

**MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN
DE FORMACIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS DE METANO**

**JAIRO ELUVIER ACOSTA GUEVARA
CAMILO ANDRÉS SANABRIA PULECIO**



**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA – HUILA
2011**

**MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN
DE FORMACIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS DE METANO**

**JAIRO ELUVIER ACOSTA GUEVARA
CAMILO ANDRÉS SANABRIA PULECIO**

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

**Director
Carmen Pinzón Torres
Qca. Especialista en Educación Matemática con Énfasis en Aplicaciones en
Sistemas Dinámicos**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA – HUILA
2011**

Nota de aceptación

Firma del Director

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Neiva, Junio de 2011

A Dios por guiar mi vida, ayudarme y acompañarme incondicionalmente a lo largo de todos estos años. A mi madre Blanca Nidia Guevara C. y a mi padre Carlos Roso Acosta T. por apoyarme, educarme y acompañarme en todo momento. A mis hermanos Carlos R, Amparo, Luz Y illiam, Teresa y Carlos Arturo (QEPD), porque cada uno de ellos me enseñó algo valioso de la vida que seguramente nunca olvidare. A mis abuelos José Abelardo Guevara, Ana Rosa Ceferino, Rudensindo Acosta (QEPD) y María Elisa Torres (QEPD) por sus consejos. A Susana María Vargas, por motivarme a alcanzar el éxito profesional y personal. A mis respetados y queridos maestros, Carmen Pinzón, Haydeé Morales, Fernando Bonilla, Freddy Escobar, Jairo Sepúlveda, Guiber Olaya, Hernando Ramírez y Luz Marina Botero, sin ustedes mis conocimientos no estarían tan afianzados como lo están ahora. A todas aquellas personas que hicieron inolvidable mi paso por la universidad y que cambiaron mi vida de la manera más hermosa posible; Cesar Díaz, Mao Muñoz, María del Pilar Amaya, Jessica Pineda, Leidy Méndez, Leidy Sterling, Laura Martínez, Kelly González, Mildreth Morales, Wilson Cerquera, Jonathan Castro, Jhon Mánchola, Álvaro Delgado, Andrés Alarcón, Vanessa Giraldo. A mí amada Zarig por su compañía y comprensión.

Y finalmente a mi compañero de tesis Camilo Andrés Sanabria Pulecio, por su entrega y apoyo durante el desarrollo de este documento.

A todos gracias y que Dios y la Virgen Santísima cuiden siempre de ustedes.

Jairo Eluvier Acosta Guevara

Al Dios grande todopoderoso, a mi madre Libia Pulecio Charry que me dio la vida, a mi padre Román Sanabria Quimbayo que se esforzó por darme el estudio y por inculcarme que si se puede ser mejor cada día con mucha dedicación, a mis hermanas Leidy Paola Pulecio y Mónica Julieth Sanabria Pulecio a las que aprecio mucho, a mis sobrinos Oscar Andrés y Juan Diego Charry Pulecio y a todas las personas que estuvieron apoyándome durante mi desarrollo como profesional.

Camilo Andrés Sanabria Pulecio

AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** y a la **VIRGEN SANTÍSIMA** por colmar nuestras vidas de bendiciones y éxitos.

A la **UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA** por contribuir a nuestra formación profesional y desarrollo personal.

A **CARMEN PINZÓN TORRES**, Química, y directora de este proyecto, por depositar su confianza en nosotros y dedicar gran parte de su tiempo durante el desarrollo del mismo.

A **GUIBER OLAYA MARÍN**, Ingeniero de Petróleos y profesor de la Universidad Surcolombiana, por su tiempo empleado en la evaluación de nuestro trabajo de grado.

A **HERNANDO RAMÍREZ PLAZAS**, Ingeniero Químico y de Gas, profesor de tiempo completo de la Universidad Surcolombiana, por su tiempo empleado en la evaluación de nuestro trabajo de grado.

A todas aquellas personas que de una u otra manera nos brindaron su apoyo y confianza, para que este proyecto se llevara a cabo.

