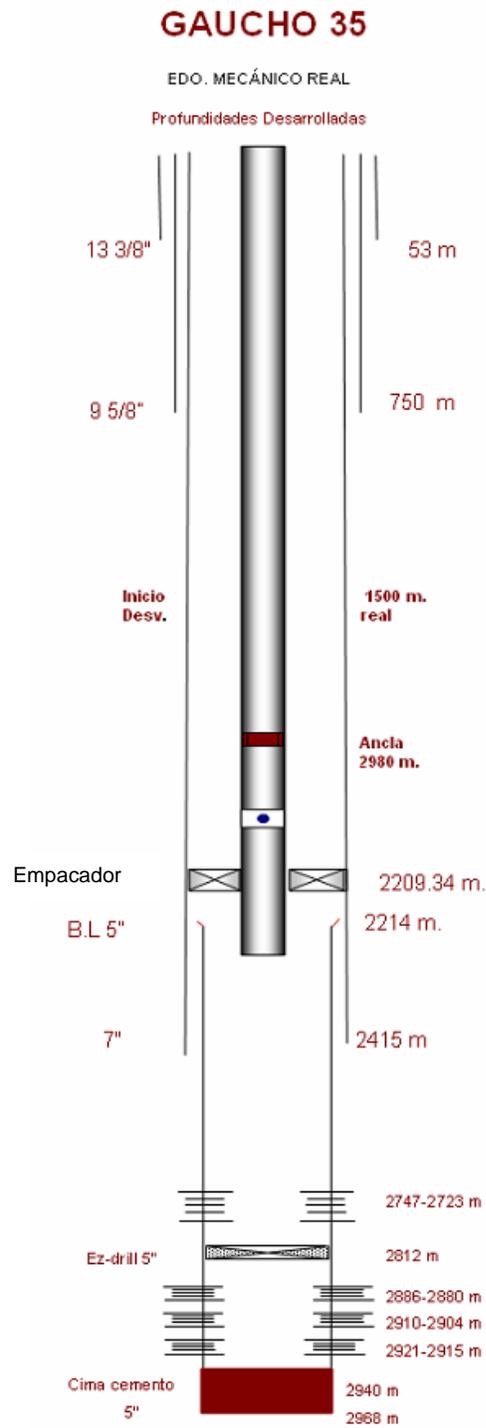


Figura 4.2. Estado Mecánico del pozo Gaucho 35.

La discretización de la trayectoria del pozo Gaucho #35, se realiza aplicando las ecuaciones de conversión de coordenadas $L\alpha\beta$ (L es la profundidad desarrollada en metros, α es el ángulo de desviación en grados y β es el ángulo azimutal) a coordenadas x,y :

$$\begin{aligned} D_i^{NS} &= D_{i-1}^{NS} + (L_i - L_{i-1})\text{sen}\alpha_i \cos \beta_i \\ D_i^{EO} &= D_{i-1}^{EO} + (L_i - L_{i-1})\text{sen}\alpha_i \text{sen}\beta_i \end{aligned} \quad (4.1)$$

↓

$$\begin{aligned} x_i &= \sqrt{(D_i^{NS})^2 + (D_i^{EO})^2} \\ y_i &= y_{i-1} + (L_i - L_{i-1})\cos \alpha_i \end{aligned} \quad (4.2)$$

El resultado de la aplicación de estas ecuaciones se muestra en la figura 4.3 y se resume en la tabla 4.7.

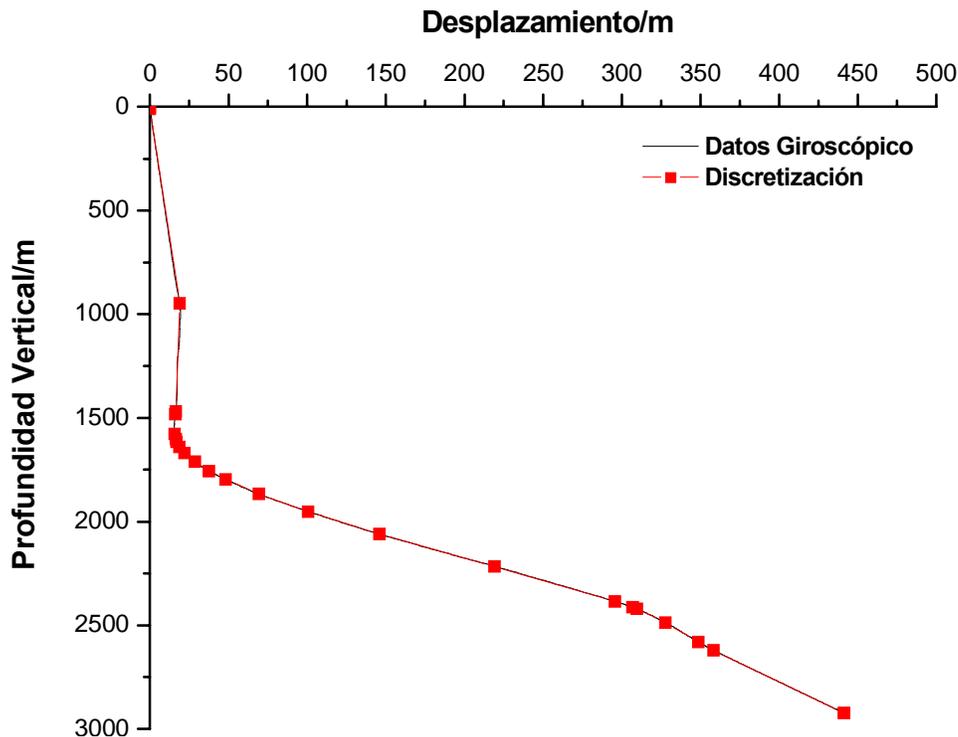


Figura. 4.3 Geometría del Pozo Gaucho # 35, incluyendo su desviación.

Tabla 4.7 Discretización de la geometría del pozo Gaucho # 35 (D_{TP} : diámetro interno de la TP; D_{TR} : diámetro interno de la TR; ΔL : longitud del tramo de tubería y Φ ; ángulo de desviación del pozo)

D_{TP}	D_{TR}	ΔL	Rugosidad	Φ
(Pg)	(Pg)	(Pie)	(Pg)	(Grados)
6.004	6.004	134.079	0.0001	76.35
6.004	6.004	307.199	0.0001	76.956
6.004	6.004	215.004	0.0001	73.992
6.004	6.004	24.815	0.0001	69.891
6.004	6.004	91.398	0.0001	66.452
6.004	6.004	555.962	0.0001	63.102
2.441	6.004	510.369	0.0001	61.938
2.441	6.004	357.194	0.0001	65.45
2.441	6.004	275.77	0.0001	68.035
2.441	6.004	231.673	0.0001	72.678
2.441	6.004	132.54	0.0001	74.762
2.441	6.004	146.697	0.0001	78.233
2.441	6.004	134.975	0.0001	80.96
2.441	6.004	97.002	0.0001	83.762
2.441	6.004	84.31	0.0001	85.891
2.441	6.004	45.521	0.0001	87.593
2.441	6.004	78.233	0.0001	88.522
2.441	6.004	314.187	0.0001	89.392
2.441	6.004	45.908	0.0001	88.925
2.441	6.004	1705.795	0.0001	89.558
2.441	6.004	3079.623	0.0001	88.851
2.992	6.004	32.807	0.0001	89.72

La longitud de la línea de escurrimiento del Gaucho 35 hasta el cabezal de recolección es de 100 metros con un diámetro de 6 pulgadas. El pozo, hasta el mes de Abril del 2007 presenta una producción reportada la cual se muestra en la tabla 4.8. La presión de fondo cerrado y fluyendo medidos a la profundidad media de los disparos es de 214 y 96.01 Kg/cm² respectivamente.

Tabla 4.8 Producción promedio mensual pozo Gaucho 35, Abril 2007

Aceite	Gas	Agua	Rga	Ptp	Est.
(bl/dia)	(mmpcd)	(%)	(pc/bl)	(Kg/cm²)	(pgs)
277	2.29	1	8357	42.61	1/2

4.2.1 Gradientes de presión y temperatura

Antes de realizar cualquier simulación de flujo, es necesario ajustar los gradientes dinámicos de presión y temperatura. El ajuste de estos gradientes tiene el propósito de reproducir las condiciones de flujo a la presión y temperatura dentro de las tuberías de producción y de escurrimiento. Para esto, se aplican correlaciones semi-empíricas de flujo multifásico utilizadas en este modelo. Los gradientes dinámicos de presión y temperatura medidos en el campo se muestran en la tabla 4.9 y 4.10, además se presentan en forma grafica en las figuras 4.4 y 4.5

Tabla 4.9 Gradiente de presión pozo Gaucho 35, Abril 2007.

Profundidad	Presión	Gradiente
(m)	(kg/cm²)	(kg/cm²/m)
0	46.83	0.0000
500	54.29	0.0149
1000	62.70	0.0168
1500	71.48	0.0176
2000	81.02	0.0191
2500	90.95	0.0199
2700	95.26	0.0215
2735	96.01	0.0215

Tabla 4.10 Gradiente de temperatura pozo Gaucho 35, Abril 2007

Profundidad	Temperatura	Gradiente
(m)	(°C)	(°C/m)
0	34.09	0.0000
500	39.80	0.0114
1000	47.06	0.0145
1500	55.59	0.0171
2000	61.43	0.0117
2500	65.13	0.0074
2700	65.93	0.0040
2735	66.07	0.0040

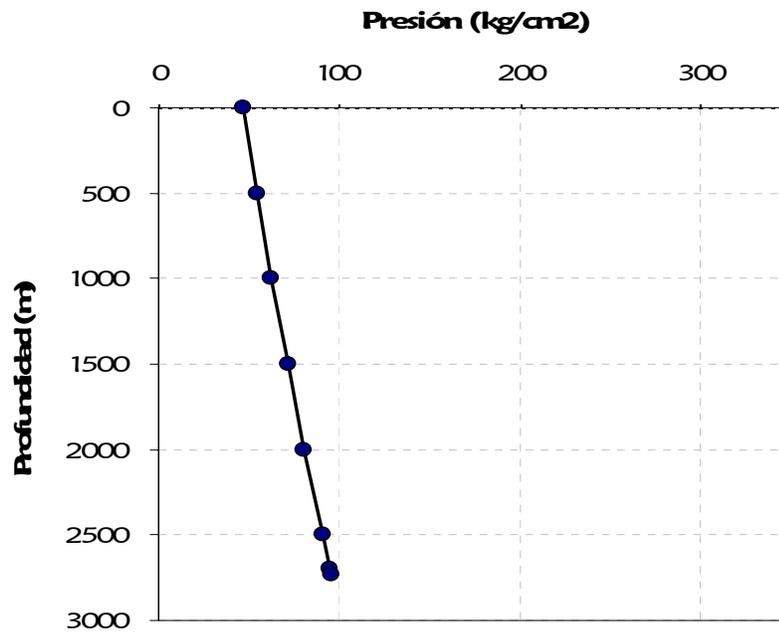


Figura 4.4 Gradiente de presión pozo Gaucho 35, Abril 2007

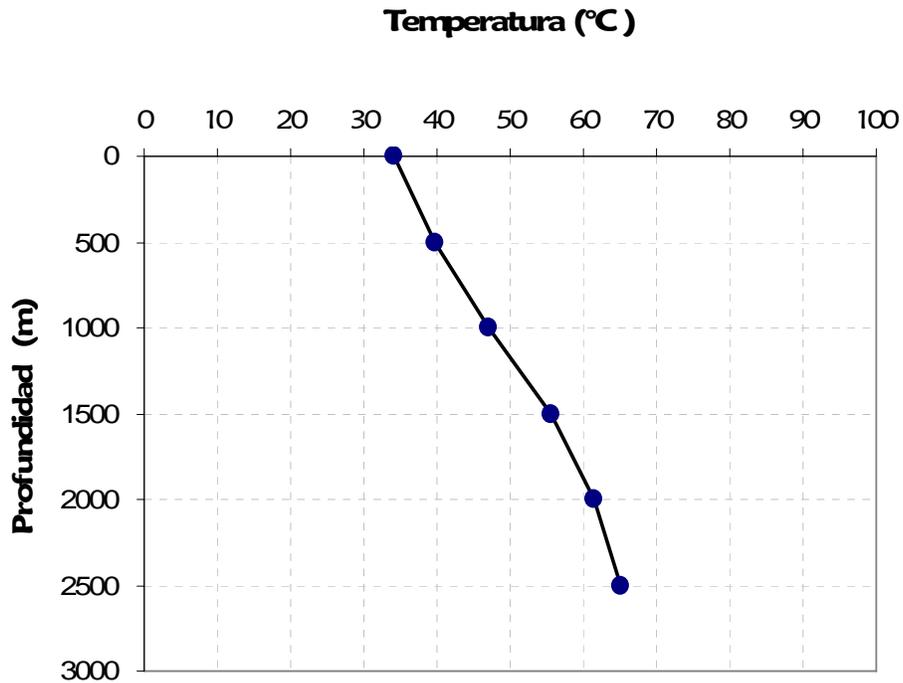


Figura 4.5 Gradiente de temperatura pozo Gaucho 35, Abril 2007.

4.2.2 Análisis PVT

Las muestras de aceite y gas obtenidas del separador fueron recombinadas a una relación gas-aceite (R_{ga}) de $2700 \text{ m}^3/\text{m}^3$ y a una temperatura de yacimiento de $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Luego de la recombinación, la densidad del aceite se midió obteniendo un valor de 0.4271 g/cc . En la prueba de separación flash (separación instantánea) de una etapa, se encontró que la R_{ga} es $2615.69 \text{ m}^3/\text{m}^3$, y el fluido de yacimiento mostró una presión de saturación de 217.04 Kg/cm^2 (3087.0 psia). El aceite residual de la separación flash de una sola etapa presenta una densidad de 0.7856 g/cc ($48.46 \text{ }^\circ\text{API}$) a 15°C .

