

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

Departamento de Ingeniería Química

Tesis:

PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

por:

Florianne Castillo Borja

Asesor:

Dr. Richart Vázquez Román

Junio 2001

Resumen

PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

por:

Florianne Castillo Borja

Los hidratos son sólidos formados por mezclas de agua y componentes de bajo peso molecular como el metano y el nitrógeno o incluso moléculas más grandes. Cristalizan en tres tipos de estructuras llamadas I, II y H. El interés industrial sobre hidratos surge por la obstrucción de las tuberías ante la presencia de estos. Principalmente se ha reportado la formación de hidratos tipo I o II en equilibrio con las fases líquida acuosa y gas.

Las metas logradas en este trabajo son: a) Desarrollo de un método predictivo de las presiones de formación incipiente de hidratos tipo I o II, b) Comparación de las predicciones con diferentes ecuaciones de estado, c) Cálculo del potencial de formación de hidratos en tuberías, d) Comparación del potencial de formación usando diferentes modelos de la caída de presión en tuberías. El potencial se define como la diferencia entre la presión de formación incipiente de hidratos y la del fluido en la tubería.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos para hidratos de nitrógeno y metano. La predicción del hidrato de nitrógeno coincide con los valores experimentales tanto en tipo de estructura como en presión. La predicción del hidrato de metano coincide en presión pero difiere en tipo de estructura en algunos puntos experimentales. Los mejores resultados fueron obtenidos con las ecuaciones de estado de Patel-Teja y Valderrama-Cisternas para los hidratos de nitrógeno y metano respectivamente. En el caso de potenciales de formación de hidratos, los modelos cortos de Panhandle A, Panhandle B e IGT producen resultados muy similares para todas las ecuaciones de estado analizadas.

Asesor:

Dr. Richart Vázquez Román

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Descripción del trabajo	5
2. Hidratos: Estructuras y modelos	7
2.1. Estructuras de los hidratos	7
2.1.1. Estructura I.	10
2.1.2. Estructura II.	11
2.1.3. Estructura H.	11
2.2. Termodinámica de los hidratos: Teoría de van der Waals y Platteeuw	12
2.2.1. Potencial de Kihara	14
2.2.2. Constantes de Langmuir	16
3. Predicción de la presión de formación incipiente de hidratos	21
3.1. Modelo matemático	21
3.1.1. Fase hidrato (H)	23
3.1.2. Fase líquida acuosa (L_W)	24
3.1.3. Fase vapor (V)	25
3.1.4. Algoritmo de cálculo para la estimación de presiones de formación incipiente de hidratos	26
3.2. Propiedades termodinámicas	28

3.2.1. Ecuación de estado generalizada	28
3.3. Ejemplos y discusión	30
3.3.1. Hidratos de nitrógeno	31
3.3.2. Hidratos de metano	32
4. Formación de hidratos en tuberías	44
4.1. Flujo de fluidos en tuberías	44
4.2. Sistema de producción de gas	46
4.3. Modelo mecánico para calcular gradientes de presión y temperatura en tuberías	48
4.4. Modelos cortos para calcular gradientes de presión en tuberías	51
4.5. Métodos industriales de prevención de hidratos en tuberías	52
4.6. Potencial de formación de hidratos en tuberías	54
4.6.1. Algoritmo de cálculo para la predicción del potencial de formación de hidratos en tuberías	55
4.7. Ejemplos y discusión	56
4.7.1. Tubería con formación de hidratos de nitrógeno	57
4.7.2. Tubería con formación de hidratos de metano	58
5. Conclusiones y trabajo futuro	71
Bibliografía	73

Índice de figuras

2.1. Estructuras y cavidades de los hidratos	9
3.1. Diagrama de cálculo para las presiones de formación incipiente de hidratos	27
3.2. Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno (a)	32
3.3. Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno (b)	33
3.4. Presiones de formación incipiente de hidratos de metano (a)	35
3.5. Presiones de formación incipiente de hidratos de metano (b)	42
3.6. Cambio de estructura en los hidratos de metano	43
4.1. Tipos de tuberías en la producción de gas	47
4.2. Esquema de flujo en un segmento de tubería	48
4.3. Potencial de formación de hidratos en tuberías	55
4.4. Diagrama de cálculo para los potenciales de formación de hidratos en tuberías	60
4.5. Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo mecanísti- co	61
4.6. Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Panhandle A	62
4.7. Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Panhandle B	63
4.8. Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo IGT .	64
4.9. Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Weymouth	65

4.10. Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo mecanístico	66
4.11. Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Pan- handle A	67
4.12. Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Pan- handle B	68
4.13. Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo IGT . .	69
4.14. Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Wey- mouth	70

Índice de tablas

2.1. Propiedades de las cavidades de los hidratos I, II y H	10
2.2. Estructuras de hidratos simples tipo I y II	11
2.3. Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia	19
2.4. Volúmenes molares para el hidrato de referencia	19
2.5. Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia	20
3.1. Propiedades de referencia	24
3.2. Parámetros de Kihara	25
3.3. Coeficientes para las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong, Soave y Peng- Robinson	36
3.4. Coeficientes para las ecuaciones de estado de Schmidt-Wenzel y Yu-Lu	37
3.5. Coeficientes para las ecuaciones de estado de Harmens-Knapp y Adachi- Sugie-Lu	38
3.6. Coeficientes para las ecuaciones de estado de Patel-Teja, Valderrama-Cisternas, Adachi-Lu-Sugie	39
3.7. Coeficientes para la ecuación de estado de Trebble-Bishnoi	40
3.8. Errores para los hidratos de nitrógeno	41
3.9. Errores para los hidratos de metano	41
4.1. Parámetros para los modelos de Panhandle A, Panhandle B, IGT y Wey- mouth	52
4.2. Datos para la tubería con formación de hidratos de nitrógeno	58

4.3. Datos para la tubería con formación de hidratos de metano 59

Capítulo 1

Introducción

En los siguientes apartados se discuten los antecedentes que se revisaron para este trabajo relacionados con los hidratos, su desarrollo histórico, importancia y su formación en las operaciones de producción y transporte de gas. En la última sección del capítulo se indica la descripción del presente trabajo.

1.1. Antecedentes

Los hidratos fueron documentados por primera vez por Sir Humphrey Davy en 1810. Sin embargo, se cree que Joseph Priestley había descubierto su presencia 30 años antes que Davy, aunque no existe evidencia que lo confirme [48]. Durante los siguientes 100 años a su descubrimiento, el interés en estos compuestos fue únicamente académico y enfocado a la identificación de las especies huésped y a las condiciones de presión y temperatura a las cuales ocurre su formación [15].

De manera natural, los hidratos se encuentran presentes en el fondo de los océanos y en las zonas de glaciares almacenando grandes cantidades de energéticos sin explorar. Así, con el agotamiento de las reservas convencionales de gas natural podría surgir la necesidad de, en un futuro, explorar las vastas cantidades de energéticos que se conoce existen en forma de hidratos. El almacenamiento en esta forma tendría las ventajas de

ocupar menos espacio en comparación con el transporte del gas licuado, proporcionando una manera más económica y segura de transportar gas natural a través de grandes distancias [48]. A condiciones estándar, el rendimiento de gas almacenado en el hidrato es de aproximadamente 170 m^3 de gas por m^3 de hidrato [11]. Este hecho proporciona una idea clara del potencial que tienen los hidratos como fuente energética. Sin embargo, el interés industrial sobre la formación de hidratos surge en 1934 cuando Hammerschmidt encontró que estos eran los causantes del bloqueo de las líneas de transmisión de gas natural [24].

A partir de ese momento, los estudios de los hidratos se enfocaron principalmente en la obtención de datos experimentales de equilibrio para su formación incipiente; es decir, el estado termodinámico en el cual una cantidad infinitesimal de la fase hidrato está presente en equilibrio con otras fases [15] y en el desarrollo de métodos predictivos capaces de calcular estos datos. Sin embargo, en comparación con los estudios anteriores, existen muy pocos datos sobre formación de hidratos en tuberías [48] no obstante que es de vital importancia para el diseño y operación de equipos y procesos en la industria petrolera conocer las condiciones termodinámicas que favorecen la formación de hidratos.

Los primeros dos métodos de predicción fueron presentados en forma gráfica: el método de la gravedad del gas y el de los coeficientes de distribución K_i . Las dos técnicas predictivas fueron desarrolladas antes de que se conocieran los tres tipos de estructuras que forman los hidratos. Por esta razón, estos métodos no permiten diferenciar una estructura de otra y solamente se aplican para gases formadores de estructuras I y II [48].

Las investigaciones subsecuentes se centraron en la determinación de las estructuras del cristal de hidrato. A finales de los 40's y principios de los 50's, von Stackelberg y Muller [57] hicieron varios experimentos de difracción de rayos X en estos cristales. La interpretación de los experimentos condujo a la determinación de las estructuras conocidas como I y II. Jeffrey y McMullan [23] desarrollaron una serie de estudios cristalográficos para estas estructuras mostrando que los hidratos son miembros de una clase de compuestos llamados clatratos. Por esta razón también son conocidos como hidratos clatráticos. Los clatratos

fueron descritos por Powell [38] como aquellos compuestos de inclusión en los cuales dos o más componentes están asociados sin una unión química ordinaria. Esta asociación es a través de la inclusión completa de un conjunto de moléculas en una estructura formada por otras. Existen dos tipos de compuestos clatráticos dependiendo de las propiedades químicas de las especies anfitrionas. Los clatratos acuosos, hidratos clatráticos o simplemente hidratos que tienen moléculas de agua como especies anfitrionas y los clatratos no acuosos con hidroquinona, fenol y otros compuestos fenólicos como anfitriones.

Con la determinación de las estructuras I y II se desarrollaron modelos rigurosos para la descripción termodinámica de la fase hidrato. Inicialmente, van der Waals [53] presentó un tratamiento mecánico estadístico para los clatratos no acuosos considerando aquellos con un tipo de cavidad y un tipo de molécula huésped. Posteriormente, esta teoría fue extendida a los hidratos clatráticos por Platteeuw y van der Waals [37]. Después, Barrer y Stuart [7] consideraron dos tipos de cavidades y diferentes tipos de moléculas huésped. Finalmente, van der Waals y Platteeuw [54] propusieron los fundamentos del modelo para la descripción del potencial químico del agua en la fase hidrato considerando varios tipos de cavidades y moléculas huésped. Este modelo es la base principal de todos los métodos predictivos de condiciones de formación de hidratos actualmente empleados tanto para estructuras I y II como para la estructura H. Esta última estructura fue descubierta recientemente, a finales de los 80's, por Ripmeester *et al.* [43].

Los algoritmos basados en la teoría de van der Waals y Platteeuw para predecir la formación de hidratos son, tal vez, el mejor ejemplo moderno del uso de la termodinámica estadística para predecir propiedades macroscópicas tales como temperatura y presión usando propiedades microscópicas como los potenciales intermoleculares. Estos algoritmos han tenido un extenso desarrollo histórico que comenzó cuando van der Waals y Platteeuw calcularon las presiones de formación incipiente de hidratos para nueve gases usando el potencial intermolecular de Lennard-Jones [54]. A ellos les siguieron McKoy y Sinanoglu [29] quienes, usando el potencial de Kihara con parámetros calculados a partir de datos del segundo coeficiente virial, calcularon presiones de formación de hidratos para ocho gases

poliatómicos. Posteriormente, varios investigadores estimaron los parámetros del potencial de Kihara a partir de ajustes a datos experimentales de hidratos de metano, nitrógeno y argón [45], [27]. Los parámetros de Kihara estimados fueron entonces usados para predecir presiones de formación de hidratos para mezclas ternarias [44]. Así, Parrish y Prausnitz [33] usaron el potencial de Kihara y ajustaron sus parámetros para quince gases. Ellos presentaron el primer algoritmo para el cálculo de condiciones de formación incipiente de hidratos para mezclas multicomponentes. En los métodos anteriores, la solubilidad de los gases en la solución acuosa, considerada como una solución líquida ideal, puede despreciarse para las condiciones de formación de hidratos, además la fase gaseosa se puede suponer libre de agua y, como resultado, el conjunto de ecuaciones en el equilibrio se simplifica [15], [6].

Posteriormente, el algoritmo de Parrish y Prausnitz fue mejorado y extendido para calcular el efecto de alcoholes, electrolitos y polímeros los cuales actúan como inhibidores en la formación de hidratos. Si la formación de hidratos se realiza en presencia de estos inhibidores, entonces el método de cálculo más empleado consiste en corregir la ley de Raoult con un coeficiente de actividad. Este ha sido calculado usando diferentes modelos por varios autores [48], [21]. Sin embargo, esta alternativa es incapaz de evaluar la distribución del inhibidor entre las fases coexistentes. Un intento para corregir este problema fue hecho por Anderson y Prausnitz [4] quienes usaron la ecuación de UNIQUAC para calcular las fugacidades de todos los componentes condensables en una fase líquida y la ley de Henry para los componentes supercríticos. Por lo tanto, es necesario usar cuatro modelos para llevar a cabo un cálculo de inhibición de hidratos. Debido a esto los programas basados en esta metodología son muy complejos y presentan serios problemas de convergencia, razón por la cual no pueden servir como plataformas para desarrollar cálculos más elaborados tales como análisis de estabilidad para sistemas complejos [6]. Con el fin de disminuir estos inconvenientes Englezos [14] y Avlonitis y Varotsis [6] han utilizado una sola ecuación de estado para modelar todas las fases fluidas.

Varios investigadores han propuesto diferentes ecuaciones de estado y modelos de

solución para describir las fases fluidas presentes en el equilibrio y diferentes parámetros para el hidrato de referencia junto con sus respectivos parámetros de Kihara optimizados, pero no han modificado el modelo de van der Waals y Platteeuw. Únicamente Holder *et al.* [21] han introducido dos correcciones al modelo de van der Waals y Platteeuw para tomar en cuenta las no idealidades que existen en las interacciones entre la molécula de gas huésped y las moléculas de agua del enrejado. También trataron de mantener los parámetros de Kihara lo más parecidos posibles a los obtenidos a partir del segundo coeficiente virial. Sin embargo, estas mejoras no aportaron efectos muy notables en la predicción de presiones de formación incipiente de hidratos debido a que las no idealidades fueron sobre estimadas [6]. Diversos autores han atribuido las imprecisiones de los métodos predictivos anteriores a las aproximaciones empleadas en el desarrollo de la teoría de van der Waals y Platteeuw. Sin embargo, no debe de olvidarse que también la precisión con que se reproduzca el equilibrio de las fases fluidas afectará los resultados obtenidos en la predicción de la formación de hidratos [15].

1.2. Descripción del trabajo

Los hidratos han sido motivo de investigación por dos razones principalmente: La posibilidad de explorar las formaciones de hidratos que existen en el fondo de los océanos y la formación de tapones de hidratos que causan la obstrucción de tuberías que transportan gas natural y petróleo. Esto nos lleva a plantear los objetivos de este trabajo como: Desarrollar un método predictivo de las presiones de formación incipiente de hidratos tipo I o II y un método predictivo del potencial que tiene un fluido para formar hidratos tipo I o II en una tubería, donde dicho potencial está definido como la diferencia entre la presión de formación incipiente de hidratos y la presión del fluido en la tubería.

El presente trabajo consta de cinco capítulos descritos brevemente a continuación.

En el capítulo 2 se tienen los antecedentes relacionados a los hidratos: La descripción de cada una de sus estructuras así como sus respectivas propiedades, los fundamentos de

la teoría de van der Waals y Platteeuw y sus ecuaciones involucradas.

En el capítulo 3 se presenta el modelo matemático que se usa en este trabajo para calcular la presión de formación incipiente de hidratos. Por otra parte, se describen las ecuaciones de estado cúbicas requeridas para calcular las propiedades termodinámicas de las especies involucradas en la formación de hidratos. En la predicción de las presiones de formación incipiente de hidratos se usa la teoría de van der Waals y Platteeuw para describir la fase hidrato y una ecuación de estado cúbica para describir las fases vapor y líquida acuosa en equilibrio con el hidrato. El uso de diferentes ecuaciones de estado permitió explorar la influencia de la predicción del equilibrio vapor-líquido acuoso en las presiones de formación incipiente de hidratos. Finalmente se muestran algunos ejemplos y su discusión.

En el capítulo 4 se describen los tipos de tuberías que existen en el sistema de producción de gas y se mencionan los trabajos que se han hecho para predecir el comportamiento de la presión y temperatura en estas tuberías. Principalmente se detallan los fundamentos de un modelo mecanístico, basado en la velocidad promedio del fluido, y de varios métodos cortos como son los de Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth. De igual manera, se indican los métodos más empleados en la industria petrolera para prevenir la formación de hidratos en tuberías. Además, se muestra el algoritmo de cálculo para los potenciales de formación de hidratos en tuberías. Finalmente, se reportan los potenciales de formación de hidratos en tuberías usando tanto el modelo mecanístico como los métodos cortos para calcular los gradientes de presión y temperatura en la tubería. Se consideraron dos ejemplos: una tubería con un flujo de metano y otra con nitrógeno.

Por último, el capítulo 5 contiene las conclusiones del trabajo y las sugerencias para trabajos futuros.

Capítulo 2

Hidratos: Estructuras y modelos

En esta sección se detallan aspectos relacionados con las estructuras de los hidratos como son sus propiedades y las sustancias que forman cada tipo de estructura. Se describen también los fundamentos y las ecuaciones implicadas en la teoría de van der Waals y Platteeuw la cual ha sido usada para describir la fase hidrato en diferentes trabajos, incluyendo el presente.

2.1. Estructuras de los hidratos

La estructura de un hidrato consiste de una red de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno en una manera similar a la forma en que están unidas en el hielo. Dentro de los intersticios vacantes o cavidades de la red se encuentran moléculas de una especie huésped unidas a las moléculas de agua por fuerzas de van der Waals dando estabilidad al sistema y formando el hidrato. La red de moléculas de agua es metaestable y no puede existir sin al menos una ocupación parcial de sus cavidades por las moléculas huésped.

Por otra parte, cuando la especie huésped es única entonces se dice que el hidrato es simple; en caso contrario, el hidrato es mixto. El número de moléculas huésped por moléculas de agua en la fase hidrato está determinado por las condiciones de presión y

temperatura a las cuales se forman. Usualmente la relación molecular huésped:agua varía de 1:6 a 1:19 en los hidratos simples [48]. Estas variaciones causan que los hidratos sean conocidos como compuestos no estequiométricos.

Las diferentes cavidades de la red de moléculas de agua están representadas por cinco tipos de poliedros denominados: 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ y $5^{12}6^8$. Jeffrey [22] sugirió la nomenclatura (n^m) para estos poliedros donde m es el número de caras con n bordes. Por ejemplo, la cavidad 5^{12} es un poliedro con doce caras cuyos cinco bordes le producen una forma pentagonal (Ver Figura 2.1).

Los hidratos tipo I y II tienen dos tipos de cavidades denominadas chicas y grandes mientras que los hidratos tipo H están formados por tres cavidades denominadas chicas, medianas y grandes. Las cavidades difieren no solo en tamaño sino también en la forma. En particular la cavidad chica tiene la misma forma en las tres estructuras. El tipo de estructura formada está determinado por la naturaleza química, forma y tamaño molecular de las especies huésped y la manera en que están unidas las cavidades chicas en el hidrato. En general, ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores al 95% mientras la ocupación de las cavidades chicas es del orden del 50% [48]. Los números de coordinación z_i , que indican el número de oxígenos en la periferia de cada cavidad, y los radios de las cavidades R_i no cambian en función de las moléculas huésped. Los números de coordinación para todas las cavidades de las estructuras I, II y H son conocidos debido a que la localización de las moléculas de agua que forman las cavidades está determinada a través de estudios cristalográficos. De igual manera han sido determinados los radios de las cavidades para las estructuras I y II. En el caso de la estructura H, los radios de las cavidades no han sido determinados experimentalmente pero se han estimado a partir de modelos geométricos. Las propiedades de cada una de las cavidades para las tres estructuras son detalladas a continuación y tabuladas en la Tabla 2.1.