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto griego

α	Constante de estructura de hidrato
β	Cavidad vacía
γ	Coefficiente de actividad
ε	Criterio de convergencia
ϵ	Profundidad del pozo energético intermolecular
θ_{ji}	Fracción de ocupación de cavidades tipo i con moléculas huésped tipo j
κ	Coefficiente de compresibilidad volumétrico
μ	Potencial químico
π	Fase de referencia / Pi
ν_i	Número de cavidades del tipo i por molécula de agua
ϕ	Coefficiente de fugacidad
ω	Factor acéntrico
δ	Momento dipolar eléctrico
σ	Diámetro de colisión
Δ	Delta
Γ	Potencial de Kihara

Alfabeto Latino

a	Parámetro cúbico, actividad
a_j	Radio del núcleo molecular esférico
C_{ji}	Constante de Langmuir
C_p	Capacidad calorífica molar
D	Diámetro molecular
d	Diámetro de la molécula huésped
f	Fugacidad
F	Composición global
h	Entalpía
H	Fase hidrato
HC	Hidrocarburo
i	Componente
j	Componente
k	Constante de Boltzmann
L	Cantidad de líquido
L_w	Líquido acuoso
m	Tipo de enrejado
m_{ij}	Coefficientes de interacción binaria para cada componente
N	Número total de componentes en la mezcla
P	Presión

R	Constante universal de los gases
R_i	Radio de la cavidad
r	Distancia de la molécula huésped medida desde el centro
s	Entropía molar
S	Fase sólida
sI	Estructura I
sII	Estructura II
sH	Estructura H
T	Temperatura
t	Variable tiempo
v	Volumen molar
V	Fase vapor
W_{ji}	Potencial esféricamente simétrico
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor
Z	Fracción molar total
z_i	Número de Coordinación

TABLA DE CONTENIDO

<i>INTRODUCCIÓN</i>	17
CAPITULO 1	18
1. HIDRATOS: ANTECEDENTES, ASPECTOS GENERALES, ESTRUCTURAS Y MODELOS EMPIRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS	18
1.1 ANTECEDENTES	18
1.2 ASPECTOS GENERALES	21
1.3 ESTRUCTURAS DE LOS HIDRATOS DE GAS	23
1.3.1 Estructura I	25
1.3.1.1 Formadores de la estructura tipo I	26
1.3.2 Estructura II	27
1.3.2.1 Formadores de la estructura tipo II	28
1.3.3 Estructura H	28
1.3.3.1 Formadores de la estructura tipo H	30
1.4 TAMAÑO DE LAS MOLÉCULAS HUÉSPED	30
1.5 CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS	33
1.5.1 Presión y temperatura	33
1.5.2 Composición	33
1.6 DISTRIBUCIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS EN EL MUNDO	34
1.7 FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS EN TIERRA	36
1.8 HIDRATOS DE GAS EN LOS FONDOS MARINOS	37
1.9 ESTIMACIONES DE LOS RECURSOS MUNDIALES DE METANO EN HIDRATOS DE GAS	37
1.10 ESTABILIDAD DE LOS HIDRATOS DE GAS	38
1.11 MODELOS EMPÍRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL	39
1.11.1 MODELOS DEPENDIENTES DE LA GRAVEDAD ESPECÍFICA	39
1.11.1.1 Modelo de Berge (1986)	39
1.11.1.2 Modelo de Sloan (Kobayashi et al. 1987)	40
1.11.1.3 Modelo de Motiee (1991)	40
1.11.2 MODELOS INDEPENDIENTES DE LA GRAVEDAD ESPECÍFICA	40
1.11.2.1 Modelo de K-valores (Carson & Katz, 1942)	40
1.11.2.2 Modelo de McLeod-Campbell (1961)	41
1.11.3 MODELOS EMPÍRICOS NO COMPOSICIONALES	42
1.11.3.1 Modelo de Hammerschmidt (1934)	42