4. Aplicación del modelo de flujo

Las viscosidades de los gases liberados de la prueba de agotamiento a volumen constante varían desde 0.04769 cp a 190.74 Kg/cm² hasta 0.01444 cp a 1 Kg/cm². El aceite residual de esta prueba tuvo una densidad de 0.7886 g/cc (47.57 °API). La viscosidad del aceite de yacimiento a la presión de rocío de 217.04 Kg/cm² y a temperatura de yacimiento de 70°C fue 0.058 cp, y 0.640 cp a 1 Kg/cm² absoluta.

La densidad del aceite del yacimiento a 70 °C esta dentro del rango de 0.4271 g/cc (para una presión de punto de rocío de 217.04 Kg/cm² absoluta), hasta 0.6058 g/cc (para una presión de 1 Kg/cm² absoluta). En la tabla 4.11 se resumen los datos PVT del pozo Gaucho 35.

Tabla 4.11 Datos de PVT pozo Gaucho 35

Propiedad	Valor
Campo	Gaucho
Pozo	Gaucho-35
Intervalo productor	2747-2723m
Formación productora	K-SUPERIOR
Tipo de muestreo	Superficial
Fecha de muestreo	Abril-9, 2005
Profundidad de muestreo	Superficial(Separador)
Presión a la profundidad de muestreo	28.34kg/cm ² (separador)
Temperatura a la profundidad de muestreo	13.24°C (Separador)
Presión estática	290kg/cm ²
Temperatura de yacimiento	70° (158°F)
Fecha de análisis	Julio 23-Octubre 09, 20005
Tipo de análisis	Análisis composicional PVT
Presión de saturación @T.Y.	217.04kg/cm ² (3087psi)

Continuación	
Compresibilidad promedio @ T.Y.	$1.383 \times 10^{-3} (1 / \text{kg/cm}^2)$
Expansión térmica de la muestra original	$2.5059 \times 10^{-3} 1/^{\circ}\text{C}$
Densidad del aceite @P.R.	0.4271g/cm ³
viscosidad del aceite a PR	0.0580 mPa.s
Factor volumétrico del gas l A.V.C	$3.82 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$
Densidad del gas l. A.V. C	0.3796 g/cm ³
Factor de desviación l A.V.C	0.635
Densidad relativa del gas l. A.V. C	1.269(aire=1)
Contenido co2 en el gas l. A.V. C	58.77% (mol %)
Contenido h2s en el gas l. A.V. C	0.73% (mol %)
Etano + liquido en el gas l. A.V. C	$0.5135 \text{ M}^3 / 10^3 \text{ m}^3$
Propano y mas pesados en el gas l. A.V. C	$0.3099 \text{ M}^3 / 10^3 \text{ m}^3$
Poder calorífico bruto del gas l. A.V. C	23.54 MJ/m ³ (631.83 BTU/p ³)
Densidad del aceite residual	47.77 °API
Expansión térmica del aceite residual luego de l.A.V. C	$2.590 \times 10^{-3} 1/^{\circ}\text{C}$
Gas en solución de la separación de una etapa	$2615.69 \text{ m}^3 / \text{m}^3$
Factor volumétrico de formación inicial	9.1519

4.2.3 Envoltente de fase

En La tabla 4.12 se muestran los datos de presión y temperatura de la envoltente de fase del fluido para el pozo Gaucho 35, además se presenta en la figura 4.6 la correspondiente envoltente de fases del sistema.

Tabla 4.12 Datos de presión y temperatura para construir envolvente pozo Gaucho 35. (Intervalo productor 2747-2723 m)

Temp	Presión										
C	kg/cm2										
153.673	1.46401	235.722	40.5883	232.147	111.055	192.69	183.366	110.549	222.01	29.7823	154.095
164.645	2.30736	238.295	49.3409	229.761	118.03	184.755	192.198	100.846	219.301	24.8629	147.586
173.148	3.23702	239.532	57.1608	227.678	123.549	178.612	198.193	93.102	216.031	17.4101	138.334
179.655	4.16612	239.966	63.8615	224.313	131.645	169.118	206.109	86.8977	212.698	10.6943	131.778
189.566	6.06687	240.001	66.581	221.615	137.566	161.792	211.152	76.5155	205.694	8.10567	130.188
197.054	8.02554	239.832	72.3899	217.32	146.184	150.489	217.184	67.0225	197.736	-	-
208.197	12.1704	238.89	82.1216	213.92	152.43	141.762	220.422	57.1052	187.875	-	-
216.289	16.5924	237.534	90.3197	208.564	161.424	135.066	222.078	48.8206	178.506	-	-
227.425	26.3397	236.083	97.0308	204.363	167.857	124.746	223.226	41.5944	169.605	-	-
231.079	31.3106	234.714	102.406	197.8	176.973	116.742	222.94	36.6598	163.222	-	-

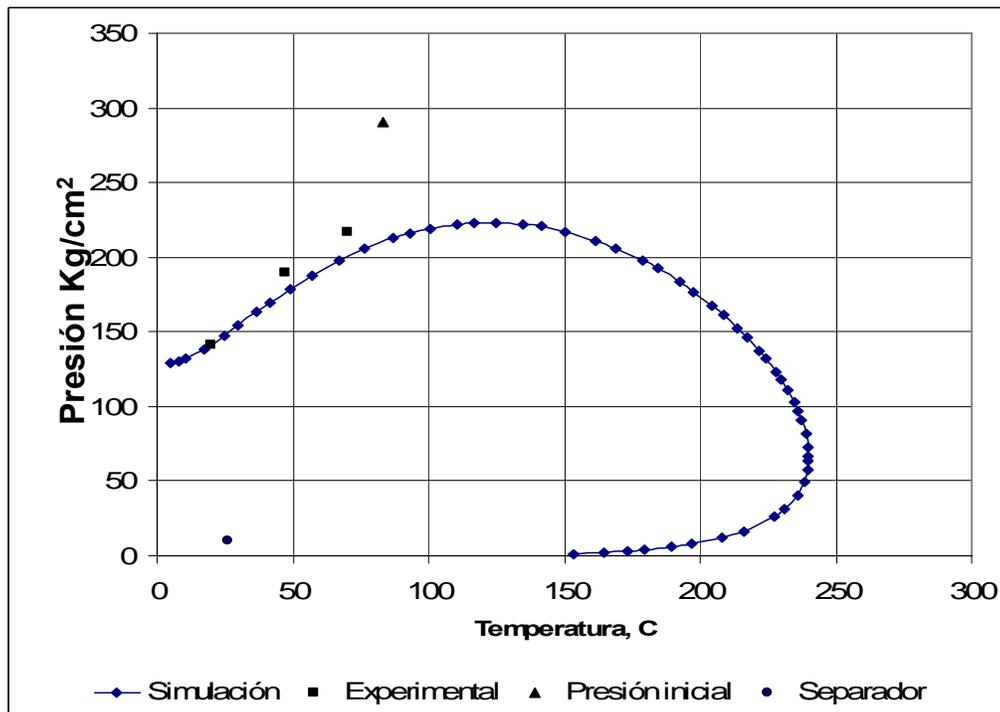


Figura 4.6 Envolvente de fase para la muestra del pozo Gaucho 35

4.2.4 Composición del fluido

Al fluido del yacimiento se le realizó un estudio composicional C_{30+} por la técnica de cromatografía/separación flash. La muestra de gas de la prueba de separación flash se obtuvo para realizar el análisis cromatográfico. La composición de la muestra de fluido de la separación flash, se analizó hasta la fracción residual de C_{30+} . En La tabla 4.13 se presenta la composición del fluido utilizado para simular el pozo.

Tabla 4. 13 Composición de Fluido del Yacimiento pozo Gaucho 35.
(Intervalo productor 2747-2723 m)

Componente	Composición	PM	Tc	Pc	Vc	Omega	Tf	dHf
	%mol	g/gmol	°K	bar	cm ³ /g-mol		°K	cal/mol
CO2	0.5590000	44.010	304.190	73.816	94.006	0.231	90.700	225.000
N2	0.0006000	28.013	126.250	33.944	90.115	0.045	90.700	225.000
H2S	0.0048000	34.079	373.550	90.078	97.686	0.100	90.700	225.000
C1	0.2439000	16.043	190.550	46.001	98.983	0.010	90.700	225.000
C2	0.0540000	30.070	305.450	48.839	147.984	0.099	90.000	698.600
C3	0.0269000	44.097	369.820	42.496	203.014	0.153	86.000	861.300
i-C4	0.0175000	58.124	408.130	36.477	262.986	0.177	138.000	905.000
n-C4	0.0062000	58.124	425.150	37.997	254.994	0.201	138.000	905.000
i-C5	0.0112000	72.151	460.390	33.812	305.993	0.229	97.000	996.000
n-C5	0.0088000	72.151	469.650	33.691	303.995	0.251	97.000	996.000
C6	0.0161000	86.178	507.350	29.689	369.995	0.294	97.000	996.000
C7	0.0118500	96.000	540.300	27.400	387.053	0.349	182.550	193.107
C8	0.0090830	107.000	568.800	24.900	430.753	0.398	216.350	281.599
C9	0.0069770	121.000	594.594	22.798	480.695	0.445	219.650	210.973
C10	0.0053590	134.000	617.000	21.200	536.881	0.489	243.450	392.400
C11	0.0041170	147.000	638.000	19.700	586.823	0.535	247.550	297.841
C12	0.0031620	161.000	658.206	18.200	636.765	0.575	263.550	498.830

4. Aplicación del modelo de flujo

Continuación								
C13	0.0024200	175.000	676.000	17.200	680.465	0.619	267.000	511.823
C14	0.0018660	190.000	693.000	14.400	730.407	0.581	279.000	538.000
C15	0.0014330	206.000	707.000	15.200	780.350	0.706	283.000	552.188
C16	0.0011010	222.000	722.000	14.100	830.292	0.742	293.000	578.389
C17	0.0008460	237.000	733.000	13.000	873.992	0.770	296.000	588.660
C18	0.0006500	251.000	748.000	12.000	911.448	0.790	302.000	608.197
C19	0.0004990	263.000	756.000	11.101	948.905	0.827	305.250	624.749
C20	0.0003830	275.000	766.611	11.101	992.605	0.907	309.950	630.386
C21	0.0002900	291.000	776.594	10.376	1030.061	0.931	313.650	650.425
C22	0.0002260	305.000	785.300	10.001	1067.518	0.969	317.550	667.550
C23	0.0001740	318.000	793.900	9.636	1104.975	1.007	320.750	569.337
C24	0.0001330	331.000	802.000	9.291	1142.432	1.044	324.050	748.519
C25	0.0001020	345.000	809.706	8.947	1179.889	1.082	326.850	787.356
C26	0.0000700	359.000	816.900	8.632	1217.345	1.119	330.000	805.794
C27	0.0000600	374.000	823.706	8.319	1254.802	1.156	332.150	823.923
C28	0.0000460	388.000	830.206	8.026	1292.259	1.193	334.550	881.532
C29	0.0000360	402.000	836.300	7.741	1329.716	1.230	337.000	922.877
C30+	0.0001170	867.000	842.094	7.457	1354.687	1.267	339.000	967.039

5

Resultados y discusión

5.1 Caso ideal

En este capítulo se examina la formación y depositación de hidratos en las tuberías. Primero se mostrarán y analizarán los resultados obtenidos para el caso ideal (mezcla de hidrocarburos real y sistema de producción ideal). Posteriormente, se hará lo mismo para el caso real.

Aplicando el modelo de equilibrio propuesto en este trabajo, en la figura 5.1 se presenta la envolvente de formación de hidratos (EFH) para el caso ideal propuesto para su estudio. El rango de estudio se fijo entre -15 hasta 60 °C de temperatura y de 1 hasta los 4000 kg/cm² de presión. De acuerdo a los resultados obtenidos del cálculo de equilibrio, se concluye que la estructura principal de hidratos que se forman en la mezcla, es de tipo II.

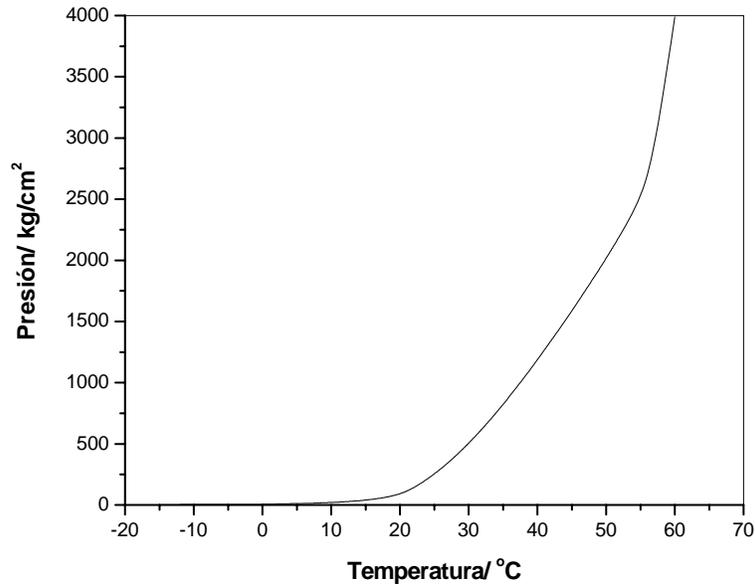


Figura 5.1, Envolvente de Formación de Hidratos para el caso ideal.

El paso siguiente consistió en determinar los perfiles de presión-temperatura-profundidad (P-T-z) para este caso. Dichos perfiles se muestran en las figuras 5.2 (presión-profundidad) y 5.3 (temperatura-profundidad); la correlación seleccionada para esta predicción fue de la Mukherjee-Brill.