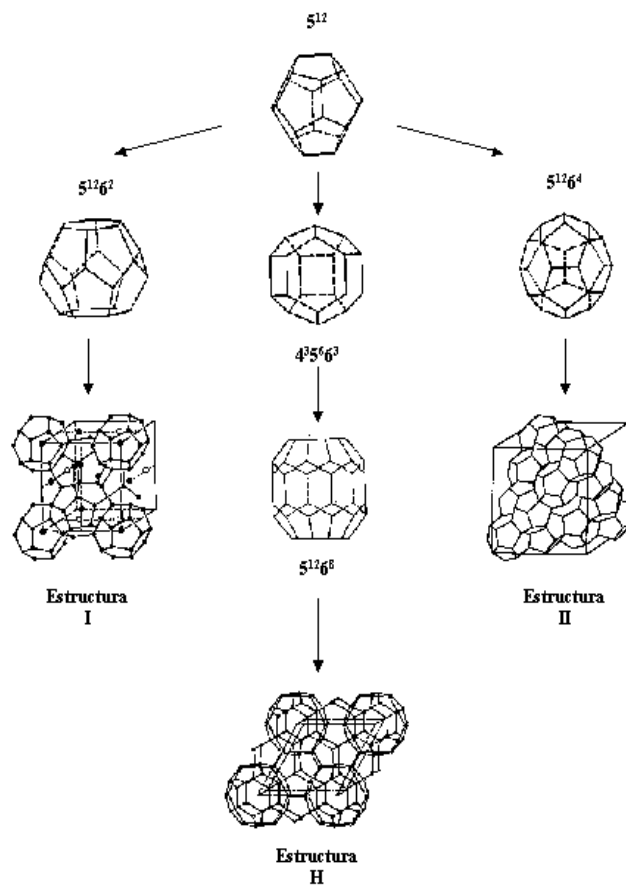


Figura 2.1: Estructuras y cavidades de los hidratos

Estructura	I		II		H		
Descripción	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Cavidades/celda	2	6	16	8	3	2	1
Moléculas H ₂ O/celda	46		136		34		
Radio de la cavidad, Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^a	4.06 ^a	5.71 ^a
Núm. de coordinación	20	24	20	28	20	20	36
^a Estimados de modelos geométricos para estructuras H.							

Tabla 2.1: Propiedades de las cavidades de los hidratos I, II y H

2.1.1. Estructura I.

La unidad cristalina o celda de un hidrato con estructura tipo I, mostrada en la Figura 2.1, es un cubo con una longitud de 12 Å por lado. Cada celda está construida por 46 moléculas de agua que forman dos cavidades chicas dodecaédricas pentagonales regulares (5^{12}) y seis cavidades grandes tetradecaédricas ($5^{12}6^2$). Gases con diámetros menores a 6 Å tales como el metano, etano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico forman este tipo de estructura. Moléculas con un diámetro menor a 4.2 Å como el nitrógeno, argón y kriptón son excepciones que forman hidratos con estructura II [48].

En los casos de hidratos simples, el mismo tipo de molécula puede ocupar tanto las cavidades 5^{12} como las cavidades $5^{12}6^2$ como es el caso del metano y ácido sulfhídrico los cuales ocupan ambas cavidades. En cambio, las moléculas de etano y dióxido de carbono, al no ajustar en las cavidades chicas, únicamente estabilizan las cavidades grandes de los hidratos simples. La cavidad $5^{12}6^2$ tiene una forma achatada lo cual permite que la forma de la molécula huésped juegue un rol importante en la estabilidad del hidrato tipo I [48]. En la Tabla 2.2 se listan los tipos de estructuras que forman los hidratos simples de los principales componentes del gas natural y los rangos de presión a los cuales se forman [48].

Huésped	Estructura	Rango de presión [bar]
Metano	I	26.41-4050
Nitrógeno	II	160.1-3288.9
Etano	I	5.45-33.6
Propano	II	1.65-5.42
i-butano	II	1.09-1.67
Acido sulfhídrico	I	0.93-22.41
Dióxido de carbono	I	13.24-43.7

Tabla 2.2: Estructuras de hidratos simples tipo I y II

2.1.2. Estructura II.

Una celda de un hidrato con estructura II es un cubo con una longitud de 17.3 Å por lado, ver Figura 2.1. Consiste de 136 moléculas de agua que forman dieciséis cavidades chicas dodecaédricas pentagonales (5^{12}) y ocho cavidades grandes hexadecaédricas ($5^{12}6^4$). Estas estructuras pueden contener gases con diámetros moleculares de 6 a 7 Å tales como el propano o isobutano [48].

De la misma manera que los hidratos simples tipo I, las moléculas capaces de ocupar las cavidades 5^{12} de la estructura II también ocuparán las cavidades $5^{12}6^4$. El propano y el isobutano por ser los componentes más grandes del gas natural únicamente forman hidratos simples tipo II. Estas dos especies solo ajustan dentro de las cavidades grandes; en cambio, el nitrógeno forma hidratos simples con estructura II al ocupar ambas cavidades. La mayoría de los gases naturales forman hidratos tipo II porque contienen pequeñas cantidades de propano.

2.1.3. Estructura H.

Los hidratos con estructuras tipo H fueron descubiertos por Ripmeester *et al.* en 1987 [43]. Las moléculas con diámetros menores a 9 Å como el adamantano y el metilciclo-

hexano, con la ayuda de pequeñas moléculas huésped tales como el metano y el ácido sulfhídrico, son capaces de formar hidratos tipo H. En la Figura 2.1 se muestra un cristal con estructura H el cual tiene forma hexagonal con lados de una longitud de 12.26 Å y 10.17 Å [48]. Cada unidad cristalina tiene 34 moléculas de agua que forman seis cavidades poliédricas: una grande ($5^{12}6^8$), tres medianas ($4^35^66^3$) y dos chicas (5^{12}). Una característica importante de este tipo de estructura es la necesidad de dos moléculas de diferentes tamaños para estabilizar la estructura, razón por la cual no existen hidratos simples tipo H. Las especies huésped más pequeñas son gases que ocupan las cavidades chicas y medianas mientras que las especies huésped más grandes son líquidos o sólidos que ocupan las cavidades grandes del hidrato [30].

Los modelos utilizados para predecir las propiedades termodinámicas involucradas en la formación de hidratos con cualquiera de las tres estructuras antes mencionadas se discutirán en la siguiente sección.

2.2. Termodinámica de los hidratos: Teoría de van der Waals y Platteeuw

Las ecuaciones fundamentales para la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos, incluyendo la predicción de las presiones de formación incipiente, fueron derivadas por van der Waals y Platteeuw en 1959. El modelo combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y está basado en las siguientes suposiciones [54]:

1. Las moléculas huésped están localizadas dentro de las cavidades y una cavidad nunca puede contener más de una molécula huésped.
 2. La interacción entre una molécula huésped y una de agua puede ser descrita por una función potencial y la cavidad es considerada perfectamente esférica.
 3. Las moléculas huésped pueden rotar libremente dentro de la cavidad.
-

4. No existe interacción entre moléculas huésped en las diferentes cavidades y las moléculas huésped solamente interactúan con las moléculas de agua más próximas.
5. Las moléculas huésped no distorsionan la red de moléculas de agua del hidrato.

El modelo de van der Waals y Platteeuw sirve para describir el potencial químico del agua en la fase hidrato la cual se puede encontrar en equilibrio con otras fases como hielo, hidrocarburo gaseoso, solución acuosa líquida, hidrocarburo líquido o hidrocarburo sólido.

El cálculo de la fugacidad del agua en la fase hidrato, f_w^H , utiliza como estado de referencia una condición hipotética en la cual se supone que el enrejado formado por el agua no contiene ninguna molécula huésped; obviamente esto implica que se trata de agua pura y no de hidrato. Así, se tiene:

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

donde f_w^β es la fugacidad del agua en el hidrato hipotético, $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ es la diferencia entre el potencial químico del agua en el hidrato vacío hipotético y en la fase hidrato, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos. La expresión para $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ fue derivada por van der Waals y Platteeuw y está dada por:

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_{i=1}^2 \nu_i \ln\left(1 - \sum_{j=1}^{nh} \theta_{ji}\right) \quad (2.2)$$

La ecuación anterior representa el decremento en el potencial químico del agua como resultado de la ocupación de las cavidades del hidrato por nh especies huésped. ν_i es el número de cavidades de tipo i por molécula de agua en una unidad cristalina o celda de hidrato. El valor de las constantes ν_i se puede obtener a partir de los datos mostrados en la Tabla 2.1. La Ecuación 2.2 tiene una importante implicación: El hidrato se comporta como una solución idealmente diluida en la medida en que el potencial químico del agua (solvente) es independiente de la naturaleza de las especies huésped (solutos), y es determinado exclusivamente por la concentración total de los solutos en los diferentes tipos

de cavidades [6]. El parámetro θ_{ji} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo i con moléculas huésped del tipo j y es expresada como:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}\hat{f}_j}{1 + \sum_{j=1}^{nh} C_{ji}\hat{f}_j} \quad (2.3)$$

donde \hat{f}_j es la fugacidad de la especie huésped j en la fase vapor si se trata del equilibrio líquido acuoso-hidrato-vapor. En el caso de tener las especies huésped en una fase condensada no acuosa, entonces el equilibrio es líquido acuoso-hidrato-líquido no acuoso y \hat{f}_j es la fugacidad de la especie huésped en la fase líquida no acuosa. Esta expresión es en realidad una isoterma de adsorción de Langmuir donde solo se permite la adsorción de una molécula por sitio sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Por lo tanto, la constante C_{ji} es referida como la constante de Langmuir.

La combinación de las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 es de vital importancia para los cálculos de equilibrio debido a que se igualan las fugacidades del huésped j en la fase hidrato y en la fase rica en especies huésped sea vapor o líquida. Además, la Ecuación 2.2 muestra que 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.

El cálculo de las constantes de Langmuir, C_{ji} , es posible si se conoce una función potencial que describa las fuerzas intermoleculares en cada una de las cavidades. En las secciones siguientes, se detalla la naturaleza de la función potencial empleada en la predicción de condiciones de formación incipiente de hidratos y la derivación de las constantes de Langmuir.

2.2.1. Potencial de Kihara

Las funciones de energía potencial o funciones potenciales Γ se originan porque las moléculas tienen energía potencial como resultado de su posición relativa a otras moléculas especificada por un conjunto de coordenadas r, θ, ϕ, \dots . Entonces, la fuerza F entre dos

moléculas está relacionada a la energía potencial por:

$$F(r, \theta, \phi, \dots) = -\nabla\Gamma(r, \theta, \phi, \dots) \quad (2.4)$$

El negativo de la energía potencial, $-\Gamma$ es el trabajo que debe realizarse para separar dos moléculas desde una distancia intermolecular r hasta una separación infinita. A menudo las fuerzas intermoleculares son expresadas en términos de las funciones de energías potenciales. La convención típica es que una fuerza de atracción es negativa y una de repulsión es positiva [39].

van der Waals y Platteeuw [54] en su trabajo original usaron la función potencial de Lennard-Jones 12-6 para representar las interacciones binarias huésped-agua en la cavidad. Posteriormente, McKoy y Sinanoglu [29] probaron los potenciales de Lennard Jones 12-6, 28-7 y el de Kihara; encontrando mejores resultados en la predicción de presiones de formación de hidratos usando la función potencial de Kihara para moléculas más grandes y no esféricas. La función potencial de Kihara es actualmente usada en la predicción de formación de hidratos con parámetros ajustados a datos experimentales de disociación de hidratos [48].

El modelo para la función potencial propuesto por Kihara está basado en el potencial de Lennard-Jones. Este último supone que dos moléculas pueden interpenetrarse completamente suponiendo que ellas tienen suficiente energía. Además, considera que las moléculas consisten de centros puntuales rodeados por una nube penetrable o “suave” de electrones. Por otra parte, la función potencial de Kihara considera que las moléculas tienen núcleos impenetrables “duros” rodeados por nubes electrónicas penetrables “suaves”. A diferencia del potencial de Lennard-Jones, la distancia intermolecular del potencial de Kihara es tomada no como la que existe entre centros moleculares sino mas bien como la distancia mínima entre las superficies de los núcleos moleculares [39]. El potencial de Kihara Γ para un par de moléculas con núcleos esféricos está dado por:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{Para } r < 2a \\ 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^6 \right) & \text{Para } r \geq 2a \end{cases} \quad (2.5)$$

donde a es el radio del núcleo molecular esférico, ϵ es la profundidad del pozo energético intermolecular y σ es el diámetro de colisión, *i.e.* la distancia r entre centros moleculares cuando $\Gamma = 0$.

El modelo fue escrito para el caso de núcleos esféricos pero ha sido generalizado para otras formas como tetrahedros, prismas, etc. Debido a que es función de tres parámetros, el modelo es exitoso en el ajuste de datos termodinámicos de una gran cantidad de fluidos no polares incluyendo algunas sustancias complejas cuyas propiedades son representadas pobremente por el modelo de dos parámetros de Lennard-Jones [39].

2.2.2. Constantes de Langmuir

Las constantes de Langmuir C_{ji} para una especie huésped j en una cavidad del tipo i son determinadas integrando la función potencial que describe las interacciones huésped-agua sobre el volumen de la cavidad i [21]. Las cavidades son consideradas esféricamente simétricas lo cual permite suponer a la función potencial independiente de las coordenadas angulares. De esta manera, la ecuación que relaciona a la constante de Langmuir C_{ji} con el potencial esféricamente simétrico $w_{ji}(r)$ de una molécula huésped j a una distancia radial r desde el centro de la cavidad i es:

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i - a_j} \exp\left(\frac{-w_{ji}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (2.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos.

Una vez establecida la función potencial de Kihara para describir las interacciones moleculares huésped-agua dentro de la cavidad del hidrato, McKoy y Sinanoglu [29] usaron la teoría de Lennard-Jones-Devonshire para obtener el potencial esféricamente simétrico, $w_{ji}(r)$, promediando los potenciales dados por la Ecuación 2.5, entre la molécula huésped y cada una de las z_i moléculas de agua distribuidas sobre la superficie de la cavidad esférica i :

$$w_{ji}(r) = 2z_i \epsilon_j \left(\frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{11} r} \left(\delta_{ji}^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta_{ji}^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^5 \right) \right) \quad (2.7)$$

$$\delta_{ji}^N = \frac{1}{N} \left(\left(1 - \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} \right) \quad (2.8)$$

donde, para la cavidad i , N tiene valores de 4, 5, 10 u 11 para δ_i^4 , δ_i^5 , δ_i^{10} y δ_i^{11} respectivamente; r es la distancia de la molécula huésped medida desde el centro de la cavidad; z_i es el número de coordinación y R_i es el radio de la cavidad. Tanto z_i como R_i son reportados en la Tabla 2.1 para cada estructura de hidrato. Los parámetros de Kihara ϵ_j , a_j y σ_j para las interacciones huésped-agua son únicos para cada molécula huésped j y se considera que no cambian en los diferentes tipos de cavidades del hidrato.

Por otra parte, la fugacidad del agua en el hidrato hipotético está dada por:

$$f_w^\beta = f_w^{L^0} \exp \left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L^0}}{RT} \right) \quad (2.9)$$

donde, para calcular f_w^β , se considera como referencia a la fugacidad del agua condensada en su estado puro $f_w^{L^0}$ a la temperatura y presión del sistema, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos. La cantidad $\Delta\mu_w^{\beta-L^0}$ es la diferencia entre el potencial químico del agua en el hidrato hipotético y el que tiene en la fase condensada de agua pura a la presión y temperatura de formación incipiente. Este término fue calculado primero por Marshall *et al.* [27] usando termodinámica clásica y posteriormente simplificado por Holder *et al.* [20] resultando en la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L^0}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_w^{\beta-L^0}}{R_g T^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\Delta v_w^{\beta-L^0}}{R_g T} \right) dP \quad (2.10)$$

En esta ecuación, el término $\Delta\mu_w^0$ es la diferencia en el potencial químico del agua en el hidrato hipotético y en la fase de agua pura congelada. $\Delta\mu_w^0$ es determinado experimentalmente en el punto de referencia (T_0, P_0) . El punto de referencia usualmente es la temperatura de fusión del hielo y presión absoluta cero. El segundo término del lado derecho de la ecuación anterior indica la corrección por temperatura a la presión de referencia y el tercer término representa la corrección por presión a la temperatura de formación incipiente del hidrato. $\Delta h_w^{\beta-L^0}$ y $\Delta v_w^{\beta-L^0}$ son las diferencias de entalpía y volumen molares

respectivamente entre el hidrato hipotético y la fase de agua líquida pura. La diferencia en el volumen molar se supone independiente de la temperatura y la presión. En cambio, la diferencia en la entalpía molar depende de la temperatura a través de:

$$\Delta h_w^{\beta-L^0} = \Delta h_w^0 + \Delta h_w^f + \int_{T_0}^T \Delta C_{p_w}^{\beta-L^0} dT \quad (2.11)$$

donde Δh_w^0 es determinada experimentalmente como la diferencia en la entalpía molar entre el hidrato hipotético y agua pura a la temperatura de referencia T_0 , y Δh_w^f es la diferencia en la entalpía molar entre hielo y agua líquida. Δh_w^f tiene un valor de -6012.35 J/mol para temperaturas por encima del punto de congelación del agua [31]; en caso contrario, tiene un valor igual a cero. $\Delta C_{p_w}^{\beta-L^0}$ es la diferencia en la capacidad calorífica entre el hidrato hipotético y la fase líquida de agua pura. Este término es también dependiente de la temperatura y está dado por:

$$\Delta C_{p_w}^{\beta-L^0} = \Delta C_{p_w}^0 + b(T - T_0) \quad (2.12)$$

El término $\Delta C_{p_w}^0$ se obtiene experimentalmente y es la diferencia en la capacidad calorífica entre el hidrato hipotético y agua pura a la temperatura de referencia T_0 y b es una constante determinada a partir de datos experimentales la cual describe la variación de la capacidad calorífica del agua con la temperatura [21].

Existen diferentes conjuntos de propiedades de referencia, $\Delta \mu_w^0$, $\Delta v_w^{\beta-L^0}$, Δh_w^0 , $\Delta C_{p_w}^0$ y b , reportados en la literatura por varios autores. Esto indica la falta de consistencia y las dificultades que existen para su determinación experimental. Los parámetros son supuestos independientes de la molécula huésped y no consideran distorsiones del enrejado de las moléculas de agua [21]. Existen varios métodos tanto experimentales como analíticos los cuales han sido utilizados para evaluar las propiedades de referencia de las estructuras I y II. En el caso de la estructura H, sus parámetros de referencia han sido optimizados junto con los parámetros de Kihara para obtener el mejor ajuste de datos experimentales de disociación de hidratos usando técnicas de optimización multidimensional [31]. Principalmente, los parámetros $\Delta \mu_w^0$ y Δh_w^0 han sido investigados por varios autores. El valor del parámetro $\Delta v_w^{\beta-L^0}$ permanece prácticamente constante de acuerdo con los

estudios cristalográficos de von Stackelberg [57]; los parámetros reportados por Parrish y Prausnitz [33] son los más utilizados. Asimismo, los parámetros ΔC_{pw}^0 y b reportados por Parrish y Prausnitz [33] y por Holder *et al.* [20] son los más usados en la mayoría de los trabajos hechos sobre hidratos. En las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5 se muestran los parámetros de referencia presentados por varios investigadores para las diferentes estructuras de los hidratos.

	$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)			Δh_w^0 (J/mol)		
	I	II	H	I	II	H
Parrish y Prausnitz [33]	1264	883	—	1150	808	—
Dharmawardhana <i>et al.</i> [13]	1297	937	—	1389	1025	—
Handa y Tse [16]	1287	1068	—	931	764	—
Mehta y Sloan [31]	—	—	1187.5	—	—	846.5

Tabla 2.3: Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia

Autor	$\Delta v_w^{\beta-L^0}$ (cm ³ /mol)		
	I	II	H
Avlonitis ^a [5]	$k_1 = 4,3318$ $k_2 = 0,008103292$ $k_3 = -0,000139944$ $k_4 = 0,000001226$	$k_1 = 4,5518$ $k_2 = 0,005521939$ $k_3 = -0,000148337$ $k_4 = 0,000001220$	—
Parrish y Prausnitz [33]	4.6	5.0	—
^a $\Delta v_w^{\beta-L^0} = k_1 + k_2(T - T_o) + k_3(T - T_o)^2 + k_4(T - T_o)^3$ $T_o = 273,15K$			

Tabla 2.4: Volúmenes molares para el hidrato de referencia

Autor	ΔC_p^0 (J/mol-K)			b (J/mol-K ²)		
	I	II	H	I	II	H
Parrish y Prausnitz [33]	-38.12	—	—	0.141	—	—
Holder <i>et al.</i> [20]	-37.885	—	—	0.177	—	—

Tabla 2.5: Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia

Capítulo 3

Predicción de la presión de formación incipiente de hidratos

Una vez establecidas las ecuaciones del modelo de van der Waals y Platteeuw, en este capítulo se describe el modelo matemático empleado en este trabajo junto con sus parámetros correspondientes para calcular la presión de formación incipiente de hidratos. De la misma manera son presentadas las ecuaciones que servirán para calcular las propiedades termodinámicas de las especies que constituyen los hidratos. Finalmente se presentan algunos ejemplos y su discusión.