CAPÍTULO 2	43
2. TERMODINÁMICA DE LOS HIDRATOS: EL METANO	43
2.1 Potencial de Kihara, Γ	45
2.2 Constantes de Langmuir	46
CAPÍTULO 3	53
3. PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS	53
3.1 MODELO MATEMÁTICO	53
3.1.1 Fase hidrato (H)	54
3.1.2 Fase líquida acuosa (L_w)	55
3.1.3 Fase vapor (V)	56
3.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	57
3.2.1 Ecuación de estado generalizada (EOS)	57
3.2.2 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (1972)	57
3.2.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson (1976)	60
3.3 Algoritmo de cálculo para la estimación de presiones de formación incipiente de hidratos	61
3.4 Algoritmo para los cálculos flash del equilibrio líquido-vapor	63
CAPÍTULO 4	65
4. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA	65
4.1 MANUAL DEL USUARIO	66
CAPÍTULO 5	72
5. VALIDACIÓN DE RESULTADOS	72
<i>CONCLUSIONES</i>	77
<i>RECOMENDACIONES</i>	79
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relaciones volumétricas de hidratos de gas	19
Figura 2. Ilustración de un hidrato de metano	22
Figura 3. Tipos de cavidades, estructuras y moléculas huésped	25
Figura 4. Estructura cristalina tipo I, según McMullan and Jeffrey	26
Figura 5. Modelo tridimensional de la estructura I	27
Figura 6. Estructura cristalina tipo II, según McMullan and Jeffrey	28
Figura 7. Estructura cristalina tipo H	29
Figura 8. Moléculas huésped vs. rangos de tamaños de las cavidades	32
Figura 9. Ubicación de hidratos de gas en el planeta	35
Figura 10. Distribución de carbono orgánico en el mundo	38
Figura 11. Representación esquemática de la ubicación de la molécula de metano en el enrejado, y muestra de los radios	48
Figura 12. Diagrama de cálculo para las presiones de formación incipiente de hidratos de metano	62
Figura 13. Diagrama de flujo para cálculos flash del equilibrio líquido-vapor	64
Figura 14. Presentación inicial del programa	66
Figura 15. Formulario principal de entrada de datos	67
Figura 16. Resultados obtenidos luego de la entrada de datos	69
Figura 17. Informe de resultados obtenidos del software METHIDRA con SRK	70
Figura 18. Informe de resultados obtenidos del software METHIDRA con PR	70
Figura 19. Equilibrio Lw-V-H para hidratos de metano tipo I con la ecuación de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong para el sistema "A"	75

Figura 20. Presión de formación incipiente de hidratos de metano con datos experimentales para el sistema "A"

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de las cavidades de los hidratos I, II y H	21
Tabla 2. Presiones, temperaturas y composiciones molares experimentales para la formación de hidratos de metano.	31
Tabla 3. Valores de las constantes A y B para las cavidades pequeñas y grandes de una molécula huésped de metano para los hidratos tipo I	46
Tabla 4. Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia	48
Tabla 5. Volúmenes molares para el hidrato de referencia	49
Tabla 6. Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia	49
Tabla 7. Propiedades y parámetros del hidrato de referencia	52
Tabla 8. Parámetros de Kihara optimizados por Sloan usando los parámetros de referencia de la Tabla 7	53
Tabla 9. Composición del sistema "A"	71
Tabla 10. Factor "K" para el sistema con EOS de PR para el metano.	71
Tabla 11. Factor "K" para el sistema con EOS de PR para el agua.	72
Tabla 12. Factor "K" para el sistema con EOS de SRK para el metano.	72
Tabla 13. Factor "K" para el sistema con EOS de SRK para el agua.	73
Tabla 14. Comparación de la presión de formación de hidratos de metano tipo I por PR y SRK para el sistema "A"	73

RESUMEN

Los hidratos de gas o clatratos se definen como sólidos formados por mezclas de agua y componentes de bajo peso molecular como el metano, nitrógeno o incluso moléculas más grandes. Éstos se caracterizan además por cristalizar en tres tipos de estructuras diferentes denominadas *I*, *II* y *H*. A pesar de que comúnmente el interés industrial sobre los hidratos surge por la obstrucción ocasionada por éstos en tuberías, en este trabajo de grado, considerándolos como una potencial fuente de energía alternativa, los cálculos y procedimientos se enfocan al análisis y aplicación de un modelamiento termodinámico para predecir su formación.

Las principales metas alcanzadas en este trabajo fueron: **a)** Presentación del estado del arte acerca de hidratos de gas, **b)** Aplicación de un método predictivo de las presiones de formación incipiente de hidratos de metano tipo I, **c)** Comparación de las predicciones con diferentes ecuaciones de estado, **d)** Desarrollo del programa de computador METHIDRA, que permite calcular la presión de formación incipiente de hidratos de metano basándose en el equilibrio de fases y el modelamiento de van der Waals y Platteeuw.