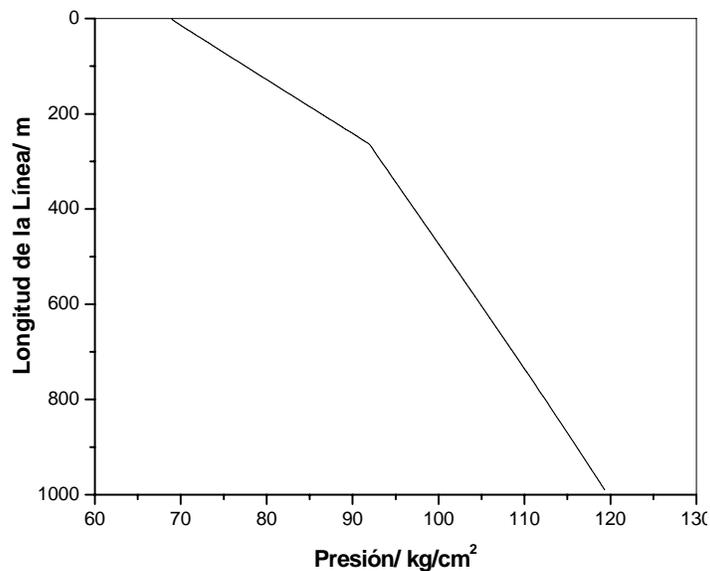


Figura 5.2 Perfil presión-profundidad para el caso ideal.

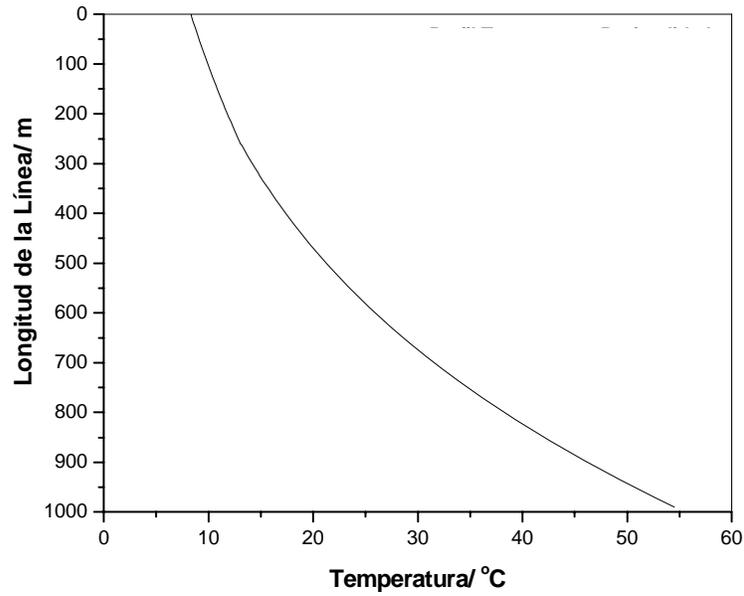


Figura 5.3 Perfil temperatura-profundidad para el caso ideal.

Se observa que el modelo predice que la mezcla se encuentra en fase líquida hasta una longitud de aproximadamente 260 m y posteriormente cambia el régimen a flujo burbuja, tal y como se muestra en la figura 5.4

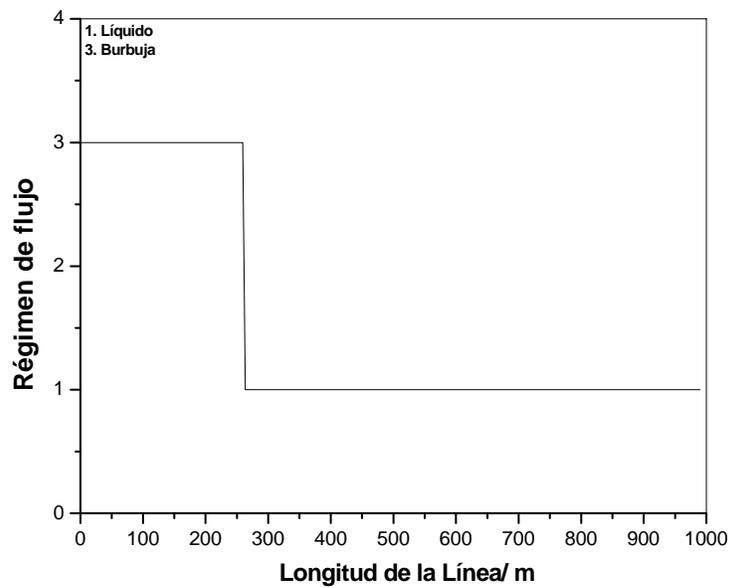


Figura 5.4 Régimen de flujo presente en la tubería. Caso ideal.

En las gráficas siguientes, se presenta el resultado para algunas variables importantes del sistema predichas por el modelo. En la figura 5.5 se presenta el resultado obtenido para el comportamiento de la viscosidad bajo condiciones de flujo a lo largo de la tubería.

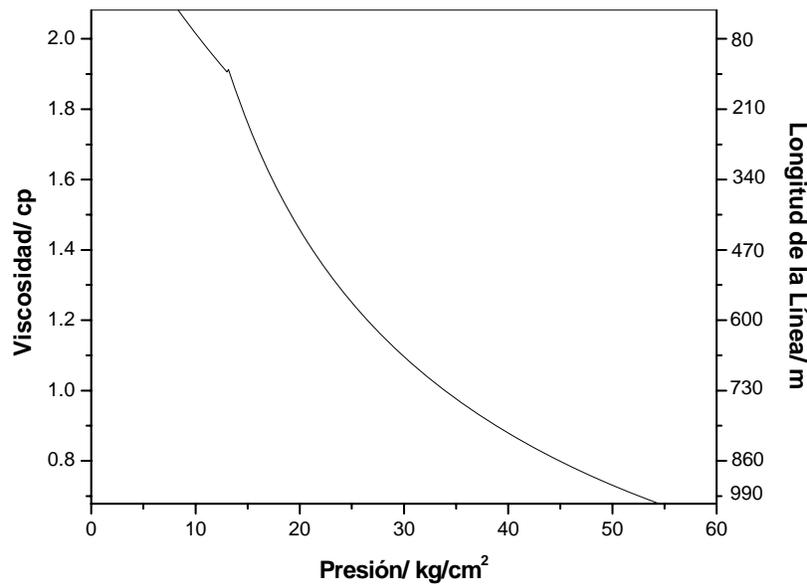


Figura 5.5 Predicción de la viscosidad de la mezcla como función de la presión y la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.

En la gráfica 5.6 se presenta el resultado obtenido para el comportamiento de la densidad de la mezcla bajo condiciones de flujo a lo largo de la tubería, como función de la presión del fluido dentro de la tubería. En la figura 5.7 se presenta el comportamiento del colgamiento del líquido a lo largo de la tubería.

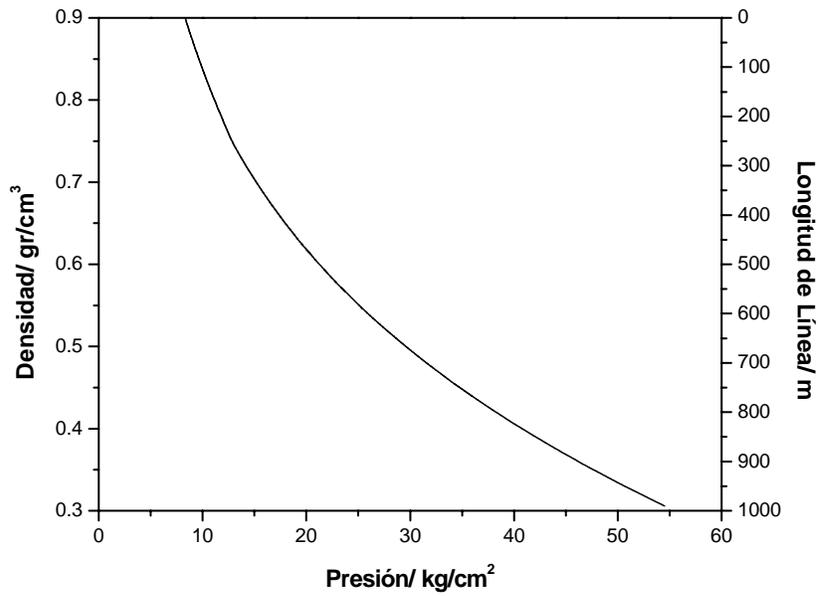


Figura 5.6 Predicción de la densidad de la mezcla como función de la presión y la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.

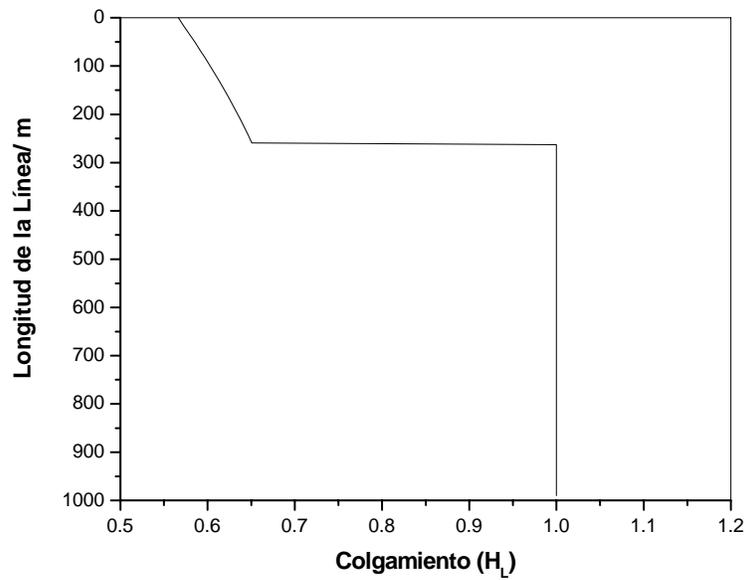


Figura 5.7 Predicción del colgamiento de la mezcla como función de la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.

Con el fin de asegurar que el sistema seleccionado podría proporcionar los resultados esperados para probar el modelo, se estudió la zona probable de formación y depositación de hidratos a lo largo de la tubería propuesta. En la figura 5.8 se presenta el resultado de este estudio, mostrándose la sobreposición del perfil dinámico de presión contra profundidad (P-z) con la envolvente de formación de hidratos. Se puede observar que para una longitud de aproximadamente 450 m en adelante, el perfil dinámico entra completamente a la zona de formación de hidratos. Esto significa que muy probablemente si se podrá detectar algún depósito de hidratos dentro de la tubería. Dicha suposición se probará más adelante con el modelo.

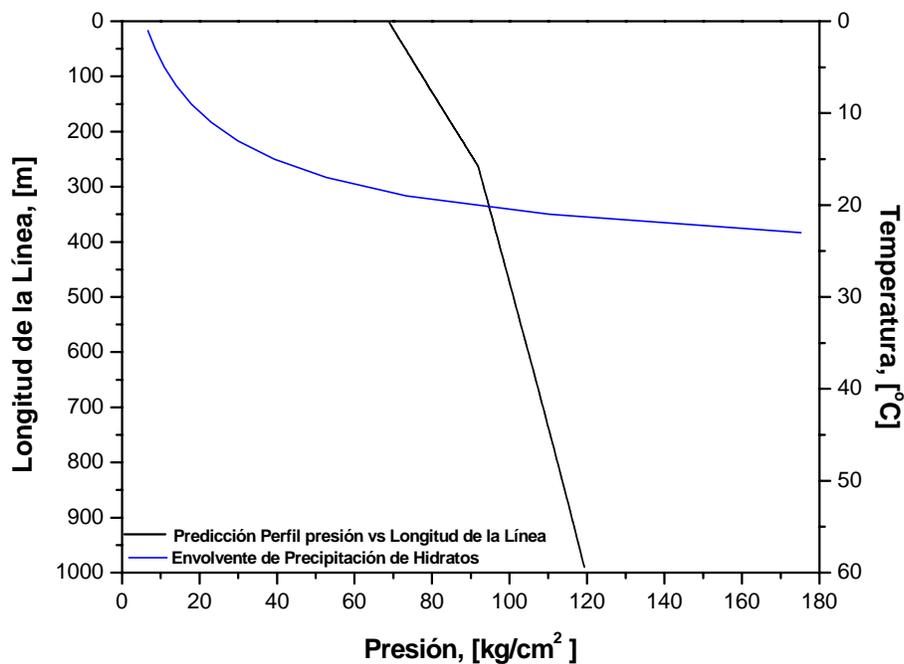


Figura 5.8, Superposición del gradiente dinámico z-P y la EFH.

En la figura 5.9 se presenta el resultado del cálculo del perfil de depósito de hidratos a lo largo de la tubería como función del tiempo (100 días de simulación) para el caso ideal. De acuerdo a esta, se puede observar que el modelo predice una

capa que se forma en la zona más fría de la tubería. Es decir, al observar las figuras 5.3 y 5.8, esta zona corresponde a la zona donde la temperatura, para una longitud de aproximadamente 350 m en adelante, cae por debajo de los 20 °C y de acuerdo a la figura 5.8 se encuentra dentro de la zona de depósito, por lo que en la figura 5.9 se observa un perfil que crece hacia la longitud cero de forma suave y continua. Se realiza un análisis de sensibilidad aumentando el corte de agua presente en la mezcla observándose un aumento de aproximadamente 47% del valor inicial (corte de agua de 1%). De acuerdo a esta situación, el modelo predice un incremento importante en el grosor de la capa de depósito para incrementos pequeños de agua presente en la mezcla. También se puede notar que el punto de aparición de la capa de depósito se mueve ligeramente como función de la cantidad de agua: es decir a mayor cantidad de agua, el punto de aparición de la capa de depósito se recorre hacia longitudes donde aumenta la temperatura.