3.1. Modelo matemático

El cálculo de la formación incipiente de hidratos en flujos petroleros involucra la consideración de las siguientes fases: hidrato, hielo, líquido acuoso, gas e hidrocarburo líquido. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, los cálculos de mayor interés industrial consideran únicamente líquido acuoso, gas e hidrato. Las condiciones que favorecen este tipo de formación abarcan temperaturas y presiones de hasta 320 K y 230 bar [19]. Siendo el equilibrio líquido acuoso-hidrato-vapor (L_w -H-V) el principal objeto de este trabajo, el problema de encontrar la presión de formación incipiente de los hidratos se resuelve

con el fin de encontrar los límites de la presión donde la fase hidrato aparece para una composición global y temperatura dadas.

El requerimiento termodinámico para el equilibrio de fases es equivalente a la igualdad de las fugacidades de cada componente en todas las fases del sistema. En el caso del equilibrio L_w-H-V para mezclas formadas únicamente por agua y especies huésped, la evaluación del equilibrio entre las fases acuosa, hidrato y vapor es formal, *i.e.* la igualdad de las fugacidades se cumple para cada especie química en todas las fases. Entonces, para el número total de componentes en la mezcla N , las ecuaciones básicas para la condición de equilibrio son:

$$\hat{f}_j^{L_w} = \hat{f}_j^H = \hat{f}_j^V \quad j = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

Considerando que la teoría de van der Waals y Platteeuw supone la igualdad de fugacidades de las especies huésped en las fases gaseosa e hidrato en el cálculo de la fugacidad del agua en el hidrato (Sección 2.2), las N ecuaciones anteriores pueden ser sustituidas por la siguiente ecuación:

$$\hat{f}_w^{L_w} = \hat{f}_w^H = \hat{f}_w^V \quad (3.2)$$

Para mezclas formadas por especies huésped, no huésped y agua, el cálculo del equilibrio satisface la igualdad de las fugacidades únicamente para el agua y las especies huésped. Las ecuaciones en el equilibrio L_w-H-V son:

$$\hat{f}_j^{L_w} = \hat{f}_j^V \quad j = 1, \dots, N_{nh} \quad (3.3)$$

$$\hat{f}_j^{L_w} = \hat{f}_j^H = \hat{f}_j^V \quad j = 1, \dots, N_h \quad (3.4)$$

donde N_h es el número de especies huésped incluyendo el agua y N_{nh} es el número de especies no huésped. De acuerdo con lo indicado anteriormente, las N_h ecuaciones son reemplazadas por la ecuación 3.2 la cual se resuelve junto con las N_{nh} ecuaciones indicadas por la expresión 3.3 para resolver el equilibrio L_w-H-V.

En este trabajo se utiliza una ecuación de estado cúbica generalizada para evaluar las fugacidades en las fases gaseosa y líquida acuosa. El hidrato se modela con la teoría de

van der Waals y Platteeuw. El método de análisis de estabilidad propuesto por Vázquez *et al.* [56] es usado para verificar los resultados del equilibrio de las fases fluidas.

A continuación se detallan los modelos termodinámicos que permiten el cálculo de las fugacidades de todas las especies en cada fase donde se encuentren presentes. Finalmente se muestra el algoritmo de cálculo empleado para predecir la presión de formación incipiente de hidratos en un fluido a temperatura y composición conocida.

3.1.1. Fase hidrato (H)

Las ecuaciones fundamentales para la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos fueron derivadas por van der Waals y Platteeuw en 1959. Su teoría combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y es útil para describir la fugacidad del agua en la fase hidrato:

$$\hat{f}_w^H = f_w^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{R_g T}\right) \quad (3.5)$$

Los términos involucrados en la expresión anterior fueron explicados en la Sección 2.2 junto con los fundamentos y el desarrollo de la teoría de van der Waals y Platteeuw.

Para calcular la fugacidad del agua en la fase hidrato es necesario especificar los parámetros del potencial de Kihara, σ_j , ϵ_j/k y a_j , para las especies huésped j , así como los parámetros del hidrato de referencia $\Delta\mu_w^0$, Δh_w^0 , $\Delta v_w^{\beta-L^0}$, ΔCp_w^0 y b . Como se explicó en el capítulo anterior, se ha determinado una gran diversidad de parámetros de referencia y, para varios conjuntos de ellos, se han optimizado los parámetros de Kihara con el fin de encontrar el mejor ajuste a los datos experimentales de disociación de hidratos. De tal manera que todos los parámetros están relacionados entre sí y sería incorrecto usar unos parámetros de Kihara con parámetros de referencia diferentes a los que se usaron durante su optimización.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran los parámetros de referencia que se usaron en este trabajo y sus respectivos parámetros de Kihara para diversas especies huésped.

Propiedad	Estructura I	Estructura II
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol) [33]	1264	883
Δh_w^0 (J/mol) [13]	1389	1025
$\Delta v_w^{\beta-L^0}$ (cm ³ /mol) [33]	4.6	5.0
ΔCp_w^0 (J/mol-K) [33]	-38.12	
b (J/mol-K ²) [33]	0.141	

Tabla 3.1: Propiedades de referencia

3.1.2. Fase líquida acuosa (L_W)

Modelar una fase líquida que contiene solutos disueltos en agua con muy poca solubilidad y a unas condiciones de presión y temperatura cercanas a las condiciones de formación de hidratos es un problema muy serio. Ha sido práctica común en varios trabajos calcular la solubilidad de las especies huésped en la fase líquida acuosa usando la expresión de Krichevsky y Kasarnovsky [25]. Esta forma de cálculo desafortunadamente dificulta un análisis de estabilidad de las fases y puede resultar en graves problemas de convergencia [6].

En este trabajo se prescinde del uso de la expresión de Krichevsky y Kasarnovsky y se calculan las solubilidades de las especies huésped usando un cálculo riguroso del equilibrio líquido acuoso-vapor, donde la fugacidad de los componentes en la fase acuosa está expresada por:

$$\hat{f}_j^{L_w} = x_j \hat{\phi}_j^{L_w} P \quad (3.6)$$

donde P es la presión del sistema, x_j es la fracción mol y $\hat{\phi}_j^{L_w}$ es el coeficiente de fugacidad del componente j .

Componente*	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$	$a, \text{Å}$
Metano	3.1650	154.54	0.3834
Etano	3.2641	176.40	0.5651
Propano	3.3093	203.31	0.6502
i-Butano	3.0822	225.16	0.8706
n-Butano	2.9125	209.00	0.9379
Acido sulfhídrico	3.1530	204.85	0.3600
Nitrógeno	3.0124	125.15	0.3526
Dióxido de carbono	2.9818	168.77	0.6805
*Parámetros optimizados por Sloan [48], usando los parámetros de referencia de la Tabla 3.1			

Tabla 3.2: Parámetros de Kihara

3.1.3. Fase vapor (V)

Las fugacidades de los componentes en la fase vapor son calculadas usando la siguiente expresión:

$$\hat{f}_j^V = y_j \hat{\phi}_j^V P \quad (3.7)$$

donde y_j y $\hat{\phi}_j^V$ son la fracción mol y el coeficiente de fugacidad para el componente j a la presión del sistema P . El coeficiente de fugacidad es calculado con la misma ecuación de estado usada para la fase líquida acuosa. Cualquier ecuación puede ser usada, siendo las de Peng-Robinson, Soave, Valderrama y Trebble-Bishnoi las más usadas en el cálculo de equilibrio de fases de sistemas con formación de hidratos.

3.1.4. Algoritmo de cálculo para la estimación de presiones de formación incipiente de hidratos

La forma en que se realizan los cálculos se muestra en la Figura 3.1 y se explica a continuación:

1. Especificar la temperatura de formación incipiente T y la composición z_j para cada componente j de la mezcla.
 2. Suponer una estructura para el hidrato, sea tipo I o II y una presión de formación incipiente inicial P .
 3. Calcular las constantes de Langmuir C_{ji} para las especies huésped j en todas las cavidades i usando las Ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8 y los parámetros de la Tabla 3.2.
 4. Resolver el equilibrio L_w -V para todos los componentes a la T y P usando las Ecuaciones 3.6 y 3.7 junto con una ecuación de estado.
 5. Calcular θ_{ji} la fracción de ocupación de las cavidades i del hidrato por cada especie huésped j usando la Ecuación 2.3.
 6. Calcular $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ usando la Ecuación 2.2.
 7. Calcular $\Delta\mu_w^{\beta-L^0}$ usando las Ecuaciones 2.10, 2.12, 2.11 y los parámetros de la Tabla 3.1.
 8. Usando una ecuación de estado y la Ecuación 3.6, calcular $f_w^{L^0}$ la fugacidad del agua líquida pura a T y P .
 9. Calcular la fugacidad del agua en el hidrato hipotético f_w^β con la Ecuación 2.9.
 10. Calcular la fugacidad del agua en la fase hidrato f_w^H usando la Ecuación 2.1.
 11. Si se satisface la ecuación 3.2 dentro de cierta tolerancia, la presión supuesta es correcta para la estructura considerada en el paso 2. En caso contrario, suponer
-

una nueva presión usando un método de Newton-Rhapson y repetir desde el paso 4 hasta lograr la convergencia.

12. Repetir los pasos 2 a 11 para el otro tipo de estructura del hidrato.
13. Comparar las presiones de formación incipiente de hidratos para los dos tipos de estructuras y, de acuerdo a la teoría de van der Waals y Platteeuw, la estructura con menor presión de formación incipiente es la estructura más estable y será la que prevalecerá sobre la otra.

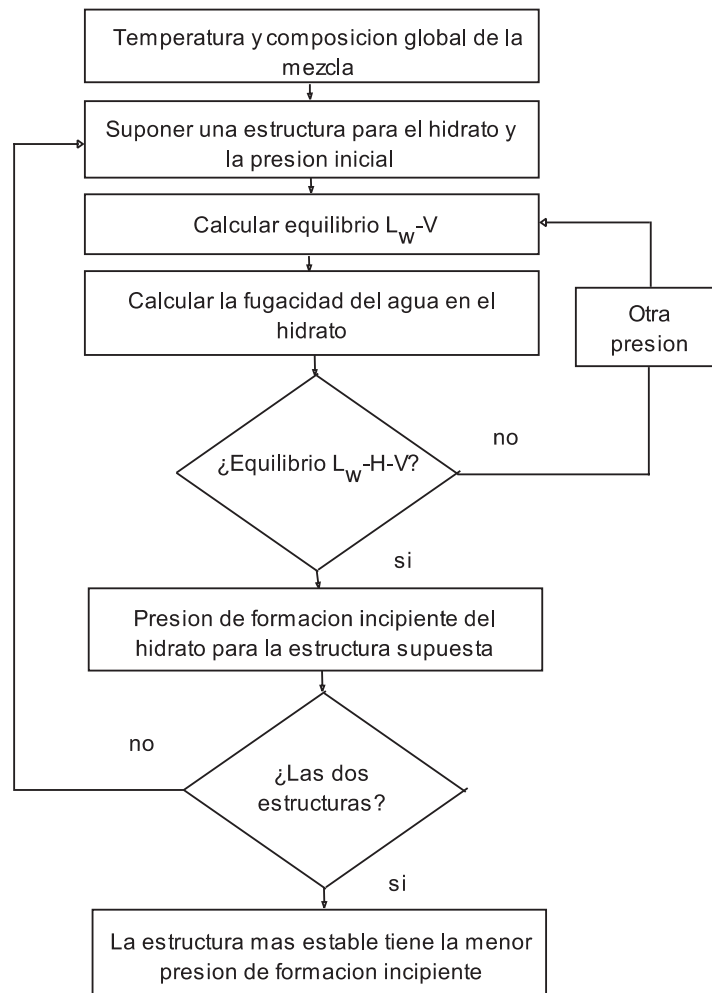


Figura 3.1: Diagrama de cálculo para las presiones de formación incipiente de hidratos

3.2. Propiedades termodinámicas

Para cualquier sustancia, sea pura o mezcla, todas las propiedades termodinámicas de interés en un equilibrio de fases pueden ser calculadas a través de mediciones térmicas o volumétricas. Sin embargo, estas mediciones pueden ser muy costosas o difíciles de obtener; razón por la cual existen las ecuaciones de estado que permiten calcular las propiedades termodinámicas a partir de variables medibles como el volumen y la temperatura.

3.2.1. Ecuación de estado generalizada

Las ecuaciones de estado cúbicas basadas en la ecuación de van der Waals se han distinguido por su rapidez y precisión para cálculos ingenieriles. La misma ecuación de estado puede utilizarse tanto para gas como para líquido y para condiciones de altas y bajas presiones, además de facilitar la implementación de un análisis de estabilidad.

Reid *et al.* [42] presentan una ecuación generalizada para ecuaciones de estado con dos parámetros; sin embargo, Mika [32] presenta un tratamiento generalizado de varias ecuaciones de estado cúbicas incluyendo las presentadas por Reid *et al.* [42], además de otras con hasta cuatro parámetros. La ecuación de estado generalizada por Mika incluye las ecuaciones de Redlich-Kwong [41], Soave-Redlich-Kwong [50], Peng-Robinson [35], Harmens-Knapp [17], Schmidt-Wenzel [47], Patel-Teja [34], Adachi-Lu-Sugie [1], Adachi-Sugie-Lu [2], Valderrama-Cisternas [52] y Yu-Lu [58].

En este trabajo, el cálculo de las propiedades termodinámicas de los fluidos que forman hidratos se realiza a través de un algoritmo presentado por Vázquez *et al.* [56] usando la ecuación generalizada de Mika. Además, esta ecuación generalizada se complementa con la ecuación de estado cúbica de Trebble-Bishnoi [51], la cual ha sido utilizada por varios autores para el cálculo de las propiedades termodinámicas de las especies involucradas en la formación de hidratos. La ecuación de Trebble-Bishnoi contiene cuatro parámetros, donde el parámetro b a diferencia de las otras ecuaciones de estado que se incluyen en la ecuación generalizada de Mika, es dependiente de la temperatura.

Todas las ecuaciones de estado anteriores y cualquier ecuación de estado cúbica del tipo de van der Waals, como la de Trebble-Bishnoi, pueden ser representadas por la siguiente fórmula general:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (3.8)$$

Una forma equivalente a la ecuación anterior es:

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad (3.9)$$

donde:

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.10)$$

$$B^* = \frac{bP}{R^2T^2} \quad (3.11)$$

Existen muchas aproximaciones que pueden ser empleadas para calcular los parámetros a , b , c y d que aparecen en las ecuaciones de estado cúbicas. Una de tales aproximaciones es escoger los valores de dichos parámetros en base a las propiedades críticas del fluido:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} F \quad (3.12)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} F_b \quad (3.13)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.14)$$

$$d = \Omega_d \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.15)$$

donde R es la constante universal de los gases, P_c , T_c y V_c son la presión, temperatura y volumen críticos de la sustancia, respectivamente. La cantidad F representa la dependencia de la temperatura del parámetro a . La mayoría de las ecuaciones de estado anteriores tienen la siguiente fórmula para F :

$$F = \left(1 + f \left(1 - T_r^{1/2}\right)\right)^2 \quad (3.16)$$

Sin embargo, existen ecuaciones de estado que no siguen esta expresión para el parámetro F . En las Tablas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 se listan las expresiones de los coeficientes F y f , así como los parámetros u , w , Ω_a , Ω_b , Ω_c y Ω_d para las diferentes ecuaciones de estado. El coeficiente F_b indica la manera en que el parámetro b varía con la temperatura, lo cual únicamente es válido para la ecuación de estado de Trebble-Bishnoi, ver Tabla 3.7.

Por otra parte, la forma de la ecuación de estado se conserva en el caso de mezclas; sin embargo, ahora sus parámetros a , b , c y d son funciones de la composición a través de ciertas ecuaciones llamadas reglas de mezclado. La forma convencional de las reglas de mezclado para cada uno de los parámetros de una ecuación de estado son:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.17)$$

$$b = \sum_j x_j b_j \quad (3.18)$$

$$c = \sum_j x_j c_j \quad (3.19)$$

$$d = \sum_j x_j d_j \quad (3.20)$$

Con la siguiente regla de combinación para el parámetro a :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (3.21)$$

donde k_{ij} son los llamados parámetros de interacción los cuales son usados para ajustar la regla de combinación de tal forma que se logre una mejor representación de los datos experimentales, si estos existen. En ausencia de datos experimentales es costumbre suponerlos igual a cero. En este trabajo se usaron las reglas de mezclado convencionales, descritas anteriormente, con parámetros de interacción iguales a cero.

3.3. Ejemplos y discusión

En esta sección se muestran las estimaciones obtenidas para las presiones de formación incipiente de hidratos para diferentes especies huésped. En el trabajo presente se

estudiaron hidratos simples de metano y nitrógeno los cuales forman hidratos tipo I y II respectivamente según la evidencia experimental. En todos los casos se tienen tres fases: vapor, hidrato y una fase acuosa. El caso de nitrógeno se incluye por su uso en la actualidad como gas de inyección en una técnica de recuperación de petróleo, razón por la cual es de vital importancia conocer las condiciones termodinámicas que favorecen la formación de hidratos para estos fluidos. Por otra parte, el metano fue elegido por ser el principal componente del gas natural.

3.3.1. Hidratos de nitrógeno

Por razones de claridad, las presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno obtenidas usando varias ecuaciones de estado cúbicas se muestran separadamente en dos figuras, ver Figuras 3.2 y 3.3. La región con formación de hidratos en ambas figuras se encuentra a la izquierda de las líneas trifásicas L_w -H-V para cada ecuación de estado analizada. Las dos gráficas contienen los datos experimentales obtenidos por varios autores y reportados en Sloan [48].

Los errores porcentuales relativos se presentan en la Tabla 3.8. Los resultados numéricos muestran que el mejor ajuste se obtuvo con las ecuaciones de Patel-Teja y Harmens-Knapp mientras que el peor ajuste se obtuvo con la ecuación de Peng-Robinson. En todos los casos se predicen hidratos con estructura II lo cual concuerda con los resultados experimentales. La ecuación de Peng-Robinson produce resultados mucho más alejados de los experimentales a presiones altas en comparación con las demás ecuaciones de estado.

La mezcla analizada contiene 30 % de agua en base molar; sin embargo, resultados similares pueden ser obtenidos para otras composiciones debido a que, de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs para un sistema trifásico con dos componentes, queda solamente un grado de libertad el cual corresponde a la temperatura para este caso.