El **CAPÍTULO 1** describe los antecedentes, aspectos generales, estructuras y modelos empíricos para la predicción de hidratos de gas. En el **CAPÍTULO 2** se expone la termodinámica de los hidratos de metano y el **CAPÍTULO 3** se describe la predicción de la presión incipiente de formación de hidratos. El **CAPÍTULO 4** describe el programa de computador desarrollado con base en el algoritmo implementado y finalmente en el **CAPÍTULO 5** se realiza la validación de datos utilizando el *METHIDRA* y el software *PVTi*.

Palabras Clave:

Hidratos

Hidratos de metano

Equilibrio termodinámico.

ABSTRACT

Gas hydrates or clathrates, are defined as solids formed by mixtures of water and low molecular weight components such as methane, nitrogen or even larger molecules. These are further characterized by crystallizing in three different structures called *I*, *II* and *H*. Even when hydrates industrial interest arises from the obstruction caused in pipelines, in this thesis work we considered them as a potential alternative energy source and that is why the calculations and procedures were restricted to the application of the thermodynamic modeling.

The main goals achieved in this work are: **a)** Presentation of the art state of gas hydrates, **b)** Application of a predictive method of incipient formation pressures for methane hydrate type *I*, **c)** Comparison of predictions with different cubic equations of state, **d)** Development of the computer program METHIDRA, which calculates the incipient formation pressure for methane hydrates based on the equilibrium phase and the van der Waals and Platteeuw modeling.

CHAPTER 1 describes the background, general aspects, structures and empiric models for the gas hydrates prediction. **CHAPTER 2** expose the methane hydrates thermodynamics and **CHAPTER 3** describes the gas hydrates incipient formation pressure. **CHAPTER 4** describes the developed computer program base on the algorithm and finally in **CHAPTER 5** data validation were reached using the METHIDRA and the PVTi software.

Keywords:

Hydrates

Methane Hydrates

Thermodynamic Equilibrium.

OBJETIVOS

- Implementar un método predictivo de las presiones de formación incipiente de hidratos metano tipo I.
- Desarrollar un programa de computador que permita visualizar los resultados obtenidos a partir de este método.

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son sólidos formados por mezclas de agua y componentes de bajo peso molecular que pertenecen a una clase de compuestos de inclusión llamados clatratos (*Powell, 1948*). A través de enlaces de hidrógeno, las moléculas de agua forman un enrejado conteniendo cavidades que son ocupadas por las moléculas de un gas huésped. Mediante fuerzas de van der Waals las especies huésped se unen a las moléculas de agua del enrejado, dando estabilidad al sistema y formando el hidrato. Esta red de moléculas de agua es metaestable, y no puede existir sin al menos una ocupación parcial de sus cavidades por las moléculas huésped.

Teniendo en cuenta la posibilidad de una crisis energética, este proyecto se enfoca en la aplicación de un modelamiento termodinámico para la predicción de la presión incipiente de formación de hidratos de metano tipo I, en ambientes naturales y bajo condiciones y rangos favorables para su formación.

CAPÍTULO 1

1. HIDRATOS: ANTECEDENTES, ASPECTOS GENERALES, ESTRUCTURAS Y MODELOS EMPÍRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS

En este capítulo se detallan aspectos relacionados con las estructuras de los hidratos, como son sus propiedades y los compuestos o sustancias que forman cada tipo de estructura. Se documenta la importancia y existencia de fuentes de hidratos de gas en yacimientos a nivel global, y se describen de forma breve los fundamentos y los diferentes modelos empíricos para la predicción de hidratos de gas.