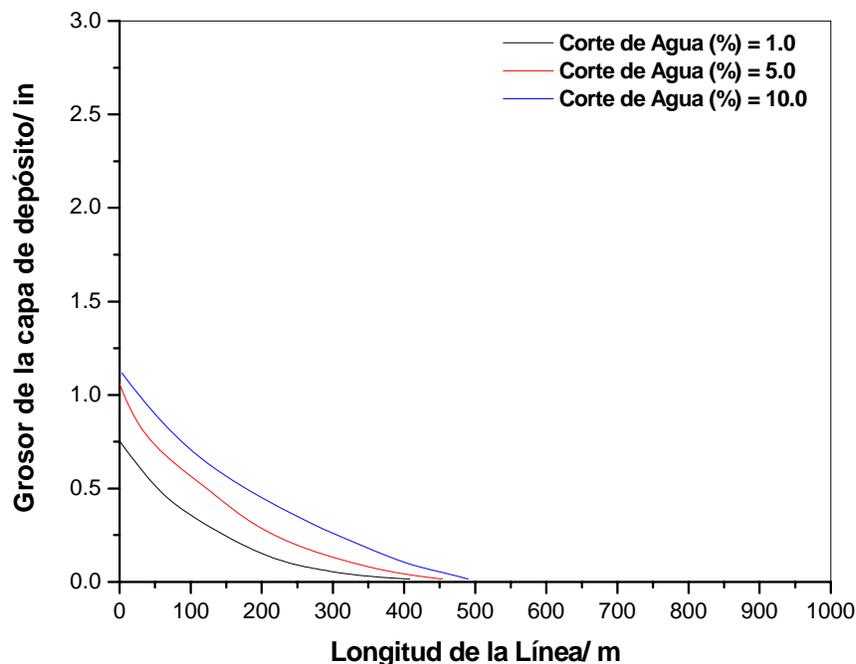


Figura 5.9 Grosor de la capa de depósito en la tubería de escurrimiento, para cortes de agua de 1 %, 5% y 10 %. Caso ideal.

En la figura 5.10 se presenta el comportamiento de la cinética de crecimiento de la capa de depósito como función del tiempo (después de 100 días de simulación), para una posición fija de 120 m de la zona de baja temperatura. El modelo predice un crecimiento de la capa de depósito en forma exponencial, lo cual coincide con el comportamiento observado en el caso real.

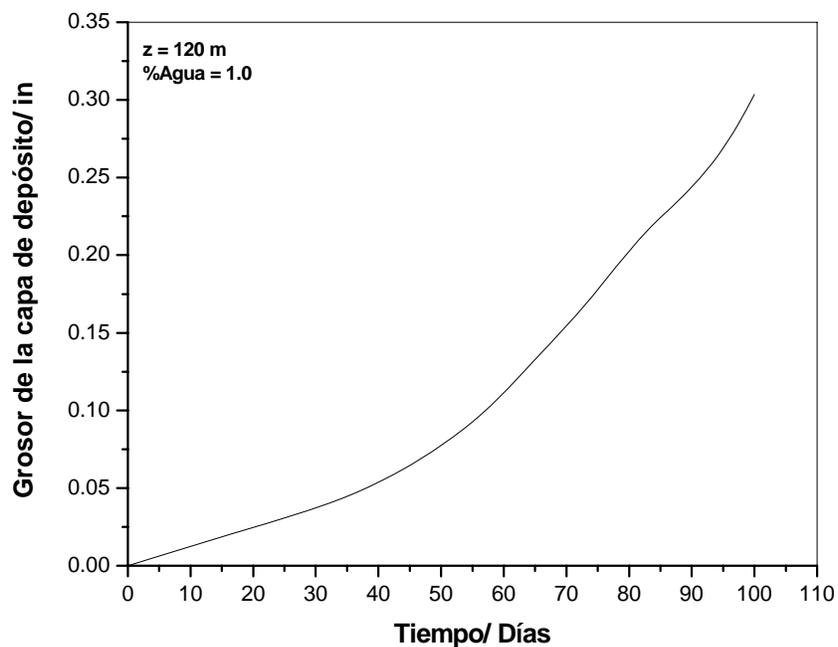


Figura 5.10 Velocidad de crecimiento del grosor de la capa de depósito de hidratos, $z = 120$ metros, $F_w = 1\%$ y 100 días de simulación. Caso ideal.

5.2 Caso real

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos con el modelo de flujo aplicado al pozo Gaucho 35 (Caso real). El pozo inicia su producción con problemas constantes de formación y depositación de hidratos en la línea de descarga, los cuales con el tiempo llegan a obstruir parcial o totalmente el

flujo de hidrocarburos ocasionando producción diferida. El taponamiento de la línea de escurrimiento da como resultado la afectación a programas operativos y metas de producción establecidas (Activo de Producción Muspac, 2007)

Aplicando el modelo de equilibrio propuesto en este trabajo, en la figura 5.11 se presenta la envolvente de formación de hidratos (EFH) para el caso real propuesto para su estudio. El rango de estudio se fijó entre -15 hasta 60 °C de temperatura y de 1 hasta los 4500 kg/cm² de presión. De acuerdo a los resultados obtenidos del cálculo de equilibrio, se concluye que la estructura principal de hidratos que se forman en la mezcla es de tipo II.

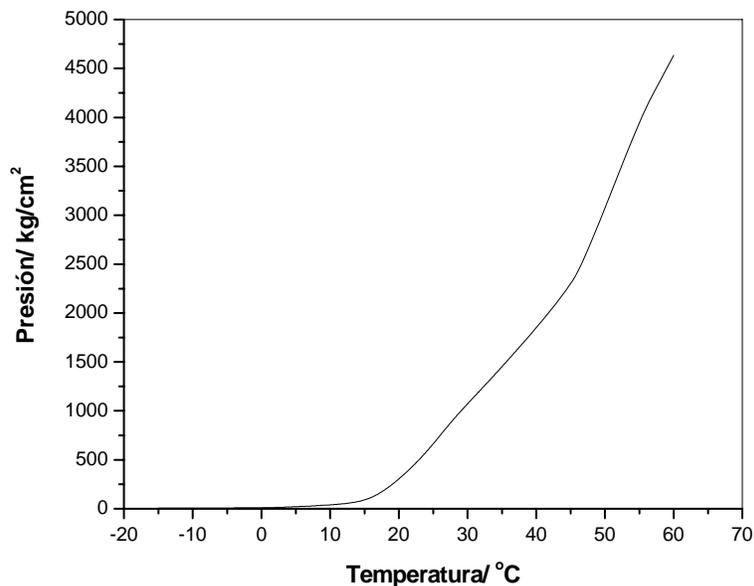


Figura 5.11 Envolvente de Formación de Hidratos para el pozo Gaucho 35.

Para predecir la formación y depositación de los hidratos del pozo Gaucho 35, se utilizó el modelo de flujo, el cual se encuentra programado y acoplado al simulador PIPESOLID[®]. Antes de realizar las predicciones correspondientes de la cinética de formación de hidratos, así como la simulación del fluido en la tubería, es

necesario realizar el ajuste de los gradientes dinámicos de presión y de temperatura del pozo a las condiciones actuales de producción.

En el simulador PIPESOLID® el ajuste de los gradientes se realizó con correlaciones empíricas de flujo multifásico vertical y horizontal, las cuales se han programado para dicho propósito. En el caso particular del pozo bajo estudio, se utilizó la correlación de Hagerdon y Brown original

Para propósito de comparación y poder corroborar de alguna forma el buen desempeño y funcionamiento del modelo de flujo acoplado al simulador PIPESOLID®, el ajuste de los gradientes se realizó también en forma paralela con un simulador comercial (Pipesim®). En las figura 5.12, se muestran los resultados obtenidos con el simulador comercial para la elaboración del análisis nodal.

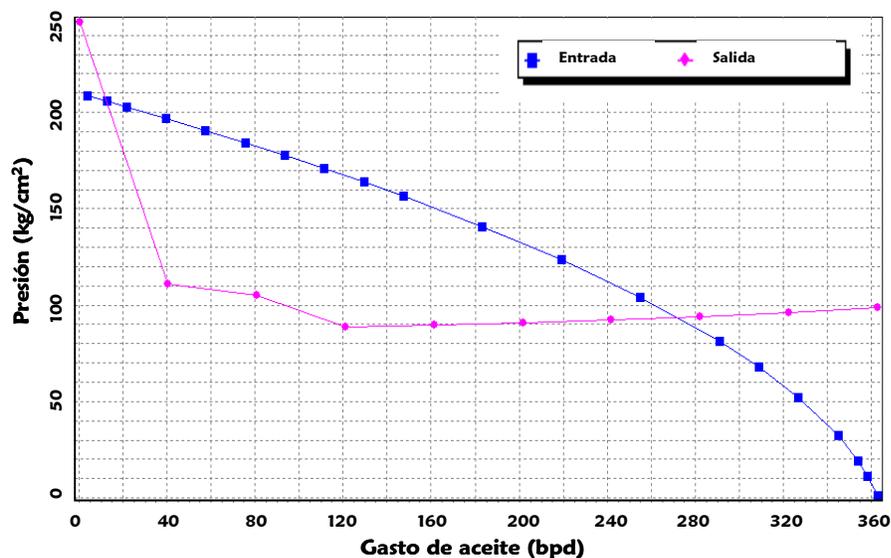


Figura 5.12 Análisis nodal pozo Gaucho 35

En la figura 5.13 se muestra los gradientes dinámicos medidos en el campo y los calculados mediante la correlación utilizada por el simulador comercial para el ajuste. Se observa que la correlación que mejor se ajusta es la de Hagerdon y Brown en su forma original. Estos valores de presión se utilizan para definir las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio en cada punto de la tubería de producción y escurrimiento.

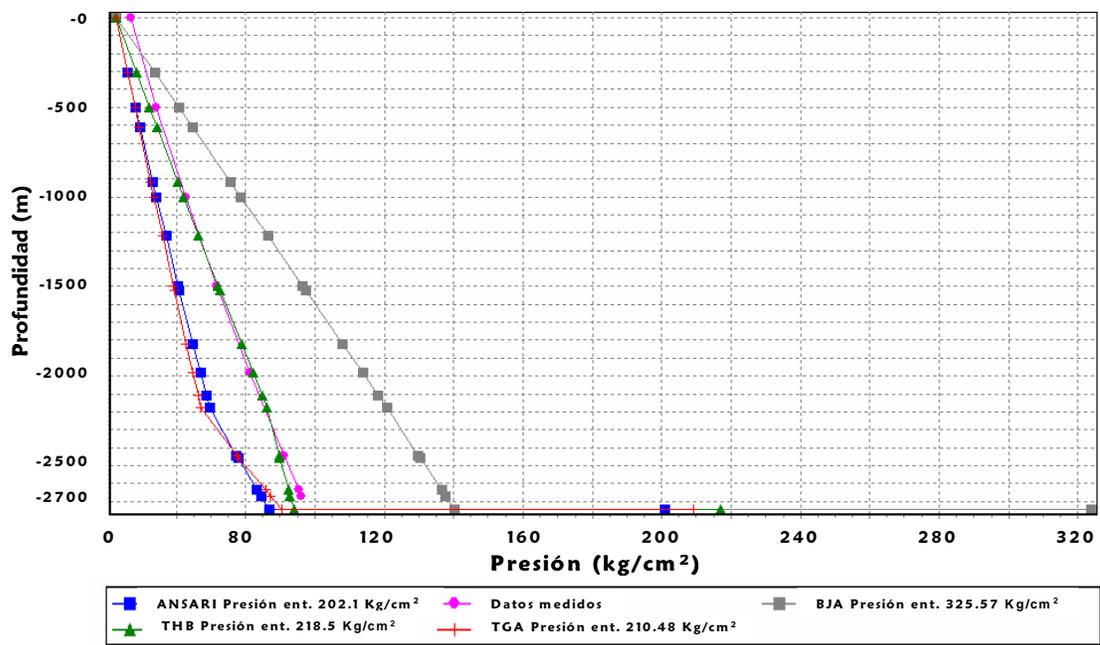


Figura 5.13 Perfil de presión medido y calculado utilizando diferentes correlaciones empíricas, pozo Gaucho 35

La figura 5.14 muestra los perfiles de presión calculados en el campo y los obtenidos por el simulador PIPESOLID®. Al igual que en el simulador comercial, se puede observar que la correlación que proporciona el mejor ajuste es la de Hagerdon y Brown original.

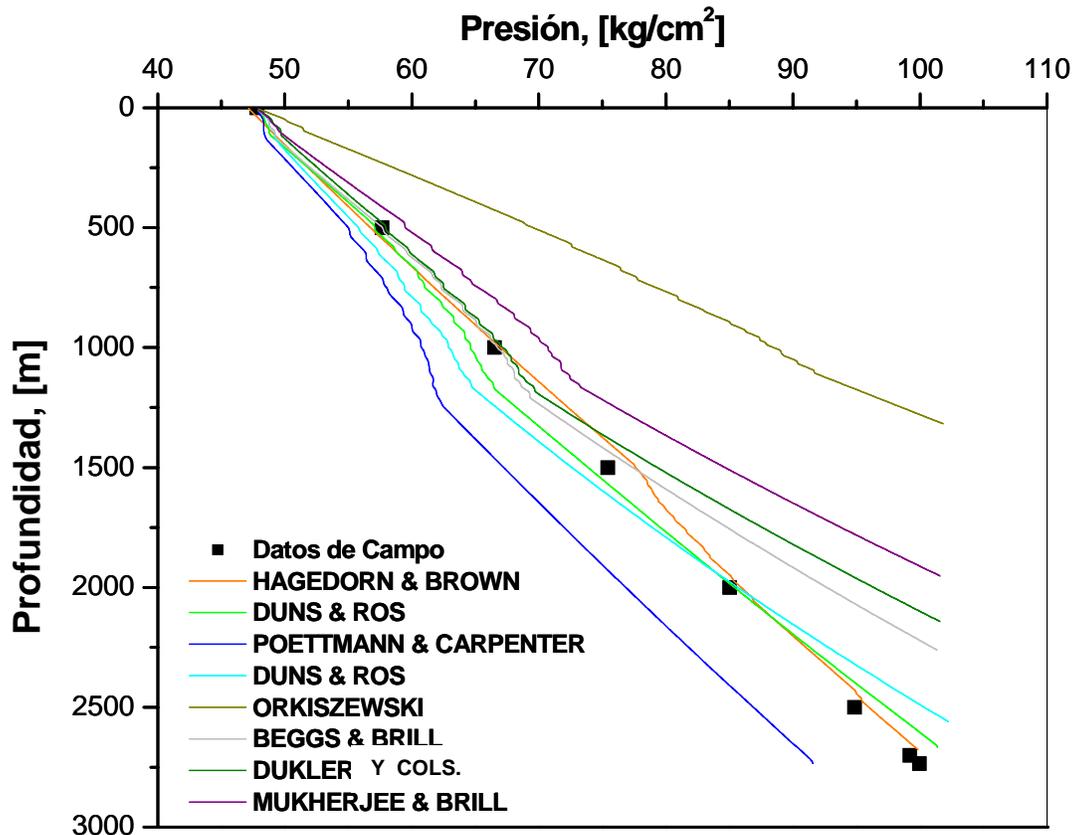


Figura 5.14 Perfil de presión medido y calculado utilizando diferentes correlaciones empíricas, pozo Gaucho 35.