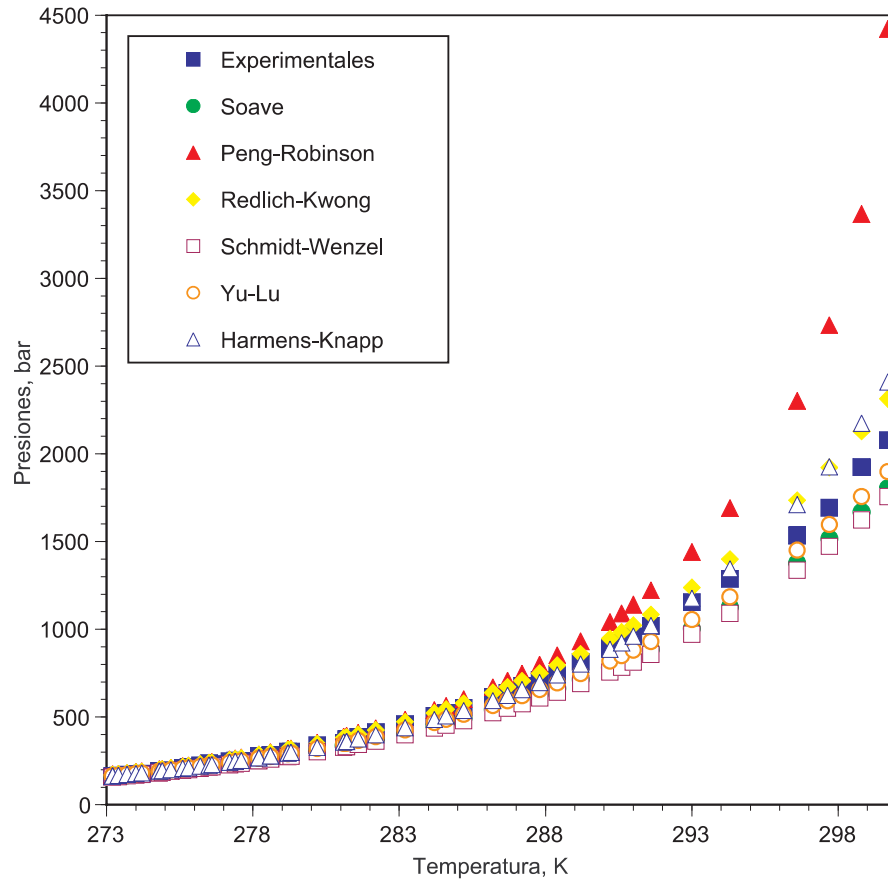


Figura 3.2: Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno (a)

3.3.2. Hidratos de metano

En las Figuras 3.4 y 3.5 se reportan las predicciones para la presión de formación incipiente de hidratos de metano usando varias ecuaciones de estado cúbicas para una mezcla molar de 30 % agua y 70 % metano. De igual manera, ambas gráficas contienen los datos experimentales para el equilibrio L_w -H-V reportados en Sloan [48]. En la Tabla 3.9 se muestran los errores porcentuales relativos obtenidos para cada una de las ecuaciones de estado. En este caso, el mejor ajuste se obtuvo con las ecuaciones de Valderrama-Cisternas y Harmens-Knapp mientras que el peor ajuste se obtuvo con la ecuación de Peng-Robinson. La mayoría de las ecuaciones de estado muestran un buen ajuste a presiones

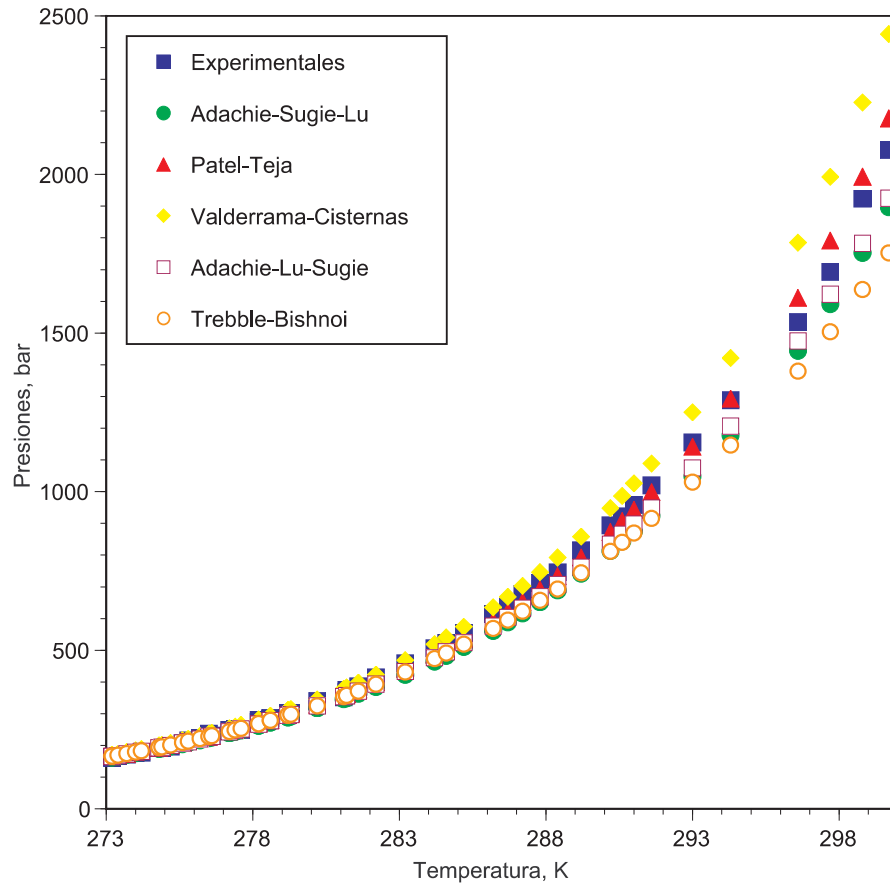


Figura 3.3: Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno (b)

bajas.

En la predicción de hidratos de metano se encontró un comportamiento muy peculiar que puede aparecer en la predicción de otros hidratos. La predicción de la presión de formación incipiente para las estructuras I y II es muy semejante como se indica en la Figura 3.6. Este comportamiento es común en la predicción con todas las ecuaciones usadas en este trabajo aunque los resultados mostrados corresponden únicamente a los obtenidos con la ecuación de Valderrama-Cisternas. Se observa que se predice la formación del hidrato con estructura II cuando la presión es baja; en caso contrario, la predicción favorece a la estructura I. El cambio estructural del hidrato se obtiene aproximadamente en el punto experimental que tiene una temperatura de 294.3 K para todas las ecuaciones

de estado.

Por otro lado, la información experimental indica que en todas las condiciones mostradas en la Figura 3.6 se forma el hidrato con estructura I. Una posible explicación de este comportamiento en la predicción es que los parámetros del hidrato de referencia indicados en la Tabla 3.1 así como sus respectivos parámetros de Kihara no son correctos y debieran ser optimizados. Debe considerarse que, para la determinación de esos valores, siempre se asume que existe una independencia total del tipo de compuesto huésped lo cual es una fuente potencial de error. Otra explicación a este cambio de estructura puede tener su origen en las relaciones que existen entre los diámetros moleculares de las especies huésped y los diámetros de las cavidades. Sloan [48] muestra estas relaciones para el metano y otros compuestos encontrando que el hidrato simple de metano siempre ocupa la cavidad chica de la estructura I con una relación de diámetros de 0.86. Dicha relación para la cavidad chica de la estructura II es de 0.87. La diferencia tan pequeña que existe entre ambas relaciones podría ser la causa de la transición de la estructura II a la estructura I para el hidrato simple de metano.

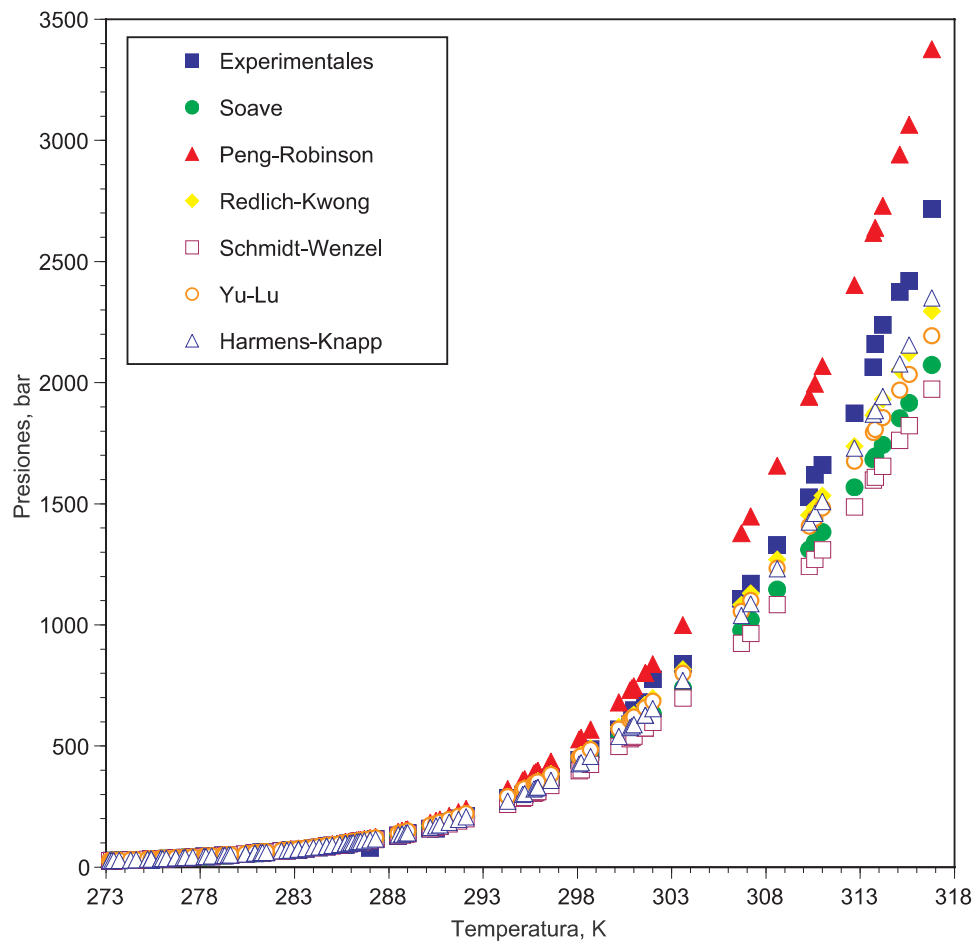


Figura 3.4: Presiones de formación incipiente de hidratos de metano (a)

Ecuación	Coeficientes
RK [41]	$u = 1,0$ $w = 0,0$ $\Omega_a = 0,42748$ $\Omega_b = 0,08664$ $\Omega_c = 0,0$ $\Omega_d = 0,0$ $F = Tr^{-1/2}$
SRK [50]	$u = 1,0$ $w = 0,0$ $\Omega_a = 0,42748$ $\Omega_b = 0,08664$ $\Omega_c = 0,0$ $\Omega_d = 0,0$ $f = 0,480 + 1,547\omega - 0,176\omega^2$
PR [35]	$u = 2,0$ $w = -1,0$ $\Omega_a = 0,45724$ $\Omega_b = 0,07780$ $\Omega_c = 0,0$ $\Omega_d = 0,0$ $f = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$

Tabla 3.3: Coeficientes para las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong, Soave y Peng-Robinson

Ecuación	Coeficientes
SW [47]	$u = 1,0 + 3\omega$ $w = -3\omega$ $\Omega_a = (1 - \zeta_c(1 - \beta))^3$ $\Omega_b = \beta\zeta_c$ $\Omega_c = 0,0$ $\Omega_d = 0,0$ $\zeta_c = 1/(3(1 + \beta\omega))$ $\beta^3 + (3/(6\omega + 1))\beta^2 + (3/(6\omega + 1))\beta - (1/(6\omega + 1)) = 0$ $Tr \leq 1 : f = f_o + (5Tr - 3f_o - 1)^2/70$ $Tr > 1 : f = f_o + (4 - 3f_o)^2/70$ $f_o = 0,465 + 1,347\omega - 0,528\omega^2$
YL [58]	$u = \alpha$ $w = \alpha - 3$ $\Omega_a = 0,46863 - 0,03783\omega + 0,00752\omega^2 \quad \Omega_c = 0,0$ $\Omega_b = 0,08928 - 0,03409\omega - 0,00518\omega^2 \quad \Omega_d = 0,0$ $\alpha = 1,70083 + 0,64846\omega + 0,89593\omega^2$ $Tr \leq 1 : \log F = f(f_1 + f_2Tr + f_3Tr^2)(1 - Tr)$ $Tr > 1 : \log F = f(f_1 + f_2 + f_3)(1 - Tr)$ $\omega < 0,49 :$ $f = 0,40685 + 1,87907\omega - 0,79264\omega^2 + 0,73752\omega^3$ $f_1 = 0,53684, \quad f_2 = -0,39244, \quad f_3 = 0,26507$ $0,49 < \omega < 1 :$ $f = 0,58198 - 0,17142\omega + 1,84441\omega^2 - 1,19047\omega^3$ $f_1 = 0,79355, \quad f_2 = -0,53409, \quad f_3 = 0,37273$

Tabla 3.4: Coeficientes para las ecuaciones de estado de Schmidt-Wenzel y Yu-Lu

Ecuación	Coeficientes
HK [17]	$u = \alpha$ $w = 1 - \alpha$ $\Omega_a = 1 + 3\zeta_c(-1 + \zeta_c + \beta(1 - 2\zeta_c)) + \beta^2\zeta_c^2$ $\Omega_b = \beta\zeta_c$ $\Omega_c = 0,0$ $\Omega_d = 0,0$ $\alpha = 1 + (1 - 3\zeta_c)/\beta\zeta_c$ $\zeta_c = 0,3211 - 0,080\omega + 0,0384\omega^2$ $\beta = 0,10770 + 0,7640\zeta_c - 1,24282\zeta_c^2 + 0,96210\zeta_c^3$ $Tr \leq 1 : F = (1 + f_1(1 - Tr^{1/2}) - f_2(1 - Tr^{-1}))^2$ $Tr > 1 : F = 1 - (0,625 + 1,522\omega) \ln Tr + (0,153 + 0,41\omega)(\ln Tr)^2$ $\omega \leq 0,2 :$ $f_1 = 0,50 + 0,27767\omega + 2,17225\omega^2$ $f_2 = -0,22 + 0,338\omega - 0,845\omega^2$ $\omega > 0,2 :$ $f_1 = 0,41311 + 1,14657\omega$ $f_2 = 0,0118$
ASL [2]	$u = 2\Omega_c/\Omega_b$ $w = -\Omega_c^2/\Omega_b^2$ $\Omega_a = 0,43711 + 0,02366\omega + 0,10538\omega^2 + 0,10164\omega^3$ $\Omega_b = 0,08779 - 0,02181\omega - 0,06708\omega^2 + 0,10617\omega^3$ $\Omega_c = 0,05060 + 0,04184\omega + 0,16413\omega^2 - 0,03975\omega^3$ $\Omega_d = 0,0$ $f = 0,4406 + 1,7039\omega - 1,729\omega^2 + 0,9929\omega^3$

Tabla 3.5: Coeficientes para las ecuaciones de estado de Harmens-Knapp y Adachi-Sugie-Lu

Ecuación	Coeficientes
PT [34]	$u = (\Omega_b + \Omega_c)/\Omega_b$ $w = -\Omega_c/\Omega_b$ $\Omega_a = 3\zeta_c^2 + \Omega_b(3(1 - 2\zeta_c) + \Omega_b) + \Omega_c$ $\Omega_b^3 + (1 + \Omega_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0$ $\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$ $\Omega_d = 0$ $\zeta_c = 0,32903 - 0,07680\omega + 0,02120\omega^2$ $f = 0,42241 + 1,30982\omega - 0,29594\omega^2$
VC [52]	$u = (\Omega_b + \Omega_c)/\Omega_b$ $w = -\Omega_c/\Omega_b$ $\Omega_a = 0,69368 - 1,06344z_c + 0,68290z_c^2 - 0,21044z_c^3 + 0,0037527z_c^4$ $\Omega_b = 0,025987 + 0,18075z_c + 0,06126z_c^2$ $\Omega_c = 0,57750 - 1,89841z_c$ $\Omega_d = 0,0$ $f = -6,608 + 70,43z_c - 159z_c^2$
ALS [1]	$u = (-\Omega_c + \Omega_d)/\Omega_b$ $w = -\Omega_c\Omega_d/\Omega_b^2$ $\Omega_a = 0,44869 + 0,04024\omega + 0,01111\omega^2 - 0,00576\omega^3$ $\Omega_b = 0,08974 - 0,03452\omega + 0,00330\omega^2$ $\Omega_c = 0,03686 + 0,00405\omega - 0,01073\omega^2 + 0,00157\omega^3$ $\Omega_d = 0,15400 + 0,14122\omega - 0,00272\omega^2 + 0,00484\omega^3$ $f = 0,4070 + 1,3787\omega - 0,2933\omega^2$

Tabla 3.6: Coeficientes para las ecuaciones de estado de Patel-Teja, Valderrama-Cisternas, Adachi-Lu-Sugie

Ecuación	Coeficientes
TB [51]	$u = (\Omega_b F_b + \Omega_c) / \Omega_b$
	$w = -(\Omega_c \Omega_b F_b + \Omega_d^2) / \Omega_b^2 F_b^2$
	$\Omega_a = 2\Omega_b \Omega_c + \Omega_b + \Omega_c + \Omega_b^2 + \Omega_d^2 + 3\zeta_c^2$
	$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2 \Omega_b - (\Omega_d^2 + \zeta_c^3)$
	$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$
	$\Omega_d = (0,341V_c - 0,005)(P_c/RT_c)$ $V_c [m^3/kmol]$
	$\zeta_c = 1,075Z_c$
	$F = \exp(q_1(1 - T_r))$
	$\omega < -0,10 :$ $q_1 = 0,66208 + 4,63961\omega + 7,45183\omega^2$
	$-0,10 \leq \omega \leq 0,40 :$ $q_1 = 0,35 + 0,7924\omega + 0,1875\omega^2 - 28,93(0,3 - Z_c)^2$
	$\omega > 0,40 :$ $q_1 = 0,32 + 0,9424\omega - 28,93(0,3 - Z_c)^2$
	$T \leq T_c : F_b = 1 + q_2(1 - T_r + \ln T_r)$ $T > T_c : F_b = 1$
	$\omega < -0,0423 :$ $q_2 = 0$
$-0,0423 \leq \omega \leq 0,30 :$ $q_2 = 0,05246 + 1,15058\omega - 1,99348\omega^2$ $+1,59490\omega^3 - 1,39267\omega^4$	
$\omega > 0,30 :$ $q_2 = 0,17959 + 0,23471\omega$	

Tabla 3.7: Coeficientes para la ecuación de estado de Trebble-Bishnoi

Ecuación	Error %
Soave	7.64
Peng-Robinson	13.59
Redlich-Kwong	5.25
Schmidt-Wenzel	9.78
Yu-Lu	4.48
Harmens-Knapp	2.89
Adachi-Sugie-Lu	5.09
Patel-Teja	2.26
Valderrama-Cisternas	5.25
Adachi-Lu-Sugie	3.64
Trebble-Bishnoi	4.87

Tabla 3.8: Errores para los hidratos de nitrógeno

Ecuación	Error %
Soave	5.27
Peng-Robinson	11.56
Redlich-Kwong	4.41
Schmidt-Wenzel	6.77
Yu-Lu	5.61
Harmens-Knapp	4.00
Adachi-Sugie-Lu	4.88
Patel-Teja	4.25
Valderrama-Cisternas	3.88
Adachi-Lu-Sugie	6.20
Trebble-Bishnoi	6.86

Tabla 3.9: Errores para los hidratos de metano

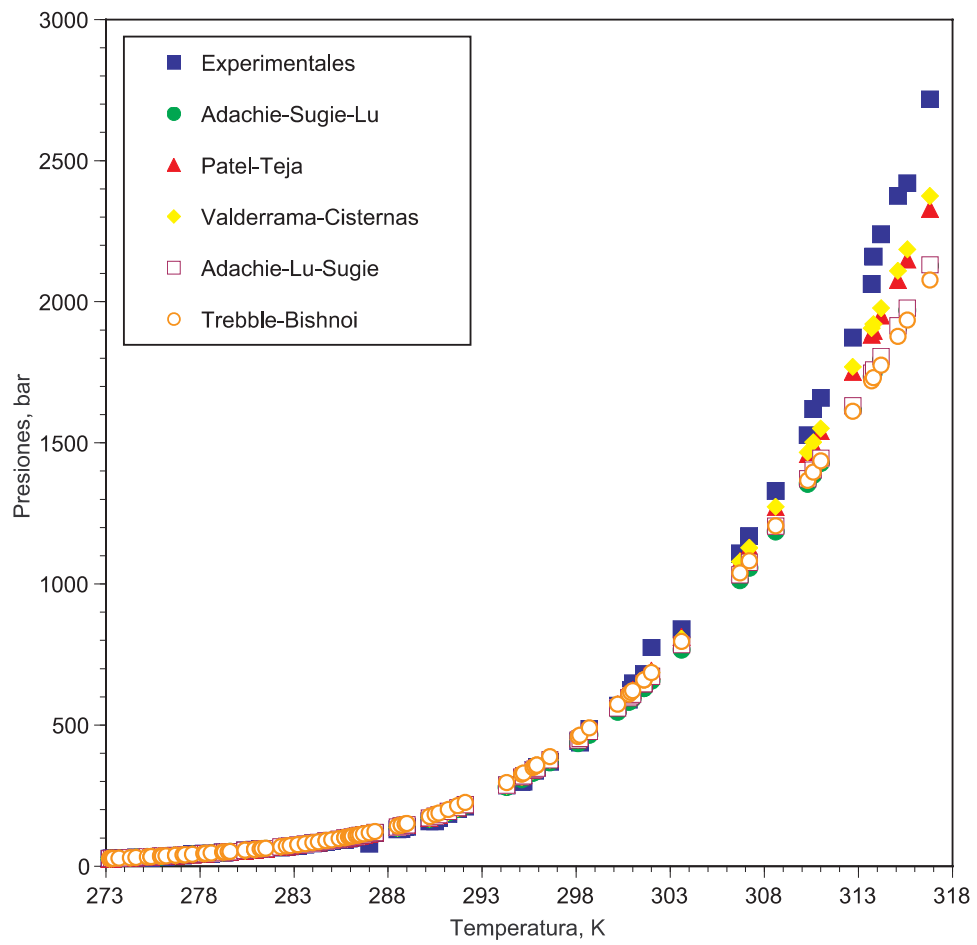


Figura 3.5: Presiones de formación incipiente de hidratos de metano (b)