En la figura 5.15 se presenta el ajuste del perfil de presión medido y calculado por PIPESOLID® para el pozo Gaucho 35. De acuerdo con los resultados de la simulación, la mejor correlación empírica que logro ajustar el comportamiento real fue la de Hagerdon y Brown en su forma original: se observa una variación pequeña de presión a la profundidad de 1500 metros, sin embargo el ajuste estima una muy buena precisión, con una desviación de aproximadamente 5% con respecto a los datos de presión obtenidos en el pozo.

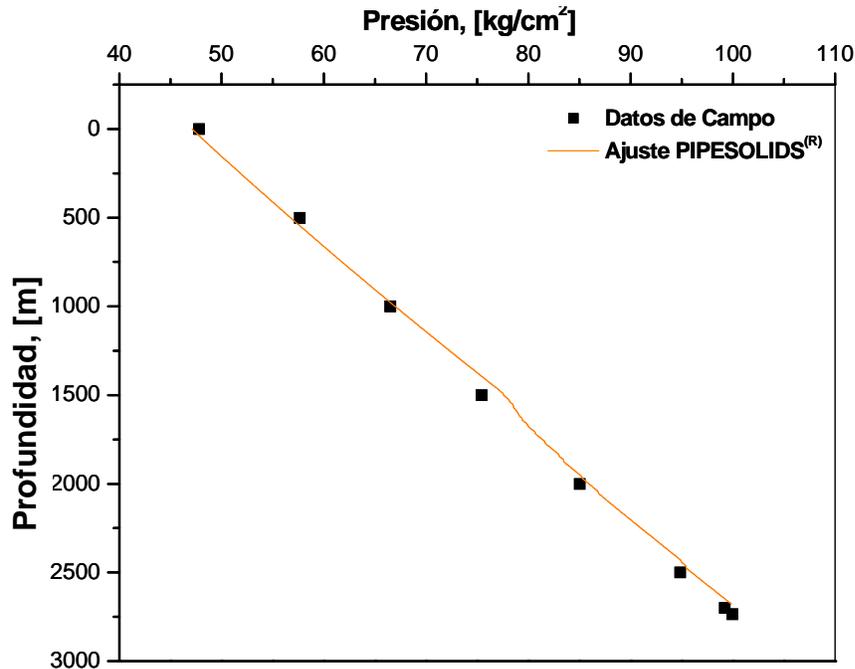


Figura 5.15 Ajuste del perfil de presión medido y calculado pozo Gaucho 35

La figura 5.16 presenta los datos medidos de temperatura obtenidos en el pozo y el ajuste realizado por PIPESOLID®. Se puede observar que los datos del campo no muestran un comportamiento lineal desde los 2700 hasta los 500 metros; en este rango de profundidad el ajuste del simulador es aproximado; sin embargo desde los 500 metros hasta la cabeza del pozo el ajuste mejora en forma importante. En este caso, la desviación es en promedio del 10%. Cabe señalar que en el rango de profundidad donde se tiene el mejor ajuste, la variación de temperatura (de 39°C hasta los 34°C) favorece las condiciones de formación de hidratos.

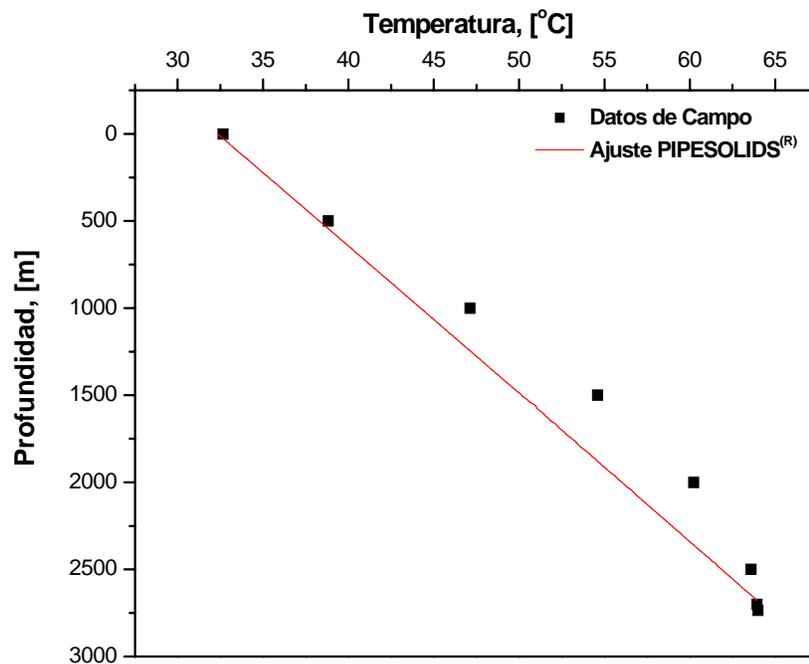


Figura 5.16 Ajuste del perfil de temperatura medido y calculado pozo Gaucho 35

La figura 5.17 presenta la predicción de la envolvente de precipitación de hidratos para la mezcla del pozo Gaucho 35. la cual se obtuvo con el modelo de equilibrio de fases incluido en el modelo de flujo. Así mismo, en la misma gráfica se presentan los perfiles de presión medidos y calculados con PIPESOLID®. En la envolvente se identifican los rangos de profundidad, presión y temperatura en los cuales podrían aparecer los problemas de formación y depositación de hidratos.

En esta gráfica se observa que para profundidades por debajo de los 900 metros y valores menores o iguales a 65 Kg/cm² y 23 °C, se pueden formar hidratos dentro de la tubería de producción, sin embargo el gradiente dinámico de temperatura del pozo va desde los 34.09 °C en la cabeza del pozo hasta los 66.07 °C a 2735 m. Debido a lo anterior, no se tienen las condiciones de temperatura

necesarios para formar y depositar hidratos dentro de la tubería de producción del pozo Gaucho 35.

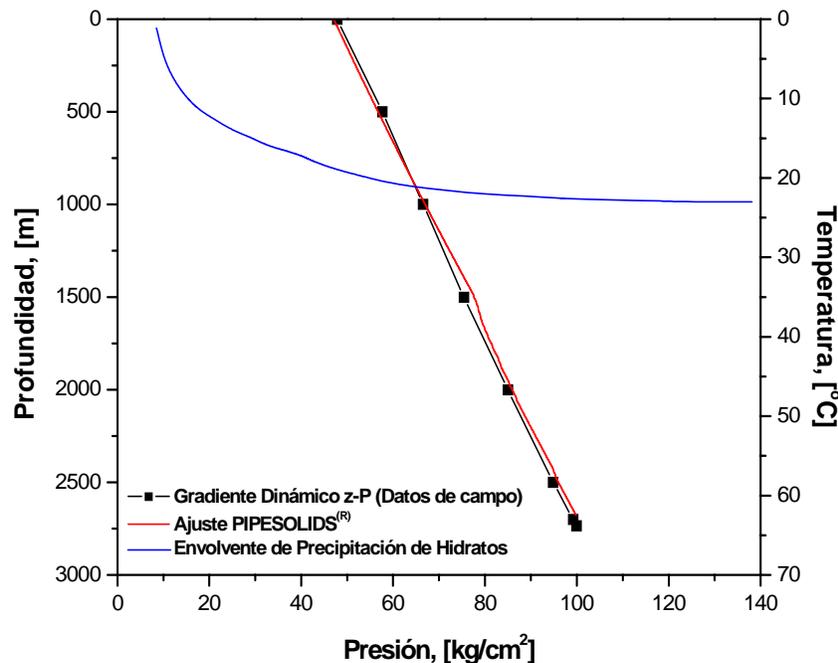


Figura 5.17 Envolvente de precipitación de hidratos, perfiles de presión medido y calculado por PIPESOLID®, pozo Gaucho 35

Con base en que las predicciones hechas con el simulador no mostraron problema alguno de precipitación y depositación de hidratos a lo largo de la TP, se procedió a extender el estudio a la línea de descarga del pozo. Así mismo, se decidió realizar un análisis de sensibilidad variando el corte de agua presente en la mezcla. La razón de hacer esto es observar el comportamiento que presenta el modelo, tanto de flujo como de equilibrio, ante la presencia de agua, causa esencial en la formación de los hidratos.

En la figura 5.18 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo del grosor de la capa de hidratos en la tubería de escurrimiento del pozo. Se realizó un análisis de sensibilidad variando los cortes de agua en 1 %, 5% y 10 %.

Para el corte de agua de 1% actualmente producido por el pozo, se puede observar que la predicción obtenida para la línea de descarga indica la formación y depositación de hidratos. El grosor de la capa de deposito varia desde 2 pulgadas hasta 1.5 pulgadas, iniciando desde la cabeza del pozo hasta una longitud de aproximadamente 10 metros.

Del análisis de sensibilidad para 5% y 10 % de agua, se observan tendencias similares de crecimiento en el grosor de la capa de depósito conforme crece el flujo fraccional. A mayor corte de agua producido se tiene una mayor extensión en la longitud de depósito de hidratos en la tubería de escurrimiento. Este es un resultado esperado, pues al aumentar la cantidad de agua en el flujo, además de presentarse menores presiones y temperaturas, aumenta la posibilidad de formación de hidratos, así como la cantidad de masa de hidratos precipitada.

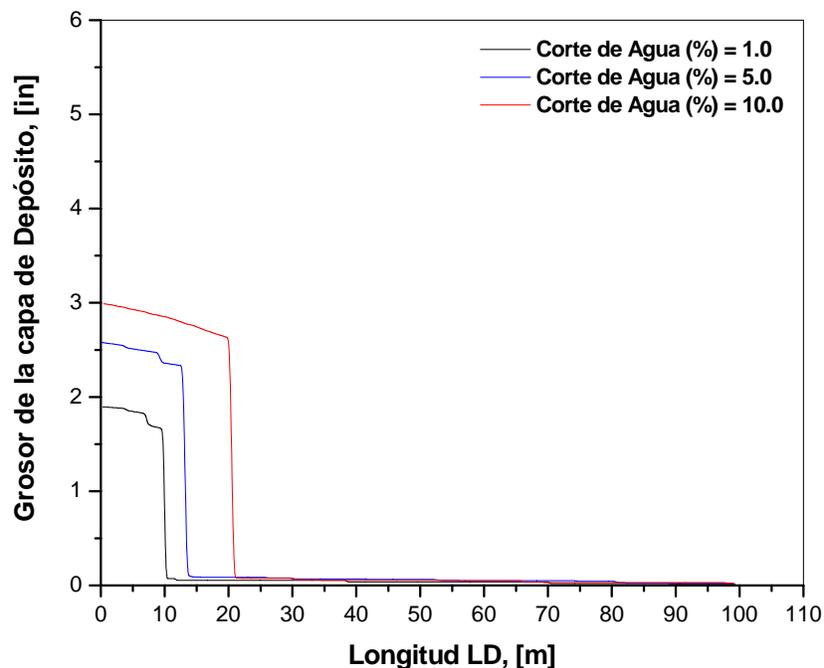


Figura 5.18 Grosor de la capa de depósito en la tubería de escurrimiento para cortes de agua en 1 %, 5% y 10 %. pozo Gaucho 35

La figura 5.19 muestra la velocidad de crecimiento del grosor de la capa de hidratos depositada a una longitud de 6.7 metros para un corte de agua de 1%. El tiempo de simulación fue de 500 días y el grosor del depósito máximo alcanzado fue de 1.8 pulgadas.

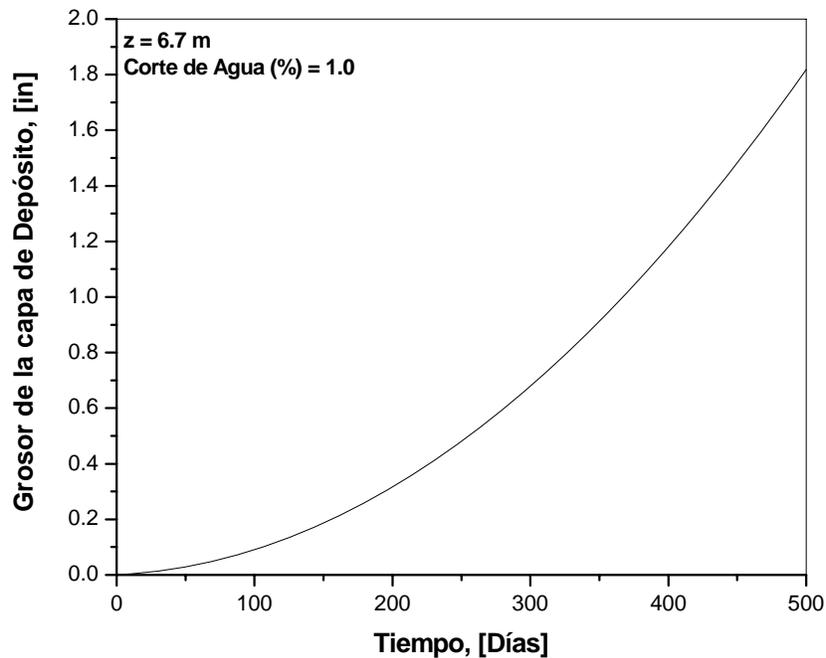


Figura 5.19 Predicción para la velocidad de crecimiento del grosor de la capa de depósito de hidratos, $z = 6.7$ metros, $F_w = 1\%$ y 500 días de simulación, pozo Gaucho 35

En esta gráfica, se observa un crecimiento exponencial del grosor de la capa de depósito de hidratos en la pared interna de la tubería. Indicando que el fenómeno de la formación y crecimiento de la capa de depósito ocurre de una forma muy rápida cuando la velocidad del flujo y la temperatura son bajas, obstruyendo parcialmente la tubería de escurrimiento. Otro aspecto importante por mencionar, es que la formación de la capa de depósito ocurre exactamente de la cabeza del pozo hacia adelante. Esto podría deberse a que cuando el fluido atraviesa por una restricción fuerte (estrangulador), la temperatura del mismo cae

bruscamente debido a una expansión súbita. La temperatura en este caso cae algunos grados, suficientes para hacer que se formen los hidratos y se depositen posteriormente por la acción de la difusión molecular hacia la pared. Por otro lado, el efecto de la dispersión de corte “Shear removal” debido al movimiento del fluido no resulta ser tan importante en un principio, pero una posición más adelante se invierte la situación y resulta ser el mecanismo predominante, razón por la cual se puede observar que el grosor del depósito disminuye abruptamente después de los 10 metros aproximadamente, para el caso de esta tubería en que el corte de agua es de 1%.

Conclusiones

En este trabajo se propone un modelo termodinámico para el cálculo del equilibrio de fases para predecir la formación de hidratos bajo condiciones dinámicas de flujo, el cual se ha acoplado en el simulador de flujo PIPESOLIDS® desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo (Programa de Investigación en Aseguramiento de la Producción). Este trabajo representa la primera aproximación al tratamiento del problema de la formación de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos.

En el modelo, se ha acoplado un modelo de flujo multifásico mediante la inclusión de 18 diferentes correlaciones semi-empíricas para predecir las caídas de presión a lo largo de la tubería. Así mismo, se incluye un modelo termodinámico generalizado para predecir en forma rigurosa el equilibrio de fases de sistemas simples o mezclas de hidrocarburos. El modelo propuesto utiliza el potencial de Kihara para las interacciones entre las moléculas de gas y agua en los hidratos, basado en la teoría de van der Waals y Platteeuw. Este modelo calcula utilizando la

ecuación de estado de SRK, las fugacidades de todos los componentes en las fases vapor y líquida coexistentes con los hidratos,

Por otro lado, tomando como base el modelo de la cinética de crecimiento de la capa de depósito desarrollado por Svendsen, 1933 para parafinas, se realizó su adaptación para el caso de hidratos mediante la modificación del coeficiente de difusión molecular, el cual depende inversamente de la viscosidad del fluido. En este caso, se utilizó el modelo de Mills, 1985 para describir el comportamiento reológico (viscosidad dinámica) de la mezcla.

Este modelo se ha aplicado a dos casos de estudio. El primero de ellos se construyó como un caso ideal en el cual se tomó la composición de una muestra de gas producido en la Región Sur de PEP. Se utilizó también una tubería ideal con una longitud de 1000 m con un gradiente de temperatura de aproximadamente 45 °C, con el fin de poder observar el fenómeno de la depositación de los hidratos. El segundo caso de estudio, se escogió un pozo real (Gaucho 35) productor también de PEP-Región Sur.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el modelo, se puede observar que predice una capa de sólidos que crece en la zona de menor temperatura y que su dimensión aumenta como función del corte de agua presente en el flujo. Dicho comportamiento se presenta en ambos ejemplos estudiados. También, el modelo de equilibrio predice que la estructura de hidratos que se forma es de tipo II: es decir, se forman principalmente hidratos de metano, etano, propano, i-butano, n-butano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

A pesar de no contar con información alguna sobre la problemática de formación y depositación de hidratos en tuberías de producción y transporte de hidrocarburos en México, este estudio podría contribuir a conocer y predecir de una forma más precisa este fenómeno que si bien no es aún un problema recurrente en las zonas petroleras del país, se puede convertir en un problema importante una vez que se empiece la explotación de campos en aguas profundas.

Sin embargo, a pesar de que se han obtenido resultados de aplicación del modelo, es importante mencionar que es necesario seguir trabajando en su mejora, pues se desconocen aún algunos mecanismos que son importantes en este fenómeno; como por ejemplo el tiempo de nucleación de las moléculas y como afecta esta en el mecanismo de difusión; también es necesario estudiar más a detalle el mecanismo de difusión molecular de los agregados hacia la pared de la tubería. El modelo aquí propuesto podría no ser completamente adecuado para este fenómeno.

En cuanto al modelo termodinámico, es necesario estudiar más respecto al equilibrio de fases con la presencia de agentes inhibidores de la formación de hidratos, pues en su versión actual, el modelo no considera la presencia de estos agentes. Este punto resulta de suma importancia pues no basta conocer la cinética y tiempo de formación de la capa de depósito, es necesario contar con una herramienta capaz de predecir el efecto que podría tener un determinado agente inhibidor.

Actualmente hay dos tipos de inhibidores de hidratos: Inhibidores termodinámicos e inhibidores de baja concentración, de estos últimos solo se

requieren cantidades pequeñas para inhibir la formación de hidratos, no necesitan ser removidos del producto, son sustancias biodegradables y no tóxicos.

Hay dos clases de inhibidores de baja concentración. Los inhibidores cinéticos que retrasan la nucleación y crecimiento de cristales de hidratos por un periodo substancial de tiempo (varias horas a días); el segundo tipo es un inhibidor que previene la aglomeración de cristales de hidratos, siendo llamados antiaglomerantes.

En resumen, se puede concluir que el modelo aquí propuesto, podría ayudar en gran medida al ingeniero de campo que en un futuro cercano se enfrente a la problemática de mantener la producción de pozos en aguas futuras.

Descripción del cálculo Flash

A.1 Calculo flash

El cálculo flash bifásico, es un método que se utiliza para determinar la composición de las fases presentes, dadas las condiciones de presión y temperatura mediante una ecuación de estado. El problema consiste en definir las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio, generalmente líquido y vapor, dando presión y temperatura.

Matemáticamente, el cálculo flash en dos fases se resuelve satisfaciendo la igualdad en fugacidades y realizando un balance de materia con varios algoritmos iterativos. Asumiendo que todas las fuerzas son despreciables (e, g, gravedad), el criterio de equilibrio termodinámico sugiere que el potencial químico del componente i en la fase 1 es igual al potencial químico del componente i en la fase 2, esto es para todos los componentes $i = 1, \dots, N$ (para todas las fases). La

fugacidad, f_i , es una expresión útil para el potencial químico μ_i , donde $\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T)$, el potencial químico también puede expresarse como:

$$f_{Li} = f_{vi}, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.1})$$

La ecuación A.1 puede resolverse numéricamente con el uso de alguna medida de convergencia, como es:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} - 1 \right)^2 < \varepsilon \quad (\text{A.2})$$

Donde ε es la tolerancia para la convergencia (1×10^{-3}).

Rachford y Rice (1952) propusieron un procedimiento para resolver el cálculo de fases, donde el balance de materia puede escribirse como:

$$n = n_v + n_L \quad \text{y} \quad nz_i = n_v y_i + n_L x_i \quad \text{para} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.3})$$

Donde n es el total de moles en la composición z_i , n_v es el número de moles de la fase vapor de la composición y_i y n_L es el número de moles de la fase líquida en la composición x_i .

Introduciendo la fracción mol del vapor $F_v = n_v / (n_L + n_v)$, la ecuación A.3 puede escribirse como:

$$z_i = F_v y_i + (1 - F_v) x_i \quad (\text{A.4})$$

Adicionalmente, las fracciones mol del equilibrio de fases de todas las mezclas debe ser:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (\text{A.5})$$

Esto puede expresarse como:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (\text{A.6})$$

Introduciendo la relación de equilibrio, K_i se tiene::

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{A.7})$$

Con la utilización de balance de materia en la ecuación A.3 y reemplazando y_i por K_i/x_i . La ecuación A.6 se resuelve en términos de una sola variable F_v .

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + F_v (K_i - 1)} = 0 \quad (\text{A.8})$$

La expresión A.8 es generalmente referida como la ecuación de Rachford-Rice (1952). La figura A.1 muestra la función $h(F_v)$ para una mezcla de cinco componentes.

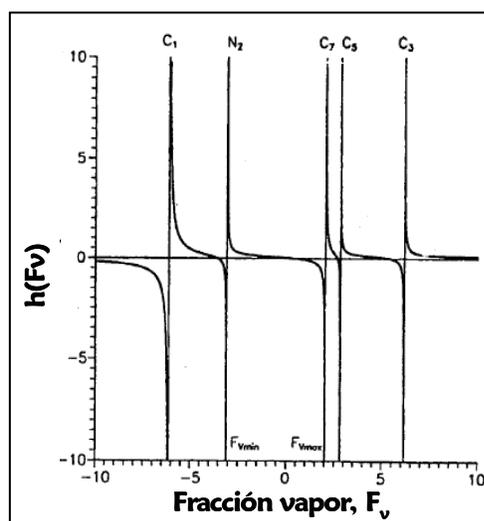


Figura A.1 Función $h(F_v)$ para una mezcla de cinco componentes
(Rachford y Rice, 1952)

Con la composición y los valores de K_i conocidos, sólo queda por conocer la fracción vapor F_v . La función $h(F_v)$ tiene asíntotas en $F_v = 1/(1 - K_i)$, donde cada valor de K_i proporciona una asíntota. Matemáticamente puede mostrarse el significado físico de la solución $h(F_v)$, donde las composiciones x_i y y_i son positivas en la región $F_{vmin} < F_v < F_{vmax}$, donde:

$$F_{vmin} = \frac{1}{1 - K_{max}} \quad \text{y} \quad F_{vmax} = \frac{1}{1 - K_{min}} \quad (\text{A.9})$$

Esto muestra que $F_{vmin} < 0$ y $F_{vmax} > 1$ si por lo menos un valor de $K > 1$. Esto implica que la solución para $h(F_v) = 0$ debe ser siempre limitado para la región $F_{vmin} < F_v < F_{vmax}$. El algoritmo de Newton-Raphson se puede utilizar para resolver la fracción vapor F_v .

$$F_v^{n+1} = F_v^n - \frac{h(F_v^n)}{h'(F_v^n)}, \quad h'(F_v^n) = \frac{dh}{dF_v} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[F_v (K_i - 1) + 1]^2} \quad (\text{A.10})$$

Donde n es el número de iteraciones; La primera suposición para F_v puede elegirse arbitrariamente como 0.5.

En 1949, Muskat y McDowell proponen una solución para el cálculo de dos fases que es básicamente la misma que propuso Rachford y Rice (1952) pero numéricamente más eficiente. Introduciendo la cantidad $c_i = 1/(K_i - 1)$ donde $c_i = \infty$ para $K_i = 1$; Muskat y McDowell propusieron la siguiente forma de la función $h(F_v)$.

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{F_v + c_i} = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{dh}{dF_v} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{(F_v + c_i)^2} \quad (\text{A.12})$$

Las composiciones de la fase son calculadas de las ecuaciones de balance de materia como::

$$x_i = \frac{z_i}{F_v(K_i - 1) + 1}, \quad y_i = \frac{z_i K_i}{F_v(K_i - 1) + 1} = K_i x_i \quad (\text{A.13})$$

El algoritmo del cálculo flash en dos fases junto con la ecuación de estado se inicia estimando un conjunto de valores de K , la ecuación de Wilson (1969) es generalmente usada:

$$K_i = \frac{\exp[5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{P_{ri}} \quad (\text{A.14})$$

Con los valores de K , la ecuación de Rachford y Rice (1952) se resuelve para la fracción vapor F_v , con la búsqueda de F_v siempre limitada para F_{vmin} y F_{vmax} con las expresiones:

$$F_{vmin} = \frac{1}{1 - K_{max}} < 0 \quad \text{y} \quad F_{vmax} = \frac{1}{1 - K_{min}} > 1 \quad (\text{A.15})$$

Las composiciones de fase son calculadas de las ecuaciones de balance de materia. Teniendo calculados x_i y y_i , los factores de fases Z, Z_L, Z_v y las fugacidades f_{Li} y f_{vi} son calculadas con la ecuación de estado (EOS) como:

$$Z_L = F_{EOS}(x, p, T) \quad \text{y} \quad Z_v = F_{EOS}(y, p, T) \quad (\text{A.16})$$

$$f_{Li} = F_{EOS}(x, Z_L, p, T) \quad \text{y} \quad f_{vi} = F_{EOS}(y, Z_v, p, T) \quad (\text{A.17})$$

La función de energía de Gibbs g^* , de cada fase se calcula con la expresión siguiente:

$$g_L^* = \sum_{i=1}^N x_i \ln f_{Li} \quad \text{y} \quad g_v^* = \sum_{i=1}^N y_i \ln f_{vi} \quad (\text{A.18})$$

La mezcla normalizada de la energía de Gibbs esta dada por:

$$g_{mix}^* = F_v g_c^* + (1 - F_v) g_L^* \quad (\text{A.19})$$

Con las fugacidades calculadas para cada fase, la fugacidad de la ecuación A.2 debe ser revisada. La tolerancia para la convergencia recomendada es de 1×10^{-13} . Si la convergencia no es satisfactoria entonces los valores de K pueden modificarse con una substitución sucesiva con la expresión siguiente:

$$K_i^{(i+1)} = K_i^{(n)} \frac{f_{Li}^{(n)}}{f_{vi}^{(n)}} \quad (\text{A.20})$$

Donde los superíndices (n) y $(n+1)$ indican el nivel de iteración. Con nuevos valores de K , la ecuación de Rachford y Rice se resuelve de nuevo.