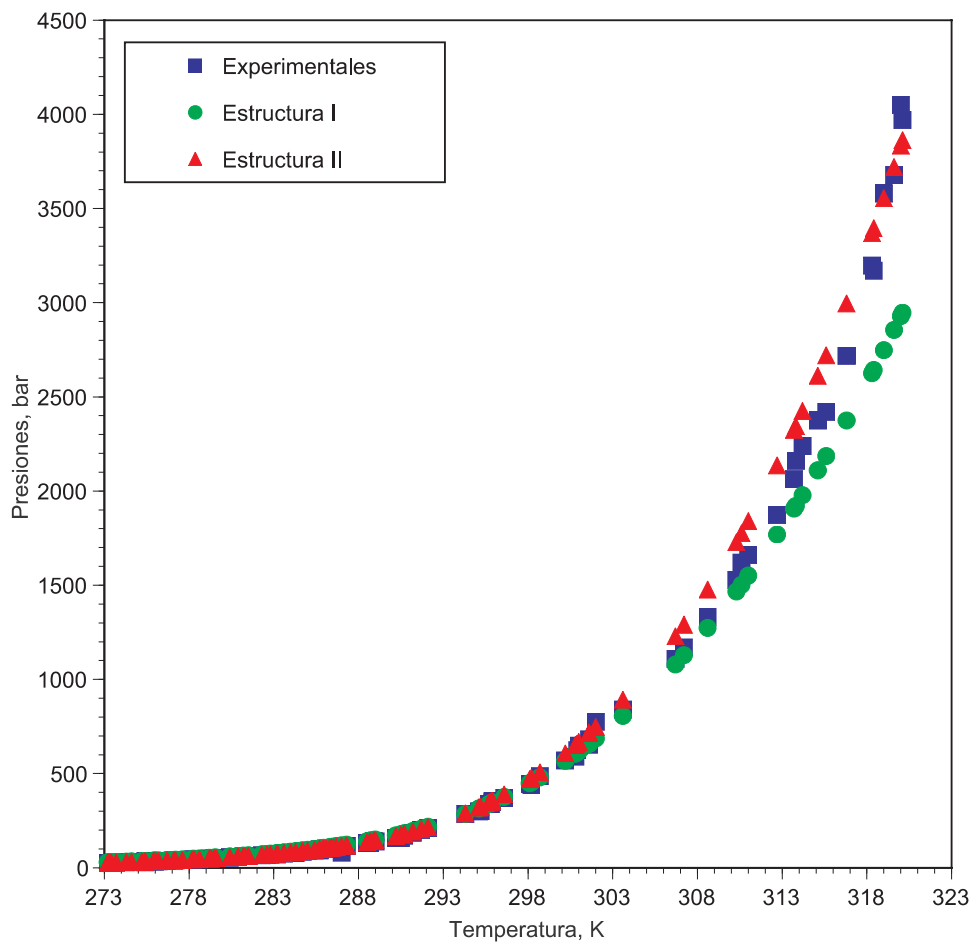


Figura 3.6: Cambio de estructura en los hidratos de metano

Capítulo 4

Formación de hidratos en tuberías

Las tuberías son las unidades de proceso más usadas en las operaciones de producción de gas y petróleo. Predecir la posibilidad de formación de hidratos a lo largo de las tuberías se ha vuelto un tópico muy importante a medida que el requerimiento de gas natural se ha incrementado y existe la posibilidad de obstrucción de las líneas cuando los fluidos que transportan contienen agua.

En este capítulo se mencionan los trabajos hechos para predecir el comportamiento de la presión y la temperatura del fluido que atraviesa una tubería. Se describen los tipos de tuberías que existen en el sistema de producción de gas y se detallan el modelo mecánico de la velocidad promedio y algunos métodos cortos. Además, se mencionan los principales métodos que existen en la industria para evitar la formación de hidratos. Finalmente, se define el concepto de potencial de formación de hidratos y se discuten algunos ejemplos.

4.1. Flujo de fluidos en tuberías

Muchos problemas ingenieriles están relacionados con el flujo en ductos como es el flujo de agua potable y residual de una ciudad o el bombeo de petróleo y gas por tuberías. El flujo de fluidos en conductos es un área fundamental en los procesos de manufactura de la industria química de tal manera que una bomba se puede interpretar como el corazón

de tales procesos en cuyo caso las tuberías y canales que transportan los fluidos son las arterias [10].

Generalmente en los problemas de flujo en tuberías se trata de obtener las distribuciones de presión y temperatura en el fluido para una velocidad volumétrica de flujo. El cálculo de los gradientes de presión es importante en las tuberías que transportan el gas natural desde los pozos hasta las refinerías; asimismo la distribución de temperaturas es significativa cuando se calculan gradientes de presión en pozos geotérmicos, en pozos con inyección de vapor o en tuberías con gas húmedo que atraviesan climas fríos [9]. Las bajas temperaturas y las altas presiones que pueden existir en las situaciones anteriores implican un alto riesgo de formación de hidratos en las tuberías.

Por otra parte, las distribuciones de presión y temperatura deben ser resueltas de manera rigurosa como un solo problema aunque ha sido costumbre trabajarlos de manera separada. El método del análisis transiente de la presión es el más usado para evaluar el comportamiento de pozos y reservorios. En el caso de tuberías de producción de gas, los métodos para predecir el comportamiento de la presión recomendados por la API incluyen: Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth. De la misma manera se han desarrollado varias soluciones aproximadas para la transferencia de calor entre el fluido que se mueve dentro de la tubería y el medio ambiente exterior, el cual puede ser agua, aire, aislante o arena, para estimar la temperatura final del fluido [55]. Una solución rigurosa basada en diferencias finitas ha sido desarrollada por Marshall y Lie [28]. Hasan y Cabir han usado el principio de superposición para tomar en cuenta el cambio gradual en la velocidad de transferencia de calor entre el pozo y sus alrededores durante el proceso de producción de gas [18]. En general, los cálculos de la transferencia de calor son siempre preferibles a suponer una distribución conocida de temperaturas como ha sido la práctica común [9].

Existen también algunos intentos por resolver simultáneamente los perfiles de presión y temperatura usando modelos mecanísticos. Sin embargo, parece ser que la mayoría de estos modelos terminan sobresimplificando el cálculo de las propiedades termodinámicas al suponer comportamiento de gas ideal y factores de compresibilidad constantes [3]. Vázquez

[55] presenta un modelo mecanístico basado en el promedio aritmético de la velocidad del fluido a la entrada y a la salida de la tubería. De esta forma, el modelo transforma el conjunto de ecuaciones diferenciales-algebraicas en un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. El modelo mecanístico de la velocidad promedio fue usado para simular varios tipos de tuberías como las que existen la producción de gas. Estos diferentes tipos de tuberías así como el método de la velocidad promedio y los métodos cortos de la API son descritos con más detalle en las siguientes secciones.

4.2. Sistema de producción de gas

El proceso de producción de gas comienza aproximadamente unos cinco kilómetros debajo de la superficie donde los reservorios contienen gas o aceite a altas presiones y temperaturas. El sistema de producción de gas incluye esencialmente cinco tipos de tuberías mostradas esquemáticamente en la Figura 4.1: a) pozo, b) línea aislada en agua, como por ejemplo una tubería elevador, c) línea aislada en aire, d) línea enterrada y e) línea cubierta. Las características de estas tuberías se describen brevemente a continuación:

- Pozo. Consiste de una o varias tuberías concéntricas usadas para transportar el petróleo desde el reservorio hasta una válvula llamada “árbol de navidad” colocada en la superficie del fondo marino.
 - Elevador. Es una tubería vertical aislada sumergida en las aguas marinas que conduce el gas desde la válvula del árbol de navidad hasta la estación de la plataforma.
 - Línea aislada en aire. Las tuberías pueden estar suspendidas en aire cuando el gas o el aceite son transportados hacia algunas estaciones.
 - Línea enterrada. Las tuberías pueden ser completamente enterradas para reducir riesgos cuando el fluido intercambia calor con los alrededores.
-

- Línea cubierta. Enterrar las tuberías puede resultar demasiado costoso y algunas veces innecesario. Entonces, las tuberías pueden únicamente descansar sobre la superficie del fondo del mar y ser cubiertas con algún material como arena para evitar daños por la flora o fauna marina.

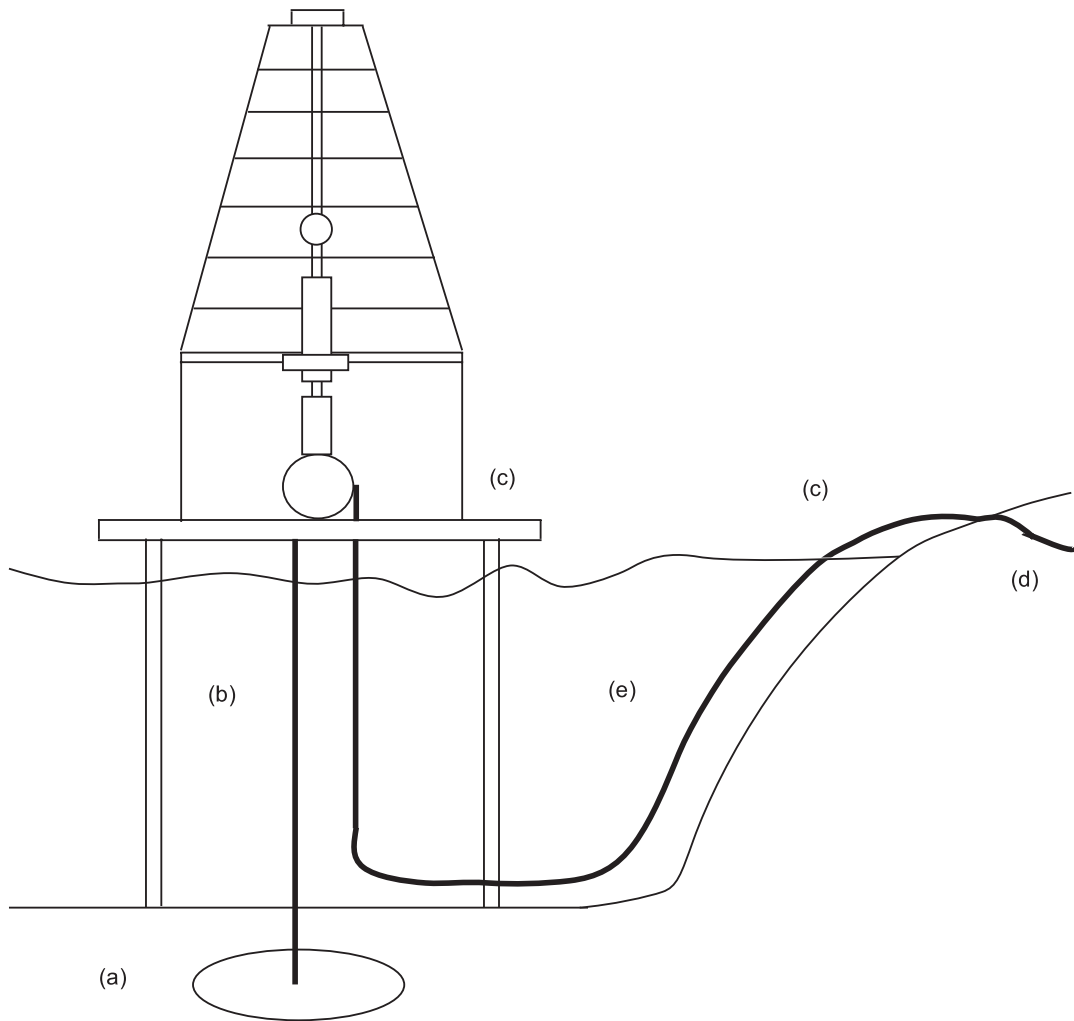


Figura 4.1: Tipos de tuberías en la producción de gas

En las siguientes secciones se explicaran más detalles del modelo mecánico y de los modelos cortos empleados para predecir las distribuciones de presión y temperatura de un fluido en las tuberías del sistema de producción de gas.

4.3. Modelo mecánico para calcular gradientes de presión y temperatura en tuberías

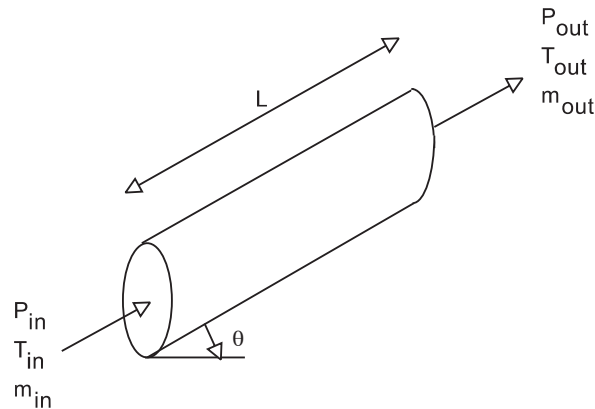


Figura 4.2: Esquema de flujo en un segmento de tubería

Con el objetivo de resolver simultáneamente los perfiles de presión y temperatura en una tubería usando propiedades termodinámicas no constantes, Vázquez [55] desarrolló un modelo basado en la velocidad promedio del fluido. El modelo está restringido a los efectos macroscópicos de un flujo unidimensional y se enfoca en las características globales del movimiento dentro de la tubería; es decir, sin interés en la estructura detallada del campo de flujo. Se asume que los fluidos encontrados en la producción de gas actúan como fluidos newtonianos, *i.e.* aquellos que satisfacen la ley de Newton de la viscosidad [10]. El modelo supone un fluido newtoniano con una velocidad másica \dot{m} que atraviesa un segmento de una tubería de longitud L con un diámetro D e inclinada un ángulo θ respecto al plano horizontal como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.2. El modelo considera que las propiedades termodinámicas del fluido cambian con la posición a lo largo de la dirección de flujo pero se mantienen constantes en toda la sección transversal de la tubería. Además, se supone que la tubería es lo suficientemente uniforme para considerar que los diámetros interno y externo se mantienen constantes sobre todo lo largo de la tubería.

De esta manera, si se considera como sistema al fluido que circula en una tubería entonces las ecuaciones que gobiernan las distribuciones de presión y temperatura del fluido están basadas en los balances de masa, momentum y energía aplicados al fluido. El balance de momentum se obtiene al aplicar la primera Ley de Newton al flujo en un segmento de tubería como la representada en la Figura 4.2. Suponiendo estado estable, es decir despreciando cualquier término de acumulación, el balance de momentum se reduce a:

$$\frac{dp}{dL} = -\frac{f\rho\nu^2}{2Dg_c} - \frac{\rho g \sin\theta}{g_c} - \frac{\rho\nu}{g_c} \frac{d\nu}{dL} \quad (4.1)$$

donde P es la presión a una longitud L , ρ es la densidad del fluido, g es la aceleración debida a la gravedad, g_c es el factor gravitacional de conversión, f es el factor de fricción de Moody el cual es 4 veces mayor que el factor de fricción de Fanning y ν es la velocidad del fluido.

El factor de fricción sirve para evaluar el esfuerzo de corte en la pared de la tubería (o las pérdidas de presión por fricción) y relaciona el esfuerzo de corte en la pared con la energía cinética del fluido por unidad de volumen [9]. El factor de fricción debe ser numéricamente consistente durante la transición del régimen de flujo, es decir de flujo turbulento a flujo laminar y viceversa. Existen varias correlaciones para determinar el factor de fricción en función de parámetros como el número de Reynolds y la rugosidad relativa de la tubería como las reportadas en Perry *et al.* [36].

La Ecuación 4.1 es también llamada el balance de energía mecánica y muestra que el gradiente de presión en estado estable está compuesto de tres términos. El primer término es debido a la fricción o esfuerzo de corte en la pared de la tubería; las pérdidas por fricción normalmente representan del 5 al 20 % de la caída de presión total en pozos y aproximadamente toda la caída de presión en tuberías horizontales. El segundo término es el gradiente de la presión debido al cambio de elevación y contribuye aproximadamente de un 80 al 95 % en la caída de presión en pozos y muy poco en el caso de tuberías. El último término es debido a cambios en la velocidad del fluido. Este término es normalmente despreciable siendo significativo solo para un fluido compresible a bajas presiones [9].

El balance de energía aplicado al sistema en estado estable y considerando que no existe trabajo aplicado sobre el fluido, es:

$$\dot{m} \frac{dH}{dL} = -\frac{\dot{m}\nu}{g_c} \frac{d\nu}{dL} - \frac{\dot{m}g}{g_c} \text{sen}\theta - \frac{dq}{dL} \quad (4.2)$$

donde H es la entalpía específica del fluido y q es la velocidad de transferencia de calor.

Rigurosamente, se deben de resolver las Ecuaciones 4.1 y 4.2 junto con los modelos adecuados para calcular las propiedades PVT del fluido así como un modelo para la transferencia de calor. El resultado es un conjunto de ecuaciones diferenciales-algebraicas que requieren de mucho tiempo computacional para ser resueltas. Vázquez propuso integrar las Ecuaciones 4.1 y 4.2 a lo largo de la tubería después de expresar la velocidad del fluido y el término de fricción como propiedades promedio entre las condiciones de entrada y de salida de la tubería. Entonces, usando la siguiente relación:

$$\rho = \frac{\dot{m}}{A\nu}, \quad (4.3)$$

las ecuaciones finales del modelo mecanístico de la velocidad promedio pueden ser escritas como sigue:

$$\Delta P = -\frac{\dot{m}gL\text{sen}\theta}{A\bar{\nu}g_c} - \frac{\bar{f}L\bar{\nu}\dot{m}}{2DAg_c} - \frac{\dot{m}}{Ag_c} (\nu_{out} - \nu_{in}) \quad (4.4)$$

$$\dot{m}\Delta H = -\frac{\dot{m}gL\text{sen}\theta}{g_c} - Q - \frac{\dot{m}}{2g_c} (\nu_{out}^2 - \nu_{in}^2) \quad (4.5)$$

donde Q es la transferencia total de calor a través de la tubería, A es el área de la sección transversal de la tubería, ν_{out} y ν_{in} son las velocidades del fluido a la salida y a la entrada de la tubería respectivamente y $\bar{\nu}$ es la velocidad promedio del fluido calculada como el promedio aritmético entre las velocidades a la entrada y a la salida:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu_{out} + \nu_{in}}{2} \quad (4.6)$$

De igual manera, el factor de fricción promedio \bar{f} es calculado usando un promedio aritmético entre sus valores al inicio y a la salida de la tubería:

$$\bar{f} = \frac{f_{out} + f_{in}}{2} \quad (4.7)$$

Para ser consistente con el promedio aritmético de la velocidad, la densidad promedio del fluido $\bar{\rho}$ debe ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_{out}\rho_{in}}{2(\rho_{out} + \rho_{in})} \quad (4.8)$$

donde ρ_{out} y ρ_{in} son las densidades del fluido a la salida y a la entrada de la tubería respectivamente.