Tres tipos de soluciones pueden obtenerse, siendo:

1. Una solución física aceptable se encuentra cuando $0 \leq F_v \leq 1$, cuando $F_v = 0$, esta corresponde a condiciones de punto de burbuja, $F_v = 1$ corresponde a

condiciones de punto de rocío y cuando $0 < F_v < 1$ indica condiciones para dos fases.

2. Otra solución aceptable se encuentra entre $F_v < 0$ y $F_v > 1$, esta solución indica que la mezcla es termodinámicamente estable como una sola fase, para esta solución las composiciones del equilibrio calculadas coexisten en un equilibrio termodinámico.
3. Una solución trivial se encuentra cuando las composiciones de la fase calculadas son idénticas a la composición de la mezcla y los valores de K son igual a 1 ($x_i = y_i = z_i$ y $K_i = 1$).

Michelsen (1982) mostró que el cálculo flash de dos fases nunca converge para una solución trivial empleando sustituciones sucesivas bajo las siguientes condiciones:

1. La prueba de estabilidad de fase indica que la mezcla es inestable
2. Los valores de K_i , resultado de la prueba de estabilidad son usados para inicializar el cálculo flash.
3. La energía de Gibbs g_{mix}^* en la primera iteración es menor que g_z^* .

La sustitución sucesiva es una técnica de solución segura para resolver problemas de flash en dos fases, pero puede llegar a ser lento cuando los coeficientes de fugacidad son dependientes de la composición. El método es particularmente lento cuando se acerca a los límites de fase y a puntos críticos. La sustitución sucesiva puede acelerarse con uno o varios métodos. Michelsen (1982) recomienda un método general de un eigenvalor dominante (MGED). El muestra que este método es bien aceptado para resolver problemas de flash en dos fases porque los eigenvalores dominantes se encuentran cerca de los límites de fase y puntos críticos. Recomienda proceder la aplicación con MGED comenzando con

cinco iteraciones de sustituciones sucesivas, donde la corrección del valor de K_i Para el MGED es:

$$\ln K_i^{(n+1)} = \ln K_i^{(n)} + \frac{\Delta\mu_i^{(n)} - \mu_2 \Delta\mu_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2} \quad (\text{A.21})$$

Donde:

$$\Delta\mu_i = \ln\left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}}\right), \quad (\text{A.22})$$

$$\mu_i = \frac{(b_{02}b_{12} - b_{01}b_{22})}{(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21})} \quad (\text{A.23})$$

$$\mu_2 = \frac{(b_{01}b_{12} - b_{02}b_{11})}{(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21})} \quad (\text{A.24})$$

$$b_{jk} = \sum_{i=1}^N \Delta\mu_i^{(n-j)} \Delta\mu_i^{(n-k)} \quad (\text{A.25})$$

μ_i y μ_2 son coeficientes que reflejan la magnitud relativa de los eigenvalores λ_1 y λ_2 .

En resumen, el cálculo flash para dos fases puede obtenerse siguiendo paso a paso el procedimiento que a continuación se muestra:

1. Estimar valores de K .
2. Calcular K_{min} y K_{max} .
3. Resolver la ecuación de Rachford-Rice (ecuación A.8) para F_v , entre los límites F_{vmin} , F_{vmax} .
4. Calcular las composiciones de las fases x_i y y_i .
5. Calcular los factores Z, Z_L, Z_v de la ecuación de estado.
6. Calcular las fugacidades f_{Li} y f_{vi} con la ecuación estado.

7. Calcular las funciones de energía de Gibbs g_L^* y g_v^* .
8. Revisar la igualdad de los coeficientes de fugacidad.
9. (a) Si la convergencia es alcanzada, detener los cálculos. (b) Si la convergencia no es aceptable proponer los valores de relaciones de fugacidad K con la ecuación A.20 o con el método general del eigenvalor dominante.

Referencias

Amirijafari, B. “*Solubility of light hydrocarbons in water under high pressures*”, PhD Thesis, The U. of Oklahoma, Norman 1969.

Anderson, G. K. “Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions”, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 219–222.

Anthony, R.G. and McKetta, J.J. Jr, “Phase equilibrium in the ethylene-water system”, *J. Chem. Eng. Data*. 12 (1967) 17-20.

Bondarev E.A., y Kapitanova, T.A., “*Mathematical model of gas hydrate formation during gas flow in pipes*”, *AMSE*,23,,9-16, (1988).

Bondarev, E.A., Gabysheva, I.N., y Kanibolotskii, M.A., “Simulation of the formation of hydrates during gas flow in tubes”, *Plenum Publishing Corporation*, 5,105-112, (1982).

Brooks, W.B., Gibbs G.B. and McKetta, J.J. Jr., “Mutual solubilities of light hydrocarbonwater systems”, *Petrol. Refiner.* 30 (1951) 118-120.

Carroll, J.J., “*Natural Gas Hydrates*”, Gulf Professional Publishers, Amsterdam, Netherlands, (2003).

Carson, D.B. and Katz,D.L. “*Natural gas hydrates*”, *Trans, AIME*, 146 (1942) 150.

Castillo-Borja, F. y Vázquez-Román, R., “Presión de formación incipiente de hidratos tipo I y II”, *Centro de información Tecnológica (CIT)*,12,5,(2001).

Chapoy, A., “*Phase behavior water/hydrocarbon mixture involved in gas production systems*”, *Ecole des Mines de Paris*, (2004).

Chen, G.-J., and T.-M. Guo, “A New Approach to Gas Hydrate Modeling”, *Chem. Eng. J.*, 71, 145_1998.

Collett, T.S., Lewis, R. y Uchida, T., “Hidratos de Metano”, *Oilfield Review*, México (2000).

Cramer, S.D. "Solubility of methane in brines from 0 to 300 C", *Ind. Eng. Chem. Pr. Des. Dev.* 23 (1984) 533-538.

Culberson O.L. and Mc Ketta, J.J. Jr, "Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water SystemsII-, The solubility of ethane in water at pressures to 10000 psia", *AIME* 189 (1950) 319-322.

Deaton, W.M., Frost Jr, E.M., "Gas Hydrates and their Relation to the Operation Natural-Gas Pipe Lines", Monograph 8, *Technology for Energy Pipelines*, Catalog No L41020e, (1946).

Diamond, L.W. and Akinfiyev, N.N. "Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modeling", *Fluid Phase Equilib.* 208 (2003) 265-290.

Du, Y., and Guo, T.M. "Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol", *Chem. Eng. Sci.*, 45, 893_1990.

Englezos, P., "Clathrate Hydrates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1251_1993.

Englezos, P., and Bishnoi, P.R. "Experimental Study of the Equilibrium Ethane Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1655_1991.

Firoozabadi, A., "*Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoir*" McGraw-Hill, USA (2001).

González-Hernández, S., y De la Garza-Carrasco, N., "*Fisicoquímica y termodinámica de los hidrocarburos*", UNAM, F.I. ,(1988).

González-Pacheco, J., "*La función de sistemas de producción*", México (2005).

Hammerschmidt, E.G. "Formation of gas hydrate in natural gas transmission lines", *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 851-855.

Herrera-Camilo, G., Vázquez-Román, R. y García-Sánchez, F., "Uso de las reglas de mezclado tipo Wong-Sandler en la estimación de presión incipiente de hidratos", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 2, (2003).

Holder, G.D., Zetts S.P. and Pradhan, N. "Phase behavior in systems containing clathrate hydrates" *Reviews in chemical engineering* 5 (1) (1988).

Ibraeem, S.O., y Adewumi, M.A., "Numerical simulation of hydrate transport in natural gas pipeline", *ASME*, 120, (1988).

Jou F.Y. and Mather, A.E. "Vapor-Liquid-Liquid Locus of the System Pentane + Water", *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 728-729.

Kern, D. Q.; Seaton, R. E. *Brit. Chem. Eng.* 1959, 4, 258.

Klauda, J.B., y Sandler, S.I., "Phase behavior of clatrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates", *Chemical Engineering Science*, 58, 27-41, (2003).

Kobayashi, R., and Katz, D.L. "Methane Hydrate at High Pressure", *Pet. Trans. AIME*, 186, 66_1949.

Kobayashi, R., Kyoo Y.S and Sloan, E.D "Phase Behavior of Water/Hydrocarbon Systems" *Petroleum Handbook*, SPE, Dallas, Richardson, TX, (1987) 13-25.

Kritschewsky, R., Shaworonkoff, N. M. and Aepelbaum, Z. "*Phys. Chem*" A. 175(1935) 232-238

Oellrich L.R., and Althaus. K., "Relationship between water content and water dew point keeping in consideration the gas composition in the field of natural gas" *Verein Deutscher Ingenieure* (2001) Reihe 3- Nr. 679 (in English).

Le Breton J.G. and McKetta, J.J Jr, "Low-pressure solubility of n-butane in water" *Hydrocarb. Proc. & Petr.* (1964) 136-138.

Li, X-S., W-U, H., y Englezos, P., "Prediction of gas hydrates formation conditions in the presence of Methanol, Glycerol, Ethylene glycol, and Tryetilene glycol with the Statistical Associating Fluid Theory equation of state", *American Chemical Society*, (2006).

Lukacs and Robinson D.B., "Water content of sour hydrocarbons system" *SPE* December(1963) 293 -297.

Makogon, Y.F., "*Hydrates of Natural Gases*", Penwell Publishing Company, Tulsa, , Oklahoma (1981).

Mann, S.L., McClure, L.M., Poettmann F.H. and Sloan, E.D., "Vapor-solid equilibrium ratio for structure I and II natural gas hydrate", Proc. 68th Ann. GPA conV., San Antonio, TX, March 13-14, (1989) 60-74.

Mc Ketta, J.J., and Wehe, H.H., "Hydrocarbon-water correlations, in *Petroleum Production Handbook*", Reservoir Engineering, Edition Frick T.C, Taylor R.W., McGraw Hill Book Company, New York, NY, chapter 2 (1962) 1-6.

McCain, W.D., jr., "The Properties of Petroleum Fluids", Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma (1990).

McKetta, J.J. and Katz, D.L., "Methane-n-butane-water system in the two and three phase regions", *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 853-863.

Mckoy, V. y O. Sinanoglu, "Theory of Disociation Presures of some gas Hydrates", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 38, 12, (1963).

Mork, M., "Formation rate of natural gas hydrate" Norwegian University of Science and Technology, (2002).

Munck, J., Skjold-Jørgensen S. and Rasmussen, P. "Computations of the formation of gas hydrates", *Chem. Eng. Sc.* 43 (1988) 2661-2672.

Ng, H.-J., and Robinson, D.B. "Hydrate Formation in Systems Containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol", *Fluid Phase Equil.*, 21, 145_1985.

Ng, H.-J., Petrunia, J.P., and Robinson, D.B. "Experimental Measurement and Prediction of Hydrate Forming Conditions in the Nitrogen-Propane-Water System", *Fluid Phase Equil.*, 1, 283_1977]1978.

Parrish, W.R., y Prausnitz, J.M., "Disociation ressure of gas hydrates formed by gas mixtures", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11,1, (1982).

Pemex Exploración y Producción. Activo Integral de Producción Muspac, "Datos pozo Gaucho 35", 2007. inédito.

Pendergraft, P., Marston, M., and Erbar, J., "Literature survey for synthetic gas component thermodynamic properties" *GPA (Tulsa Ok)*, RR-36, October 197.

Ramey, H. J. *Trans. AIME* 1962, 225.

Ramírez-Jaramillo, E., Lira Galeana, C. y Manero, O., “Modeling asphaltene deposition in production pipelines”, *American Chemical Society*, México (2005).

Romero-Juarez, A. *JPT* 1979, 763-768.

Rubio-Coronel, J.” *Modelo matemático para predecir condiciones de formación de hidratos de gas natural*”, UNAM, (2002)

Sinquin, A., Palermo, T., y Peysson, Y., “Rheological and flow properties of gashoma hydrate suspensions”, *IFP*,59, 41-57, (2004).

Sloan, E. D., Khoury, F.M. and Kobayashi, R. “Water content of methane gas in equilibrium with hydrate” *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 318-323.

Sloan, E.D., Jr., “*Clatrate Hydrates of Natural Gases*” Marcel Dekker, Inc. NY (1998).

Song, K.Y. and Kobayashi,R., “The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates”, *Fluid Phase Equilib.* 95 (1994), 281 - 298.

Svendsen, J. A. *AIChE J.* 1993, 39, 1377-1388.

Th. W. De Loos, Wijen, A. J. M. and Diepen, G.A.M, “Phase equilibria and critical phenomena in fluid (propane+water) at high pressures and temperaturas”, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 193-204.

Van der Waals, J.H. y Platteeuw, J.C. *Advances in chemistry Physics* (1959).

Wen, W. Y. and Hung J. H. “*Thermodynamics of hydrocarbon gases in aqueous tetraalkyammonium salt solutions*” *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 170-180.

Wiebe, R. and Gaddy, V. L, “The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100°C, at pressures to 700 atmospheres”, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 315–318.

Yaws, C.L., Hopper, JWang, J.X., Rathinsamy A.K. and Pike, R. W. “Calculating Solubility & Henry's Law Constants for Gases in Water”, *Chem. Eng.* June (1999) 102-105.

Yoon, j.H., Chun, M.K., Lee, H.”Generalized Model for Predicting Phase Behavior of Clathrate Hydrate” *AIChE Journal*, Vol. 48 No. 6, (2002).