Finalmente, el modelo se complementa con un conjunto de ecuaciones que establecen las relaciones PVT para el fluido así como de un modelo para la transferencia de calor en la tubería. De esta manera el problema se reduce a resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. Vázquez comparó exitosamente los resultados obtenidos con este modelo con los producidos por un cálculo riguroso del conjunto de ecuaciones diferenciales. Los resultados obtenidos en la predicción de la presión fueron tan cercanos para ambas metodologías que no fue posible detectar alguna diferencia gráficamente. En el caso de la estimación de la temperatura las diferencias fueron más evidentes y el problema se magnificó en tuberías largas con alta transferencia de calor. Sin embargo, una mejor predicción fue obtenida en el caso de tuberías con longitudes más cortas. En cualquier caso, el modelo mecanístico de la velocidad promedio fue mucho más rápido en términos computacionales y con unos resultados muy similares a los obtenidos con la solución rigurosa del conjunto de ecuaciones diferenciales [55].

4.4. Modelos cortos para calcular gradientes de presión en tuberías

Dentro de estos modelos se encuentran el Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth. Los modelos son similares en su desarrollo y han sido agrupados por Beggs [8] en una sola ecuación. Estos modelos fueron originalmente desarrollados para predecir gradientes de presión en tuberías horizontales y posteriormente modificados para predecir presiones en tuberías inclinadas e incluir el efecto de transferencia de calor [55]. La

ecuación generalizada para los cuatro modelos anteriores es:

$$\Delta P = -\frac{\dot{m}gL\sin\theta}{A\bar{v}g_c} - \frac{\bar{T}L_m\bar{Z}}{P_{out} + P_{in}} \left(\frac{q\gamma^{a_4}}{D_p^{a_5}a_1E} \left(\frac{P_b}{T_b} \right)^{a_2} \right)^{1/a_3} \quad (4.9)$$

donde \dot{m} es el flujo másico en kg/s , g es la aceleración por la gravedad en m/s^2 , g_c es el factor gravitacional de conversión, θ es el ángulo de inclinación en $^\circ$, L es la longitud en m , A es el área de la sección transversal en m^2 , \bar{v} es la velocidad promedio del fluido en m/s , P_b y T_b son las condiciones estándar, es decir 14.7 psia y 520 R respectivamente; q es el flujo volumétrico en $ft^3/día$ a condiciones estándar; L_m es la longitud en millas; D_p es el diámetro en pulgadas; γ es la gravedad específica del fluido calculado como el peso molecular del fluido dividido por el del aire; \bar{T} es la temperatura promedio del fluido en R; \bar{Z} es el factor de compresibilidad promedio del fluido; P_{in} y P_{out} son la presión en psia a la entrada y a la salida de la tubería respectivamente y E es un factor de eficiencia. Los parámetros a_1 , a_2 , a_3 , a_4 y a_5 se muestran en la Tabla 4.1 para cada modelo.

Modelo	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Panhandle A	435.87	1.0788	0.5394	0.4604	2.618
Panhandle B	737.00	1.0200	0.5100	0.4900	2.530
IGT	337.90	1.1110	0.5560	0.4000	2.667
Weymouth	433.50	1.0000	0.5000	0.5000	2.667

Tabla 4.1: Parámetros para los modelos de Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth

4.5. Métodos industriales de prevención de hidratos en tuberías

Los problemas que originan los hidratos al bloquear las tuberías pueden ser evitados implementando algunos de los siguientes procesos:

-
1. Remoción del agua del sistema. El único método completamente satisfactorio en la prevención de formación de hidratos en las tuberías es deshidratar el gas que entra hasta un punto de rocío suficientemente bajo que evite su formación en cualquier punto del sistema [12]. Además, varios estudios han demostrado que el agua líquida libre o adsorbida en una superficie, si existe, podría fácilmente convertirse en hidrato y continuar creciendo hasta obstruir el flujo. Entonces, después de que el agua líquida libre es separada de la corriente gaseosa, la disminución del punto de rocío se realiza removiendo el agua disuelta en el gas [48].
 2. Cambio de la presión y/o temperatura del sistema hasta un margen seguro fuera de la zona de formación de hidratos. En este caso se puede calentar la tubería o aislarla. Si la tubería ya está obstruida por tapones de hidratos se pueden emplear tanto el calentamiento como la despresurización. En la disociación de un tapón, el calentamiento o despresurización debe comenzar simultáneamente en los extremos del tapón y avanzar progresivamente hasta el centro. De esta forma se evitan proyectiles de hidratos que podrían salir disparados a través de los codos de la tubería [48].
 3. Modificación del crecimiento del cristal por medio de la inyección de inhibidores cinéticos. En la presencia de inhibidores cinéticos, el sistema puede operar dentro de la zona de estabilidad termodinámica del hidrato. Entonces, pequeños cristales son estabilizados sin aglomerarse en grandes masas que puedan llegar a bloquear las tuberías. La finalidad de un inhibidor cinético es prolongar el periodo previo al crecimiento del cristal más allá del tiempo de residencia del fluido en la tubería [26]. Tres de los inhibidores cinéticos mejor conocidos en el área petrolera son el PVP, PVCap y el VC-713 [40].
 4. Desplazamiento de la curva de equilibrio de fases a presiones más altas y temperaturas más bajas usando inhibidores termodinámicos como alcoholes, glicoles o electrolitos. Las moléculas o iones del inhibidor disuelto en la fase acuosa compiten por las moléculas de agua inhibiendo la formación de hidratos [48]. En la industria se
-

ha usado tradicionalmente metanol y glicoles como inhibidores. Una inhibición exitosa usando estos químicos requiere concentraciones de aproximadamente 15 a 50 % peso en la fase acuosa. En el caso del uso de metanol, el costo para las compañías petroleras puede llegar a \$500 millones de dólares por año [49].

4.6. Potencial de formación de hidratos en tuberías

El potencial de formación de hidratos en tuberías lo definimos en este trabajo como la diferencia que existe entre la presión que tiene un fluido que atraviesa una tubería y la presión de formación incipiente de hidratos que tiene el mismo fluido a las mismas condiciones de temperatura y composición:

$$\text{Potencial} = P_{\text{tubería}} - P_{\text{hidrato}} \quad (4.10)$$

Para un fluido en una tubería, la Figura 4.3 muestra esquemáticamente el comportamiento de la presión y temperatura con puntos sólidos. La curva de formación de hidratos para dicho fluido, representada con puntos vacíos, separa el diagrama en dos regiones: La parte superior en donde existen los hidratos y la parte inferior donde el sistema no forma hidratos y existen únicamente fases fluidas. A medida que el fluido atraviesa la tubería sus condiciones termodinámicas pueden ir cambiando de tal manera que en cierto punto de la tubería la curva de los puntos sólidos se localiza en la parte superior de la curva de formación de hidratos teniendo así el fluido un potencial positivo y este se vuelve negativo a medida que la temperatura y la presión del fluido se modifican desplazando la curva con los puntos sólidos por debajo de la curva de formación de hidratos.

Es necesario mencionar que los cálculos relacionados a los hidratos no solo tienen una vertiente termodinámica, cubierta en este trabajo, sino también existe el aspecto cinético el cual define la formación y descomposición del hidrato en la realidad. El potencial es un valor basado en cálculos termodinámicos indicando, si es positivo, que el fluido se

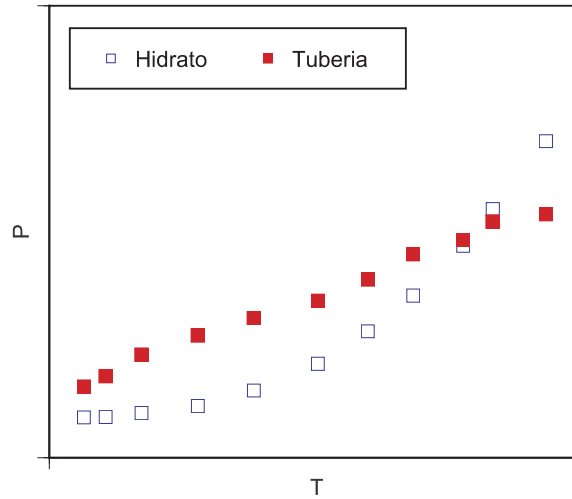


Figura 4.3: Potencial de formación de hidratos en tuberías

encuentra bajo condiciones termodinámicas que favorecen la formación de hidratos; sin embargo, la formación real dependerá de si se satisfacen las condiciones cinéticas.

En este trabajo, la predicción de los gradientes de presión y temperaturas para el fluido en la tubería se realiza tanto con los métodos cortos como con el método mecanístico descritos en las secciones anteriores. Las presiones de formación incipiente de hidratos para cada gradiente de temperatura se calculan con el algoritmo mostrado en el Capítulo 3.

4.6.1. Algoritmo de cálculo para la predicción del potencial de formación de hidratos en tuberías

Para un segmento de tubería como el que se muestra en la Figura 4.2 la estimación del potencial de formación de hidratos se explica a continuación y se muestra en la Figura 4.4:

1. Calcular el estado termodinámico del fluido, con T_{in} , P_{in} , \dot{m}_{in} y \mathbf{z}_{in} conocidas, a la entrada del segmento de tubería de longitud L , diámetro D , ángulo de inclinación θ , y rugosidad ϵ .

-
2. Como primer aproximación, suponer que las propiedades termodinámicas al final de la longitud L son iguales a las del inicio.
 3. Calcular las propiedades promedio: $\bar{\rho}$, \bar{v} y \bar{f} usando las Ecuaciones 4.8, 4.6, 4.7.
 4. Resolver las Ecuaciones 4.4 y 4.5 en el caso de usar el modelo mecanístico o usar las Ecuaciones 4.9 y 4.5 si se usan los métodos cortos, para encontrar ΔP_k y ΔH_k .
 5. Calcular la presión al final de la longitud L , como $P_{out} = P_{in} + \Delta P_k$.
 6. Calcular la entalpía al final de la longitud L , como $H_{out} = H_{in} + \Delta H_k$.
 7. Calcular el estado termodinámico del fluido a la salida del segmento de tubería con P_{out} y H_{out} para conocer T_{out} .
 8. Recalcular las propiedades promedio: $\bar{\rho}$, \bar{v} y \bar{f} .
 9. Resolver las Ecuaciones 4.4 y 4.5 o 4.9 y 4.5 según sea el caso para encontrar nuevos valores para ΔP_{k+1} y ΔH_{k+1} .
 10. Si el ΔP y el ΔH del paso 4 son iguales a los resultados obtenidos en el paso 9, entonces se tiene la presión y la temperatura al final de la longitud L . En caso contrario repetir desde el paso 5 hasta lograr la convergencia.
 11. Para las condiciones de temperatura y composición encontradas al final de la longitud L calcular la presión de formación incipiente de hidratos usando el algoritmo indicado en el capítulo anterior.
 12. Calcular el potencial de formación de hidratos, definido por la Ecuación 4.10, para las condiciones termodinámicas al final del segmento de tubería.

4.7. Ejemplos y discusión

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para dos ejemplos numéricos que ilustran el cálculo de los potenciales de formación de hidratos en tuberías. En el primer

ejemplo se trata de un flujo de nitrógeno y en el segundo un flujo de metano. En ambos casos los fluidos contienen un 30 % molar de agua y las tuberías son consideradas aisladas. Sin embargo, a diferencia de los resultados presentados en el capítulo anterior, no existen datos experimentales contra los cuales comparar los aquí presentados. No obstante, el algoritmo mostrado en la sección anterior permitirá detectar puntos en la tubería con un alto potencial de formación de hidratos. Considerando que si existe agua líquida o vapor en la tubería, esta podría fácilmente convertirse en hidrato y continuar creciendo hasta obstruir completamente el flujo.

4.7.1. Tubería con formación de hidratos de nitrógeno

Las condiciones del flujo y de la tubería para este ejemplo se listan en la Tabla 4.2. Los resultados obtenidos para varias ecuaciones de estado cúbicas usando el modelo mecánico de la velocidad promedio se muestran en la Figura 4.5. En este caso las ecuaciones de Peng-Robinson, Redlich-Kwong y Valderrama-Cisternas no predicen la posibilidad de formación de hidratos en todo lo largo de la tubería. Mientras que la ecuación de Schmidt-Wenzel predice un alto riesgo de formación de hidratos en la totalidad de la tubería. Las ecuaciones de Patel-Teja, Harmens-Knapp, Trebble-Bishnoi y Adachi-Lu-Sugie predicen potenciales muy similares en toda la tubería.

Los potenciales de formación de hidratos encontrados con el modelo de la velocidad promedio fueron comparados con los obtenidos usando los modelos de Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth incluyendo el balance de energía para también resolver la distribución de temperaturas. En las Figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran estos resultados. Potenciales de formación de hidratos muy similares son obtenidos con los modelos de Panhandle A, Panhandle B e IGT para todas las ecuaciones de estado. Además, en los cinco modelos para las tuberías las ecuaciones de Peng-Robinson, Redlich-Kwong y Valderrama-Cisternas no predicen la posibilidad de formación de hidratos en toda la tubería.

Por otra parte, el modelo de Weymouth predice una disminución en la temperatura

más severa que con los otros modelos obligando a considerar una tubería de longitud menor para así evitar la región con temperaturas por debajo del punto de congelación del agua. Esto es por que tanto el hielo como los hidratos bloquean el equipo y las tuberías. Sin embargo, la formación de hielo es más evitada en la industria que la misma formación de hidratos, debido a que el hielo solo puede disociarse con calor, mientras que los hidratos pueden ser disociados a través de calor y/o reducción en la presión.

Temperatura a la entrada, K	280
Presión a la entrada, bar	330
Flujo molar, mol/s	250
ángulo de inclinación, °	0
Rugosidad	3.05e-5
Diámetro, m	0.07

Tabla 4.2: Datos para la tubería con formación de hidratos de nitrógeno

4.7.2. Tubería con formación de hidratos de metano

Las propiedades del flujo para este ejemplo así como los datos de la tubería se muestran en la Tabla 4.3. La Figura 4.10 ilustra los resultados obtenidos usando el modelo mecanístico de la velocidad promedio para varias ecuaciones de estado. Usando este modelo para la tubería, todas las ecuaciones de estado predicen la posibilidad de formación de hidratos aunque en diferentes puntos de la tubería. En este ejemplo, a diferencia del anterior, el fluido tiene un potencial de formación de hidratos negativo al inicio de la tubería y este se vuelve positivo a medida que se incrementa la longitud de la tubería recorrida.

De la misma manera que en el ejemplo anterior, los potenciales de formación de hidratos fueron también obtenidos con los modelos cortos de Panhandle A, Panhandle B, IGT y Weymouth. Las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 muestran estos resultados. En

todos los puntos de las tuberías, usando cualquiera de los cinco modelos, se obtuvieron hidratos con estructura tipo II.

En este caso los modelos mecanístico, Panhandle A, Panhandle B e IGT reproducen potenciales de formación de hidratos muy parecidos con la mayoría de las ecuaciones de estado. Una vez más el modelo de Weymouth predice una mayor disminución en la temperatura que con los otros modelos; obteniendo así potenciales más grandes para los mismos segmentos de tubería que con los otros modelos.

Particularmente, las ecuaciones de estado de Adachi-Lu-Sugie y Patel-Teja predicen potenciales de formación de hidratos muy similares en los cinco modelos para las caídas de presión en las tuberías.

Temperatura a la entrada, K	291
Presión a la entrada, bar	147
Flujo molar, mol/s	250
ángulo de inclinación, °	10
Rugosidad	4.605e-5
Diámetro, m	0.085

Tabla 4.3: Datos para la tubería con formación de hidratos de metano

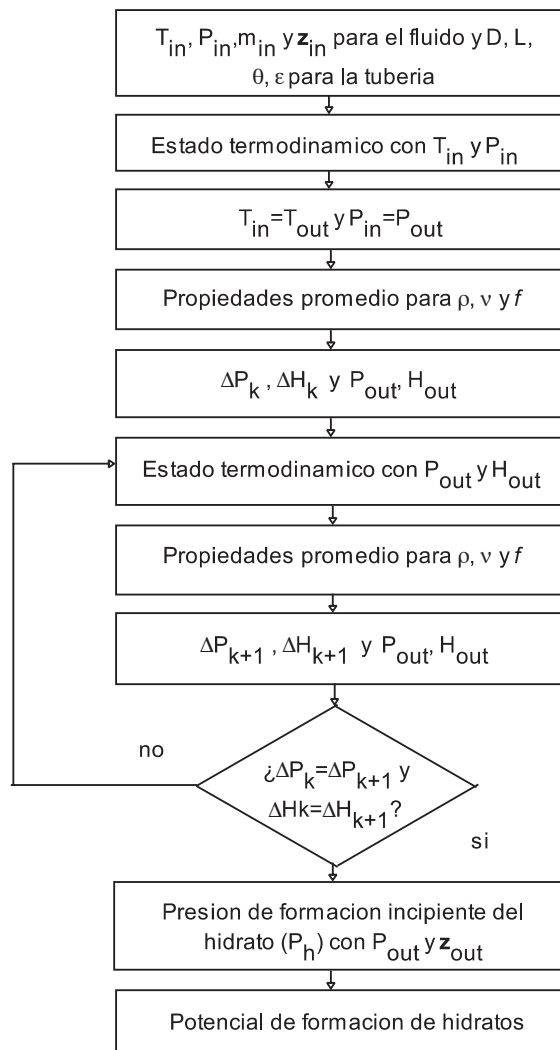


Figura 4.4: Diagrama de cálculo para los potenciales de formación de hidratos en tuberías