Lista de figuras

1.1	Estructuras de hidratos (Sloan, 2000)	10
1.2	Comparación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato (Carroll, 2003)	12
1.3	Envolventes de formación de hidratos para diferentes gases en el espacio P-T (Carroll, 2003)	21
1.4	Envolventes de formación de hidratos para diferentes gases en el espacio P-T (Carroll, 2003)	21
1.5	Diagrama de fase para un aceite crudo de bajo encogimiento (González y de la Garza, 1988)	30
1.6	Diagrama de fase para un aceite crudo de alto encogimiento (González y de la Garza, 1988)	31
1.7	Diagrama de fase de un gas y condensado (González y de la Garza, 1988)	32
1.8	Comportamiento de fase de mezclas agua-gas-natural (Rubio, 2002)	33
1.9	Comportamiento de fase de mezclas agua-gas-natural con alto contenido de agua (Rubio, 2002)	34
1.10	Diagrama de equilibrio de fase para un sistema hidrato-agua-gas (Rubio, 2002)	35
2.1	Molécula modelo de agua (tomada de http://www.isbu.ac.uk/water)	39
2.2	Comparación de los puntos de fusión para los hidruros formados con los elementos de las columnas 4A y 6A de la tabla periódica.	40
2.3	Comparación de los puntos de ebullición del para los hidruros formados con los elementos de las columnas 6A de la tabla periódica.	41
2.4	Comparación del punto crítico del agua para los hidruros formados con los elementos de las columnas 6A de la tabla periódica.	42
2.5	Efecto del agua en un sistema metano-n-butano (McKetta y Katz, 1948)	46
2.6	Solubilidad del metano en el agua (Culberson y McKetta, 1951)	51
2.7	Solubilidad de diferentes hidrocarburos a 377.59 K (Brooks y cols., 1951)	52
2.8	Efecto de la sal sobre la cantidad de gas disuelto en agua (McKetta y Wehe, 1962)	56
2.9	Hidrato de gas etano formado en una celda PVT de zafiro (Chapoy, 2004)	57
2.10	Balance de fuerzas sobre una porción de fluido (Sinquin, Palermo y Peysson, 2004)	85
4.1	Envoltorio de fases de la mezcla MG-A (punto crítico a -22.09 °C y 116.24 bar)	116
4.2	Estado Mecánico del pozo Gaucho 35	119

4.3	Geometría del Pozo Gaucho # 35, incluyendo su desviación	120
4.4	Gradiente de presión pozo Gaucho 35, Abril 2007	123
4.5	Gradiente de temperatura pozo Gaucho 35, Abril 2007	124
4.6	Envolvente de fase para la muestra del pozo Gaucho 35	127
5.1	Envolvente de Formación de Hidratos para el caso ideal	131
5.2	Perfil presión-profundidad para el caso ideal	131
5.3	Perfil temperatura-profundidad para el caso ideal	132
5.4	Régimen de flujo presente en la tubería. Caso ideal	132
5.5	Predicción de la viscosidad de la mezcla como función de la presión y la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.	133
5.6	Predicción de la densidad de la mezcla como función de la presión y la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.	134
5.7	Predicción del Colgamiento de la mezcla como función de la posición a lo largo de la tubería. Caso ideal.	134
5.8	Superposición del gradiente dinámico z-P y la EFH.	135
5.9	Grosor de la capa de depósito en la tubería de escurrimiento para cortes de agua en 1 %, 5% y 10 %. Caso ideal	136
5.10	Velocidad de crecimiento del grosor de la capa de depósito de hidratos, z= 120 metros, Fw= 1 % y 100 días de simulación. Caso ideal	137
5.11	Envolvente de Formación de Hidratos para el pozo Gaucho 35	138
5.12	Análisis nodal pozo Gaucho 35	139
5.13	Perfil de presión medido y calculado utilizando diferentes correlaciones empíricas, pozo Gaucho 35	140
5.14	Perfil de presión medido y calculado utilizando diferentes correlaciones empíricas, pozo Gaucho 35	141
5.15	Ajuste del perfil de presión medido y calculado pozo Gaucho 35	142
5.16	Ajuste del perfil de temperatura medido y calculado pozo Gaucho 35	143
5.17	Envolvente de precipitación de hidratos, perfiles de presión medido y calculado por PIPESOLID®, pozo Gaucho 35	144
5.18	Grosor de la capa de depósito en la tubería de escurrimiento para cortes de agua en 1 %, 5% y 10 %. pozo Gaucho 35	145
5.19	Predicción para la velocidad de crecimiento del grosor de la capa de depósito de hidratos, z= 6.7 metros, Fw= 1 % y 500 días de simulación, pozo Gaucho 35	146
A1	Función $h(F_V)$ para una mezcla de cinco componentes (Rachford y Rice, 1952)	159

Lista de tablas

1.1	Formula de hidratos (Rubio, 2002)	8
1.2	Geometría de enrejado para las estructuras de hidratos (Sloan, 2000)	11
1.3	Tipo de molécula que puede entrar en hidrato tipo I y II	13
1.4	Tipo de molécula que puede entrar en hidrato tipo H	14
1.5	Condiciones de formación para hidratos de Metano (Carroll, 2003)	15
1.6	Condiciones de formación para hidratos de Etano (Carroll, 2003)	16
1.7	Condiciones de formación para hidratos de Propano (Carroll, 2003)	17
1.8	Condiciones de formación para hidratos de Isobutano (Carroll, 2003)	18
1.9	Condiciones de formación para hidratos de sulfuro de hidrogeno (Carroll, 2003)	19
1.10	Condiciones de formación para hidratos de dióxido de carbono (Carroll, 2003)	20
1.11	Peso molecular de hidratos a 0°C (Carroll, 2003)	26
1.12	Densidad de hidratos a 0°C (Carroll, 2003)	27
1.13	Entalpías de fusión para algunos hidratos (Carroll, 2003)	28
2.1	Entalpías de vaporización para diferentes compuestos	42
2.2	Datos de equilibrio L-V para sistemas binarios agua-gas	48
2.3	Composición en % mol para diferentes gases naturales (Althaus, 2001). NGx se refiere a los diferentes gases naturales estudiados	49
2.4	Solubilidad de mezclas multicomponentes de hidrocarburos en agua	55
2.5	Datos experimentales de formación de hidratos para gases puros	58
2.6	Datos experimentales de formación de hidratos para mezclas de gases	59
2.7	Valores promedio para los coeficientes de la ecuación (2.6)	64
2.8	Propiedades termodinámicas para hidratos de gas	68
2.9	Parámetros A y B para el cálculo del coeficiente de Langmuir (ec. 2.22)	68
2.10	Valores de los parámetros A', B' y C' para el cálculo de la fugacidad	74
2.11	Valores de los coeficientes X, Y y Z para el cálculo de la constante de Langmuir	74
3.1	Propiedades de las cavidades (Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)	90
3.2	Parámetros del potencial de Kihara (Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)	92
3.3	Constantes de la ley de Henry para la ecuación (3.15)	96
3.4	Propiedades de Referencia (Castillo-Borja y Vázquez-Román, 2001)	101
4.1	Composición global extendida de la mezcla MG-A.	114
4.2	Principales propiedades físicas de la mezcla MG-A a condiciones de muestreo	115

4.3	Valores del cálculo Flash a condiciones de muestreo para algunas propiedades físicas de la mezcla MG-A	115
4.4	Valores del diagrama de fases de la mezcla MG-A	116
4.5	Valores para el sistema bajo estudio de la mezcla MG-A	117
4.6	Estado mecánico pozo Gaucho # 35	118
4.7	Discretización de la geometría del pozo Gaucho # 35 (DTP: diámetro interno de la TP; DTR: diámetro interno de la TR; ΔL : longitud del tramo de tubería y Φ ; ángulo de desviación del pozo)	121
4.8	Producción promedio mensual pozo Gaucho 35, Abril 2007	122
4.9	Gradiente de presión pozo Gaucho 35, Abril 2007	122
4.10	Gradiente de temperatura pozo Gaucho 35, Abril 2007	123
4.11	Datos de PVT pozo Gaucho 35	125
4.12	Datos de presión y temperatura para construir envolvente pozo Gaucho 35. (Intervalo productor 2747-2723 m)	127
4.13	Composición de Fluido del Yacimiento pozo Gaucho 35. (Intervalo productor 2747-2723 m)	128

Nomenclatura

Letras romanas

A	=Superficie interna (m^2)
A_1	=Constante (depende de la composición del aceite)
A^{chain}	=Energía libre cuando las cadenas forman esferas sólidas (J)
A^{id}	=Energía libre de gas ideal (J)
A^{hs}	=Energía libre de esferas sólidas de un fluido relativo al gas ideal (J)
A^{asoc}	=Energías libres de dispersión y de interacción asociadas (J)
A^{disp}	=Energías libres de dispersión (J)
B_1	=Constante (depende de la composición del aceite)
c	=Numero de componentes en la celda
C_f	=Calor específico del fluido (J/kg-K)
c_h	=Calor específico del hidrato (J/kg-K)
C_{ji}	=Constante de Langmuir de la molécula huésped j en la cavidad i
C_p	=Capacidad calorífica del gas (J/kg-K)
D	=Diámetro de la tubería (m)
d_A	=Diámetro del conglomerado (μm)
d_{ii}	=Diámetro del segmento i de las esferas sólidas (μm)
d_p	=Diámetro de la partícula (μm)
Fr	=Dimensión fractal
f_j	=Fugacidad de la especie huésped j en la fase vapor (MPa)
f_w^{MT}	=Fugacidad del agua sobre el enrejado del hidrato (MPa)
g	=Aceleración gravedad (m/s^2)

Ge	=Gradiente geotérmico del fluido(K/M)
H_g	=Fracción de volumen de tubería
H_L	=Factor de entrapamiento
h_{in}	=Coeficiente de transferencia de calor (w/m ² -K)
K_e	=Conductividad geotérmica (W/m-K)
k	=Constante de Boltzman (J/K)
L	=Longitud del tubo (m)
M_S^T	=Masa depositada en la pared (kg)
M	=Peso molecular (Kg/kmol)
M_i	=Número de sitios de asociación
m	=Velocidad del flujo de masa (m/s)
m_i	=Numero efectivo de componentes en el segmento
N_W	=Número de moléculas de agua por unidad de celda
n	=Numero de cavidades
n_L	=Moles de la fase liquida (mol)
n_v	=Moles de la fase vapor (mol)
P	=Presión del sistema (Kg/cm ²)
P_c	=Presión crítica Kg/cm ²)
Pe	=Esfuerzo cortante adimensional
p_M	=Presión media del segmento (Kg/cm ²)
Qq	=Flujo de calor (J/s-m ²)
R	=Constante universal de los gases (J/(mol-K)
Re	=Numero de Reynolds
R_i	=Radio de la cavidad (µm)
Rs	=Relación de solubilidad (m ³ /m ³)
r	=Radio de la tubería (m)

r_w	=Radio del pozo (m)
r_w	=Radio efectivo de la tubería (m)
s	=Sección de área (m ²)
T	=Temperatura absoluta (K)
T_c	=Temperatura crítica (K)
T_{fq}	=Temperatura de la zona de transición (K)
T_{fluid}	=Temperatura media en el centro (K)
T_{wf}	=Temperatura de fondo (K)
T_r	=Temperatura de la roca (K)
U	=Coeficiente global de transferencia de calor (kg/s ³ -k)
V_{sL}	=Velocidad superficial de la fase líquida (m/s)
V_{sg}	=Velocidad superficial de la fase gas (m/s)
v_i	=Numero de cavidades del tipo i
W_{si}	=Fracción sólida del componente
Y_{ij}	=Fracción de ocupación de la cavidad del tipo i por el componente j
z_i	=Fracción mol del componente i en la mezcla
Z_f	=Factor de compresibilidad en el punto crítico

Letras griegas

$\Delta C p_w^o$	=Diferencia de la capacidad calorífica (J/mol-K)
$\Delta C p_w^{\beta-Lo}$	=Diferencia de la capacidad entre el hidrato de gas hipotético y la fase líquida de agua pura. (J/mol-K)
$\Delta \mu_w^o$	=Diferencia potencial químico del agua de un hidrato (J/mol)
$\Delta \mu_w^{\beta-H}$	=Diferencia entre el potencial químico del agua en la fase hidrato y en el hidrato vacío hipotético (J/mol)

$\Delta v_w^{\beta-L_0}$	=Diferencias de volumen molar (cm ³ /mol)
$\Delta h_w^{\beta-L_0}$	=Diferencias de entalpía (J/mol)
ΔH	=Entalpía de fusión (J/mol)
α	=Coeficiente de transferencia de calor (kg/s ³ -k)
α_g	=Fracción de volumen del gas,
α_s	=Fracción de volumen del sólido
Φ	=Fracción de volumen de una partícula
Φ_{eff}	=Fracción de volumen efectivo de partícula
Φ_{max}	=Fracción de volumen máximo
λ_r	=Conductividad térmica de la roca (W/m-K)
ε / k	=Parámetro de energía de dispersión (J)
ε	=Tolerancia para la convergencia (1 x 10 ¹³).
η_L	=Viscosidad de la fase líquida (Kg/m-s)
η_g	=Viscosidad de la fase gas (Kg/m-s)
ρ_m	=Densidad de la mezcla (kg/m ³)
ρ_s	=Densidad de la fase sólida (kg/m ³)
ρ_L	=Densidad de la fase gas (kg/m ³)
φ	=Angulo de inclinación del eje del tubo sobre la horizontal
\mathcal{G}	=Coeficiente de Joule-Thompson
σ_j	=Distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero (μm)
σ_{ii}	=Relación con esferas blandas (μm)
τ_p	=Esfuerzo de corte en la pared (kg/m ²)
μ	=Viscosidad aparente (cp)
μ_o	=Viscosidad del líquido disperso (cp)

Γ =Velocidad de corte (m/s)

θ_{ji} =Fracción de ocupación de cavidades del tipo i