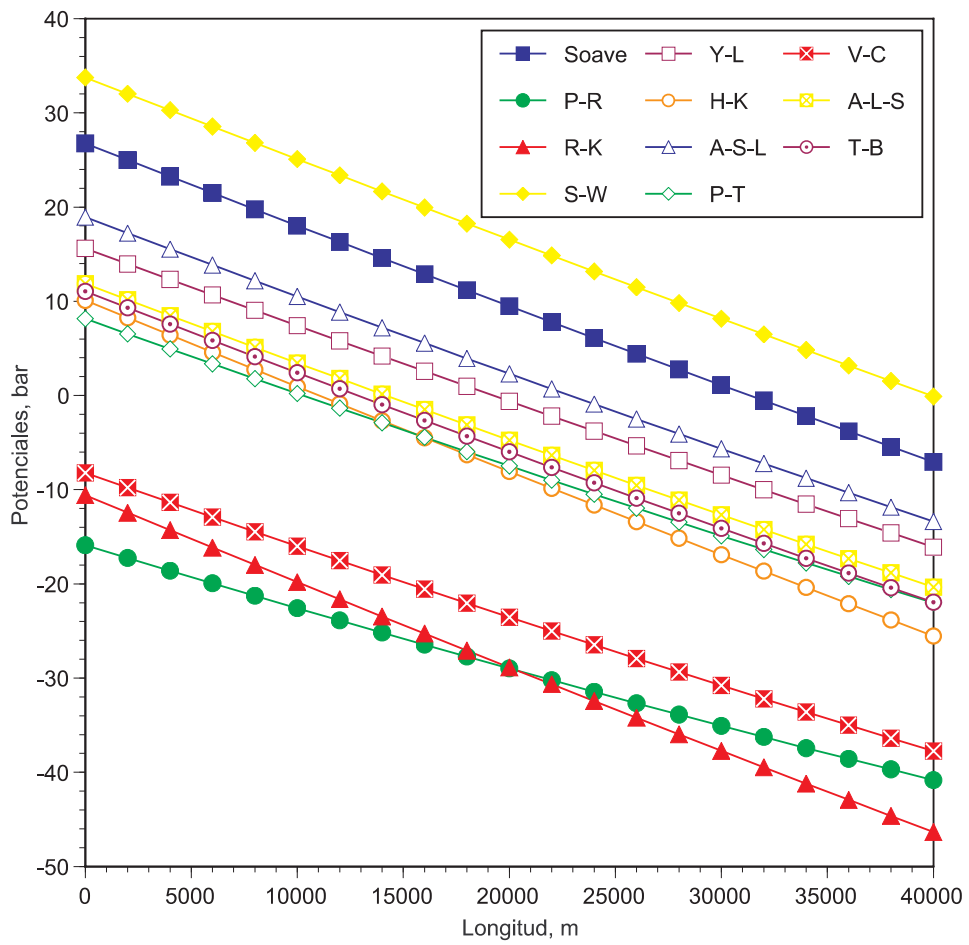


Figura 4.5: Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo mecánico

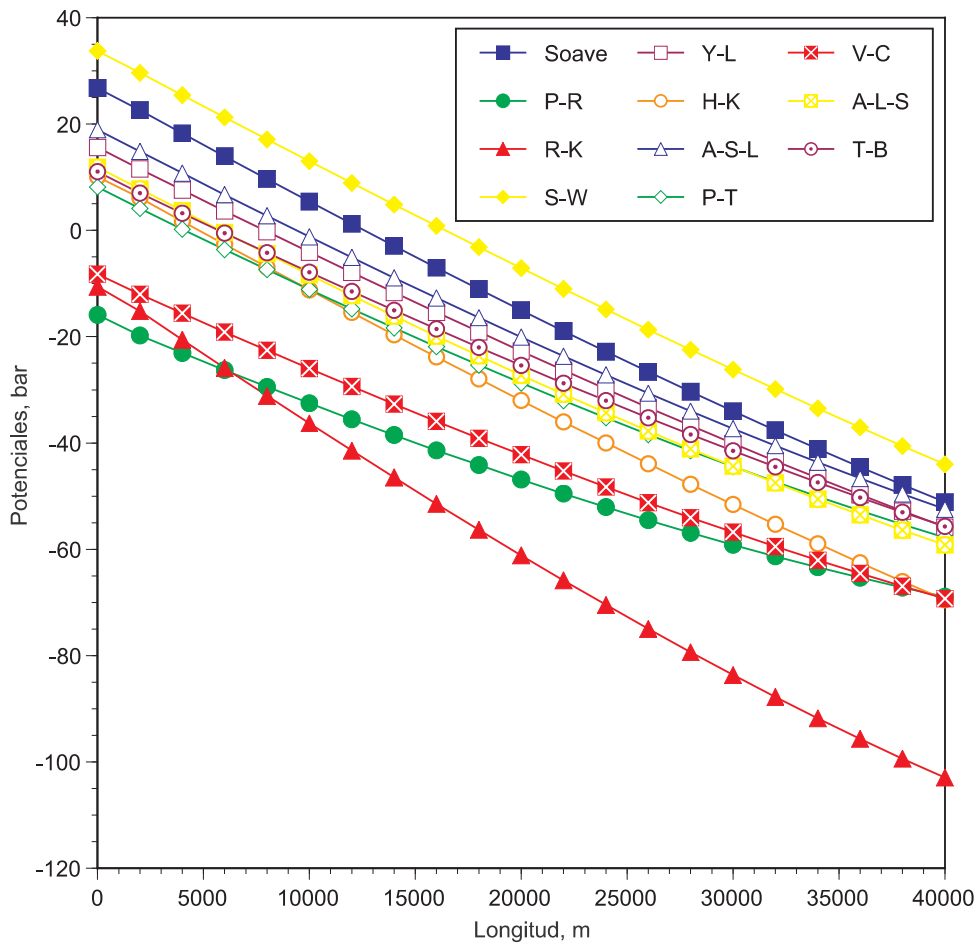


Figura 4.6: Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Panhandle A

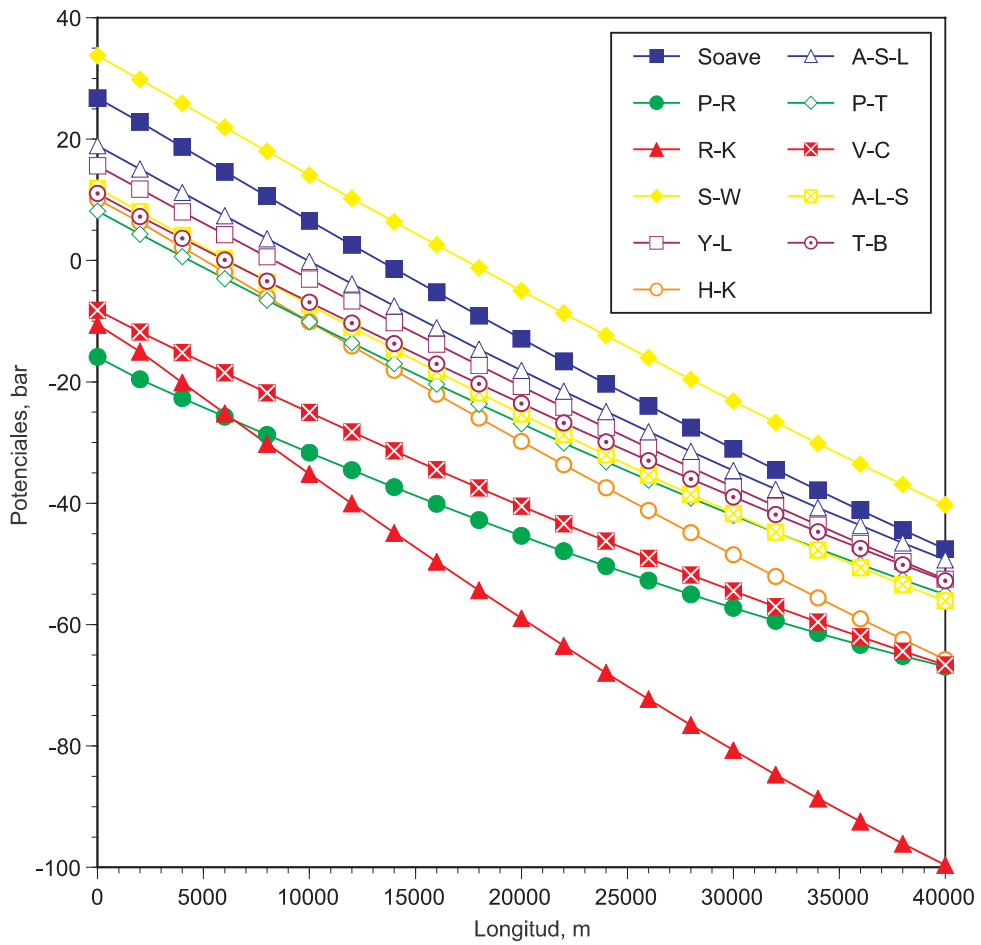


Figura 4.7: Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Panhandle B

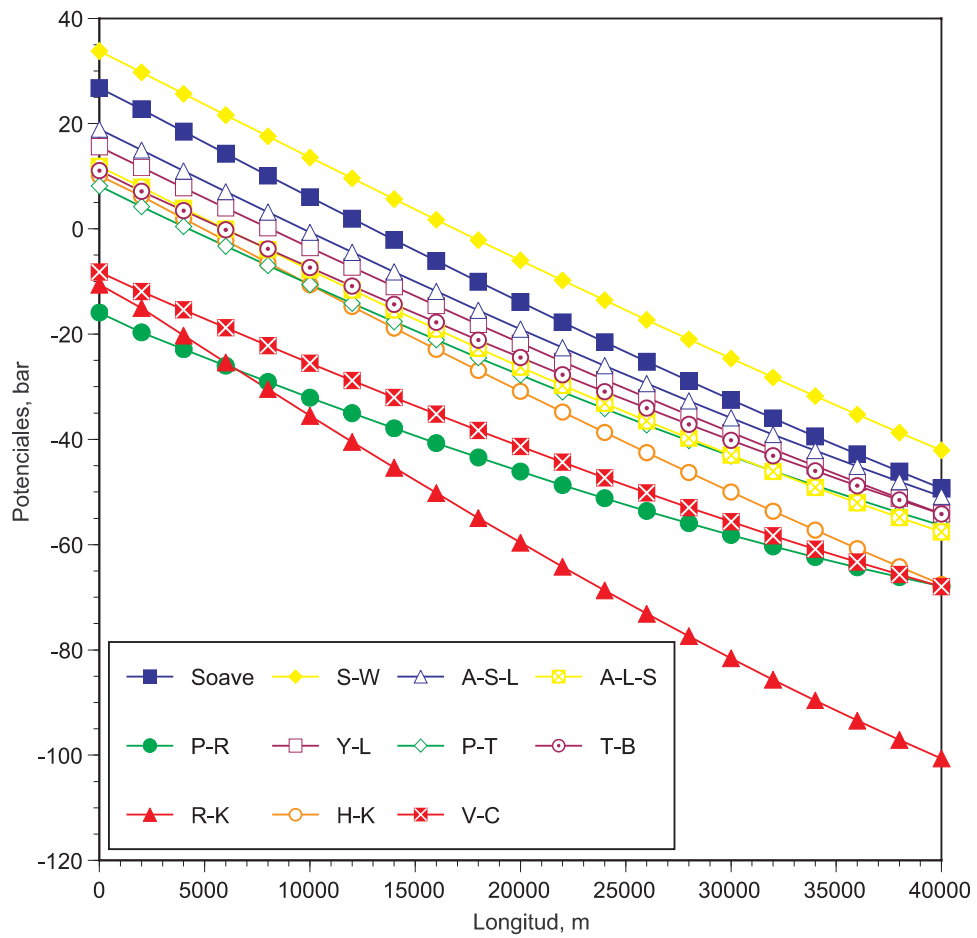


Figura 4.8: Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo IGT

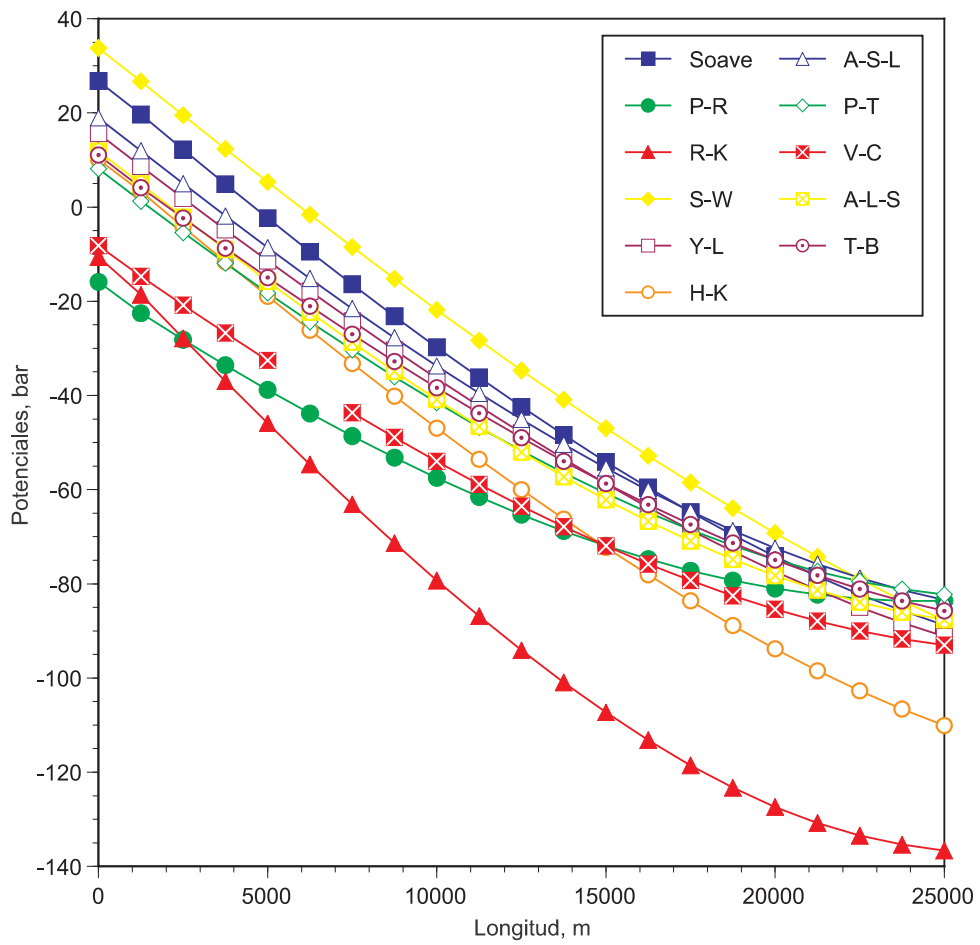


Figura 4.9: Potenciales de formación de hidratos de nitrógeno usando el modelo de Weymouth

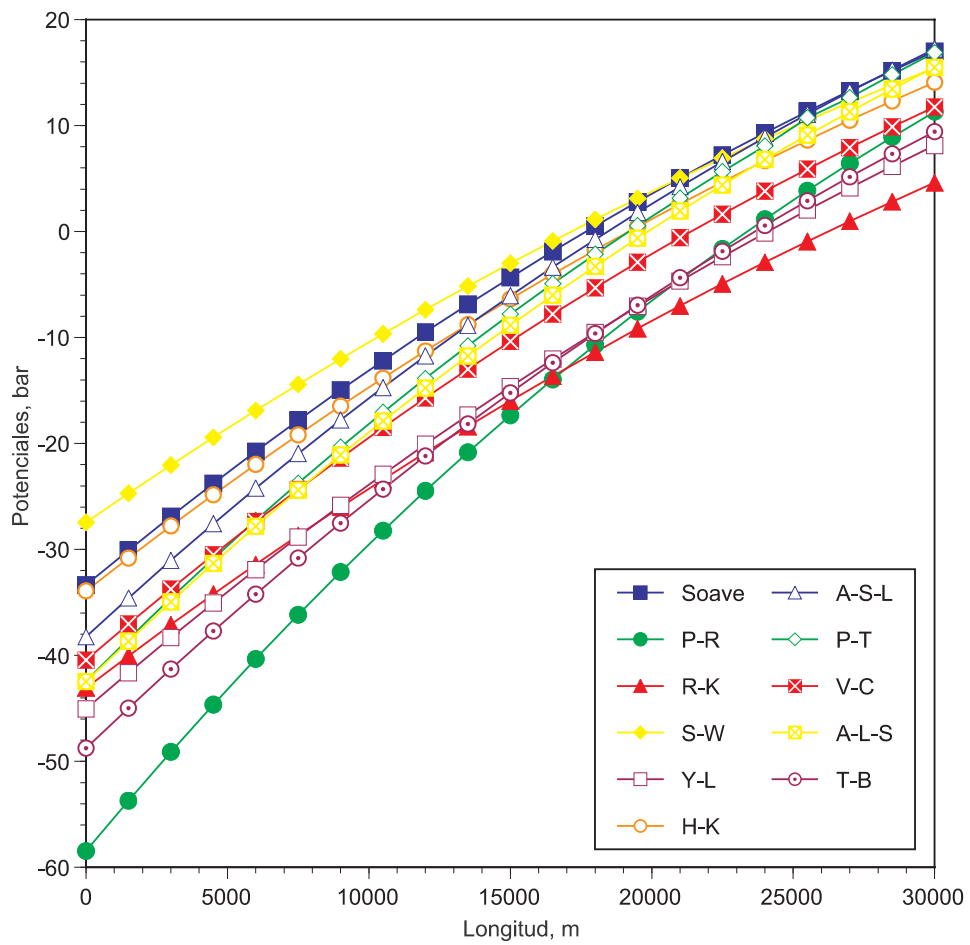


Figura 4.10: Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo mecánico

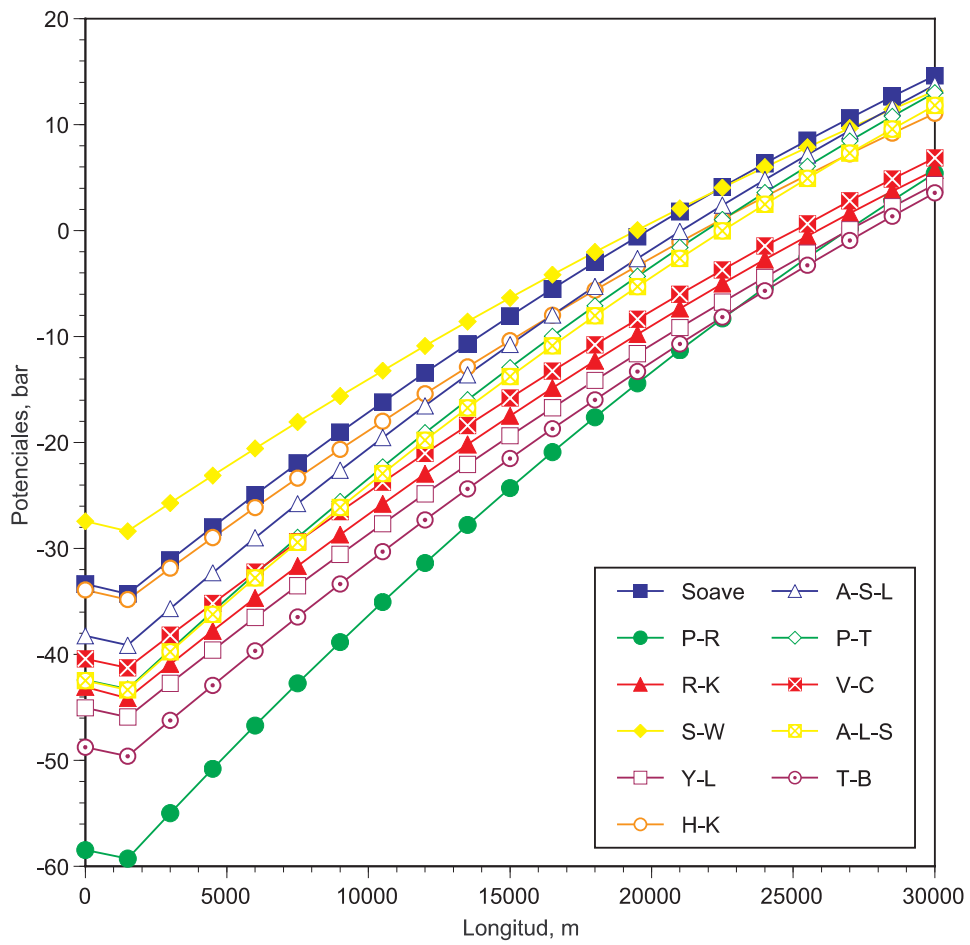


Figura 4.11: Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Panhandle A

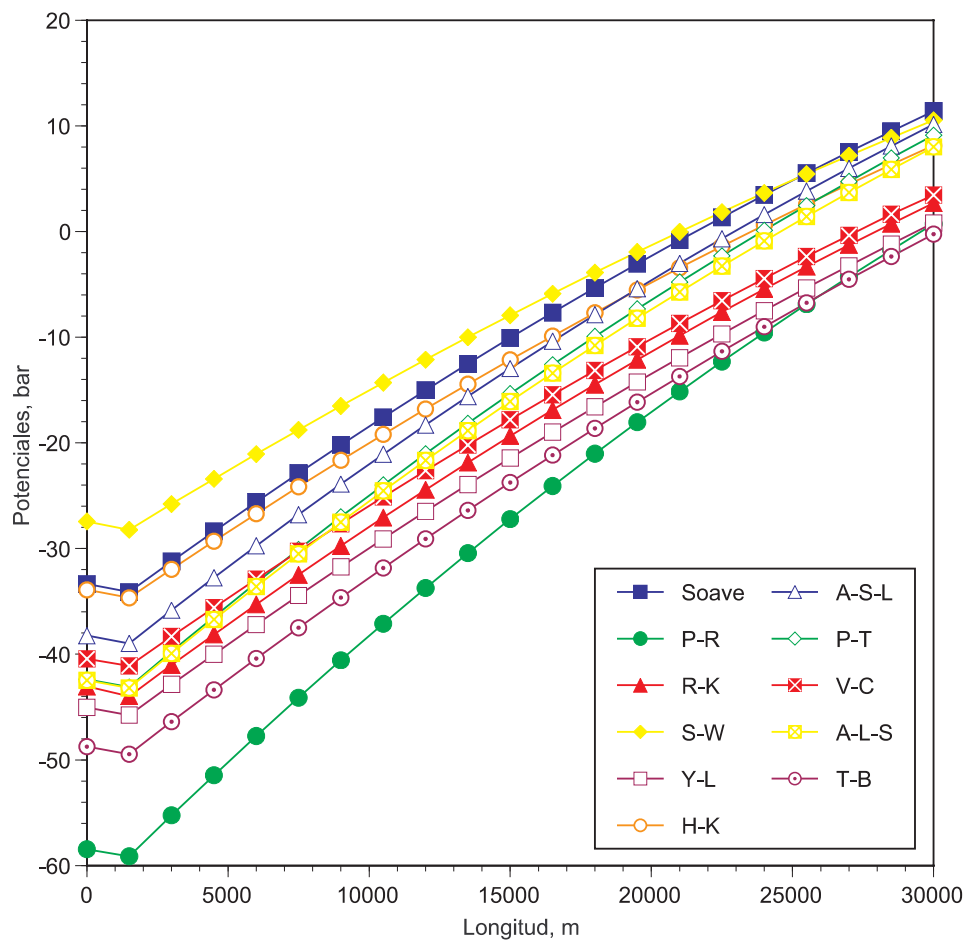


Figura 4.12: Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Panhandle B

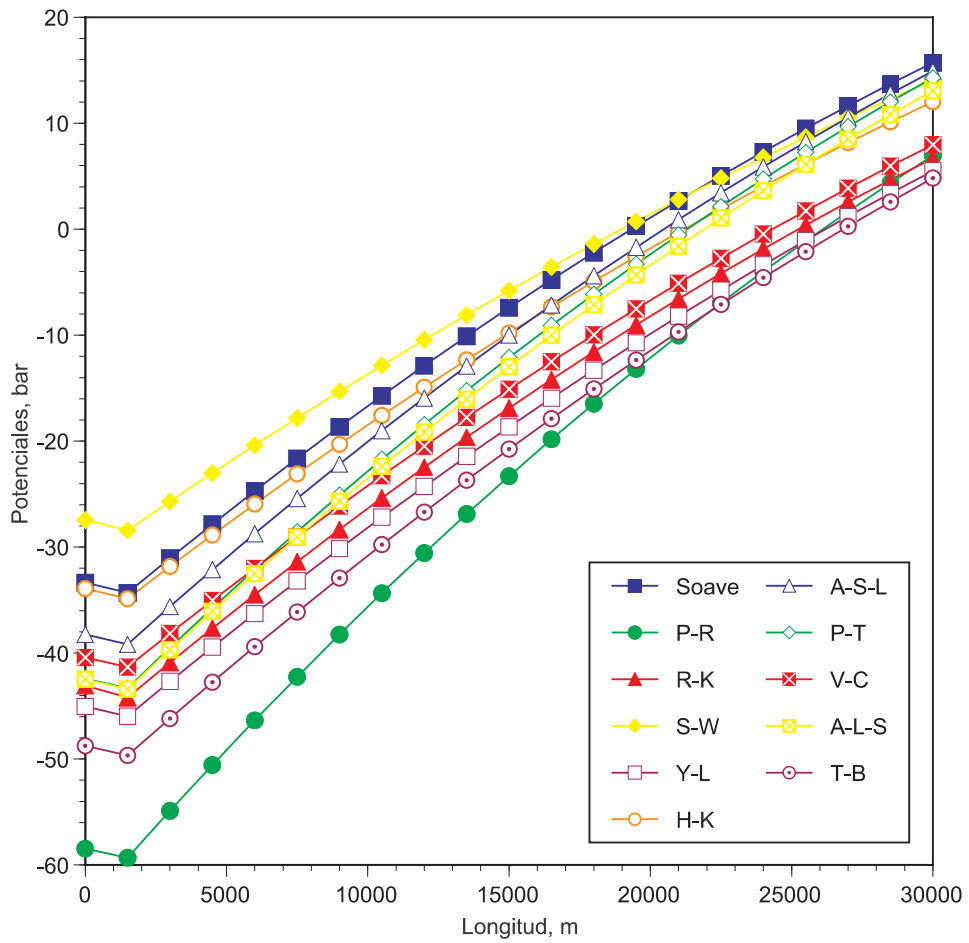


Figura 4.13: Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo IGT

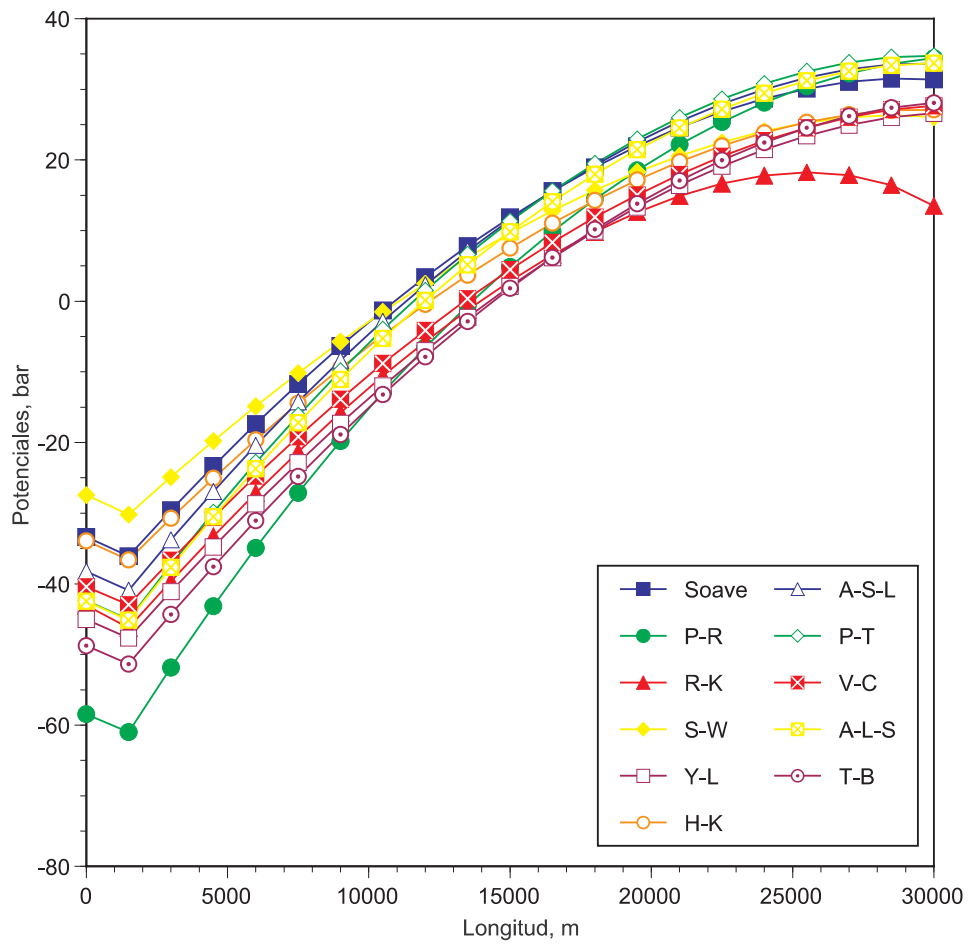


Figura 4.14: Potenciales de formación de hidratos de metano usando el modelo de Weymouth

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

La precisión de los resultados obtenidos depende principalmente de la capacidad de los modelos termodinámicos para describir cada fase. Por esta razón, en este trabajo se ha comparado el desempeño de varias ecuaciones de estado en la predicción del equilibrio líquido acuoso-hidrato-vapor. Los resultados han sido contrastados con datos experimentales de varios autores.

Las mejores ecuaciones de estado resultaron ser las de Harmens-Knapp, Patel-Teja y Valderrama-Cisternas, estas dos últimas son muy similares y variantes de ellas han sido usadas exitosamente por otros autores en la predicción de formación de hidratos [5]. La ecuación de Trebble-Bishnoi no fue del todo satisfactoria en las predicciones de presiones de formación incipiente no obstante que ha sido utilizada por varios investigadores [14].

Cabe mencionar que en este trabajo se ha despreciado el efecto de los parámetros de interacción. Los resultados presentados podrían mejorarse si se pudieran determinar estos parámetros para lo cual se requieren datos de equilibrio líquido acuoso-vapor a condiciones cercanas a las que ocurre la formación de hidratos, es decir a presiones altas. Del mismo modo, el uso de otras reglas de mezclado, como las de Wong y Sandler [46], permitirían obtener mejores predicciones a presiones altas que es principalmente donde se obtuvieron mayores errores en las predicciones.

Sin embargo, la predicción de las presiones de formación incipiente de hidratos no sólo

es afectada por la precisión con que se reproduce el equilibrio líquido acuoso-vapor sino que también es afectada en gran medida por el modelo que se usa para describir la fase hidrato. El modelo de van der Waals y Platteeuw necesita ser mejorado y considerar aspectos que fueron idealizados en su desarrollo como son la posibilidad de más de una molécula huésped en cada cavidad, las distorsiones que ocurren en el enrejado por la ocupación de las moléculas huésped, y las interacciones entre ellas. Una práctica frecuente es obtener los parámetros de Kihara usando datos experimentales y realizando el ajuste en cuyo caso los valores dependen de los parámetros del hidrato de referencia. Una alternativa sería el deducir estos valores a partir de los segundos coeficientes viriales, evitando así el trabajo de optimizarlos y que estos sean dependientes de los parámetros de referencia usados en su optimización.

Finalmente, se presentó en este trabajo un algoritmo de cálculo que permite predecir el potencial de formación de hidratos en tuberías y, aunque no existen datos experimentales de estudios hechos en tuberías, es una herramienta valiosa para detectar oportunamente puntos de la tubería donde puede existir la obstrucción del flujo por formación de hidratos. Los resultados mostrados en este trabajo dependen del modelo usado para calcular las caídas de presión. Resultados muy similares se obtuvieron con los modelos de Panhandle A, Panhandle B e IGT y, en el caso de la tubería con un flujo de metano, se obtuvieron resultados similares a los de los modelos anteriores con el modelo mecanístico, el cual converge más rápidamente que los otros a una solución. En este trabajo la tubería fue considerada aislada, pero el esquema puede mejorarse incluyendo un modelo para la transferencia de calor.

Futuros desarrollos implicarían predecir la formación de hidratos tipo H los cuales requieren la presencia mínima de cuatro fases: hidrocarburo líquido, gas, líquido acuoso e hidrato. De esta manera se necesitaría desarrollar un algoritmo que permitiera hacer un análisis de estabilidad de las tres fases fluidas. También, como un trabajo experimental, sería interesante estudiar la formación de hidratos H considerando que existen muy pocos datos experimentales de sistemas con formación de estos hidratos. Igualmente estudiar el

efecto de alcoholes, polímeros y electrolitos en la formación de hidratos sería un aspecto muy atractivo tanto experimentalmente como a través de simulaciones.

Del mismo modo el trabajo presente se puede extender al cálculo de la composición de todas las fases coexistentes, así como la cantidad de fase hidrato en equilibrio con otras fases como ha sido reportado por otros autores [6]. Sin embargo, existen pocos datos de la composición en la fase hidrato contra los cuales comparar las predicciones. Esto es por que, mientras la medición experimental de la composición de la fase gas y de la fase acuosa es posible, usualmente por medio de cromatografía, la medición de la composición de la fase hidrato es muy complicada debido a que el agua es a menudo ocluída dentro de la masa del hidrato y es difícil su remoción. Sin embargo, el advenimiento de modernas herramientas de medición microscópica, como es la espectroscopía NMR y Raman, ha comenzado a proveer de métodos de medición del fenómeno molecular del hidrato como un complemento a los métodos de difracción de rayos X usados anteriormente. Estas técnicas permitirán también calcular unos parámetros para el hidrato de referencia más exactos que los usados hasta ahora.

Por otra parte, en contraste con los avances hechos en los estudios termodinámicos de los hidratos, la cinética de su formación y descomposición aún no ha sido bien comprendida. Un amplio entendimiento de la cinética de formación de los hidratos podría permitir, en un futuro, la exploración de un mecanismo cinético que favorezca la disminución de la velocidad de formación de estos. De esta forma, aunque la formación del hidrato es inevitable, la velocidad de formación es disminuida para permitir el transporte de gas en las tuberías sin obstrucción de las líneas. Además, para la explotación de las reservas de gas natural en forma de hidratos es también necesario conocer su cinética de descomposición.

Bibliografía

- [1] ADACHI, Y., LU, B., Y SUGIE, H. *Fluid Phase Equilibria* 11 (1983), 29.
- [2] ADACHI, Y., SUGIE, H., Y LU, B. *J. Chem. Eng. Jpn.* 18 (1985), 20.
- [3] ALVES, I., ALHANATI, F., Y SHOHAM, O. A unified model for predicting flowing temperature distribution in wellbores and pipelines. In *Paper SPE 20632* (November 1992), SPEPE, Ed., pp. 181–188.
- [4] ANDERSON, F., Y PRAUSNITZ, J. Inhibition of gas hydrates by methanol. *AIChE J.* 32 (1986), 1321–1333.
- [5] AVLONITIS, D. The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data. *Chem. Eng. Science* 49, 8 (1994), 1161–1173.
- [6] AVLONITIS, D., Y VAROTSIS, N. Modelling gas hydrate thermodynamic behaviour: Theoretical basis and computational methods. *Fluid Phase Equilibria* 123 (1996), 107–130.
- [7] BARRER, R., Y STUART, W. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. *Proc. R. Soc. London* 243 (1957), 172–189.
- [8] BEGGS, H. Gas production operations. *OGCI Pub.* (1984).
- [9] BEGGS, H., Y BRILL, J. *Two-phase flow in pipes*, 6a ed. 1988.

-
- [10] BIRD, R., STEWART, W., Y LIGHTFOOT, E. *Fenómenos de transporte*. Reverté S.A., 1993.
- [11] COLLET, T., Y KUUSKRAA, V. Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil and Gas J.* 11 (May 1998), 90–95.
- [12] DEATON, W., Y FROST, E. J. Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines. *U.S. Bureau of Mines Monograph 8* (1946), 101.
- [13] DHARMAWARDHANA, P., PARRISH, W., Y SLOAN, E. Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 4 (1980), 410–414.
- [14] ENGLEZOS, P. Computation of the incipient equilibrium carbon dioxide hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992), 2232–2237.
- [15] ENGLEZOS, P. Clathrate hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), 1251–1274.
- [16] HANDA, Y., Y TSE, J. Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure II clathrate hydrates. *J. Phys. Chem.* 90, 22 (1986), 5917–5921.
- [17] HARMENS, A., Y KNAPP, H. Three-parameter cubic equation of state for normal substances. *Ind. Eng. Fundam.* 19 (1980), 291–294.
- [18] HASAN, A., Y KABIR, C. Heat transfer during two-phase flow in wellbores. Part I: Formation temperature. In *Paper SPE 22866* (1991), SPEPE, Ed.
- [19] HENDRIKS, E., EDMONDS, B., Y MOORWOOD, R. Hydrate structure stability in simple and mixed hydrates. *Fluid Phase Equilibria* 117 (1996), 193–200.
- [20] HOLDER, G., GORBIN, G., Y PAPADOPOULOS, K. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon and krypton. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980), 282–286.
-

-
- [21] HOLDER, G., ZETTS, S., Y PRADHAN, N. Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates. *Rev. Chem. Eng.* 5 (1988), 1–70.
- [22] JEFFREY, G. Hydrate inclusion compounds. *Academic Press: London* 1 (1984), 135–190.
- [23] JEFFREY, G., Y MCMULLAN, R. The clathrate hydrates. *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967), 43–108.
- [24] KELKAR, S., SELIM, M., Y SLOAN, E. Hydrate dissociation rates in pipelines. *Fluid Phase Equilibria* 150 (1998), 371–382.
- [25] KRICHEVSKY, I., Y KASARNOVSKY, J. *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), 2168.
- [26] LEDERHOS, J., LONG, J., Y SUM, A. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. *Chem. Eng. Science* 51, 8 (1996), 1221–1229.
- [27] MARSHALL, D., SAITO, S., Y KOBAYASHI, R. Hydrates at high pressure. Part I: Methane-water, argon-water and nitrogen-water systems. *AIChE J.* 10, 2 (1964), 202–205.
- [28] MARSHALL, T., Y LIE, O. A thermal transient model of circulating wells 1: Model development. In *Paper SPE 24290* (May 1992), S. E. P. C. Conference, Ed.
- [29] MCKOY, V., Y SINANOGLU, O. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates. *J. Chem. Phys.* 38 (1963), 2946–2956.
- [30] MEHTA, A., Y SLOAN, E. A thermodynamic model for structure H hydrates. *AIChE J.* 40, 2 (1994), 312–320.
- [31] MEHTA, A., Y SLOAN, E. Improved thermodynamic parameters for prediction of structure H hydrate equilibria. *AIChE J.* 42, 7 (1996), 2036–2046.
- [32] MIKA, V. A generalized treatment of cubic equations of state. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54 (1989), 2879–2895.
-

-
- [33] PARRISH, W., Y PRAUSNITZ, J. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 11 (1972), 26–34.
- [34] PATEL, N., Y TEJA, A. A new cubic equation of state for fluids and mixtures. *Chem. Eng. Science* 37 (1982), 463.
- [35] PENG, D., Y ROBINSON, D. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976), 59–64.
- [36] PERRY, R., GREEN, D., Y MALONEY, J. *Perry's chemical engineers handbook*, 6a ed. McGraw-Hill International Editions, 1988.
- [37] PLATTEEUW, J., Y VAN DER WAALS, J. Thermodynamic properties of gas hydrates. *Mol. Phys.* 1 (1958), 91–96.
- [38] POWELL, H. The structure of molecular compounds. Part IV: Clathrate compounds. *J. Chem. Soc.* (1948), 61–73.
- [39] PRAUSNITZ, J., LICHTENTHALER, R., Y GOMES, E. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2a ed. Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1986.
- [40] R., R. L., KNIGHT, C., Y SLOAN, E. Clathrate hydrate growth and inhibition. *Fluid Phase Equilibria* (1998), 353–360.
- [41] REDLICH, O., Y KWONG, J. On the thermodynamics of solutions. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* 44 (1949), 233–244.
- [42] REID, R., PRAUSNITZ, J., Y POLING, B. *The properties of gases and liquids*, 4a ed. McGraw-Hill, 1987.
- [43] RIPMEESTER, J., TSE, J., RATCLIFFE, C., Y POWELL, B. A new clathrate hydrate structure. *Nature* 325 (1987), 135–136.
-

-
- [44] SAITO, S., Y KOBAYASHI, R. Hydrates at high pressures. Part III: Methane-water, argon-water and nitrogen-water systems. *AIChE J.* 11 (1965), 96–99.
- [45] SAITO, S., MARSHALL, D., Y KOBAYASHI, R. Hydrates at high pressures. Part II: Methane-water, argon-water and nitrogen-water systems. *AIChE J.* 10 (1964), 734–740.
- [46] SANDLER, S. *Chemical and engineering thermodynamics*, 3a ed. John Wiley and Sons Inc., 1999.
- [47] SCHMIDT, G., Y WENZEL, H. A modified van der Waals type of equation of state. *Chem. Eng. Science* 35 (1980), 1503–1512.
- [48] SLOAN, E. *Clathrate hydrates of natural gases*, 2a ed. Marcel Dekker Inc., 1998.
- [49] SLOAN, E., SUBRAMANIAN, S., MATTHEWS, P., Y LEDERHOS, J. Quantifying hydrate formation and kinetic inhibition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), 3124–3132.
- [50] SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Science* 27 (1972), 1197–1203.
- [51] TREBBLE, M., Y BISHNOI, P. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 35 (1987), 1–18.
- [52] VALDERRAMA, J., Y CISTERNAS, L. In *fluid properties and phase equilibria for chemical process design. Part I* (1986), Elsevier, Ed., p. 431.
- [53] VAN DER WAALS, J. The statistical mechanics of clathrate compounds. *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956), 184–193.
- [54] VAN DER WAALS, J., Y PLATTEEUW, J. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959), 1–57.
-

-
- [55] VÁZQUEZ-ROMÁN, R. A model based on average velocity for gas production pipes simulation. *Comp. Chem. Eng.* 22 (1998), 307–314.
- [56] VÁZQUEZ-ROMÁN, R., GARCÍA-SÁNCHEZ, F., SALAS-PADRÓN, A., HERNÁNDEZ-GARDUZA, O., Y ELIOSA-JIMENÉZ, G. An efficient flash procedure using cubic equations of state. *Chem. Eng. J.* 3748 (2000), 1–5.
- [57] VON STACKELBERG, M., Y MULLER, H. On the structure of gas hydrates. *J. Chem. Phys.* (1951), 1319–1320.
- [58] YU, J., Y LU, B. In *Paper C3.1* (August 31-September 4 1987), 9th International congress of Chemical Engineering, Chemical equipment design and automation.
-