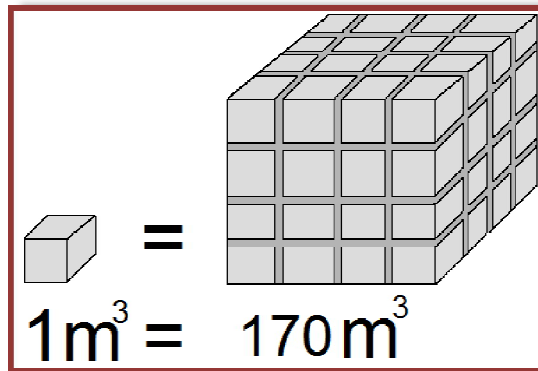
1.1 ANTECEDENTES¹

Los hidratos fueron documentados por primera vez por Sir Humphrey Davy en 1810. Sin embargo, se dice que Joseph Priestley los habría descubierto antes que Davy 30 años atrás, aunque no existe evidencia que lo confirme. Durante los siguientes 100 años a su descubrimiento, el estudio de estos compuestos solo se enfocó en intereses académicos y en la identificación de las especies huésped y las condiciones a las cuales se formaba (temperatura y presión).

De manera natural, los hidratos se encuentran presentes en el fondo de los océanos y en las zonas de glaciares almacenando grandes cantidades de recursos energéticos sin explorar. Así, con el agotamiento de las reservas convencionales de gas natural podría surgir la necesidad de, en un futuro, explorar las grandes cantidades de carbono orgánico que se conoce que existen en forma de hidratos. El almacenamiento en esta forma tendría la ventaja 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. A condiciones estándares, el rendimiento de gas almacenado en el hidrato es de aproximadamente 170 m^3 de gas por m^3 de hidrato (ver **Figura 1**), para el hidrato de metano ($\text{CH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 1 m^3 de hidrato de gas es igual a 64 m^3 de gas más 0.8 m^3 de agua¹. 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 éstos eran los causantes del bloqueo de las líneas de transmisión de gas natural.

¹ CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 9

Figura 1. Relaciones volumétricas de hidratos de gas



A partir de ese momento, los estudios basados en los hidratos de gas se encaminaron 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, 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 la formación de hidratos.

Para llevar a cabo el estudio de los hidratos de gas se presentaron principalmente dos métodos de predicción, los cuales fueron presentados en forma gráfica. El primer método se basó en la gravedad del gas y el segundo método en los coeficientes de distribución K_i . Estos dos métodos fueron desarrollados antes de ser conocidos los tres tipos de estructuras que forman los hidratos. Por ello, los dos métodos mencionados anteriormente no permiten diferenciar una estructura de otra, y solamente se aplican para gases que forman estructura tipo I y II.

Las investigaciones posteriores se centraron en determinar las estructuras del cristal de hidrato. A finales de los 40's y principios de los 50's, von Stackelberg y Muller hicieron varios experimentos de rayos X en los hidratos. Los resultados de la experimentación condujeron a la determinación de las estructuras conocidas como I y II. Jeffrey y McMullan, desarrollaron estudios cristalográficos para las estructuras de hidratos, mostrando que éstos son una clase de compuestos llamados clatratos. Los clatratos fueron descritos por Powell en 1948, 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 métodos rigurosos para la descripción termodinámica de la fase hidrato. En 1956, van der Waals presentó, un tratamiento mecánico estadístico para los clatratos no acuosos, considerándolos con un tipo de cavidad y un tipo de molécula huésped. Después, esta teoría fue extendida a los hidratos clatráticos por Platteeuw y van der Waals en 1958. Más tarde, Barrer y Stuart consideraron dos tipos de cavidades y diferentes tipos de moléculas huésped. Finalmente, van der Waals y Platteeuw en 1959, 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 las estructuras I y II como para la estructura H. Esta última estructura fue descubierta a finales de los 80's, por Ripmeester *et al.*

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. A ellos le siguieron McKoy y Sinanoglu quienes, usando el potencial de Kihara con parámetros calculados a partir de datos del segundo coeficiente virial, predijeron 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. Los parámetros de Kihara estimados fueron entonces usados para predecir presiones de formación de hidratos para mezclas ternarias. Así, Parrish y Prausnitz 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 desprejarse 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.

Posteriormente, el algoritmo de Parrish y Prausnitz fue mejorado y extendido para calcular el efecto de alcoholes, electrólitos 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. Éste ha sido calculado usando diferentes modelos por varios autores. 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, quienes usaron la ecuación UNIQUAC para calcular las fugacidades de todos los componentes condensables en una fase líquida, y la ley de Henry para los componentes supercríticos.

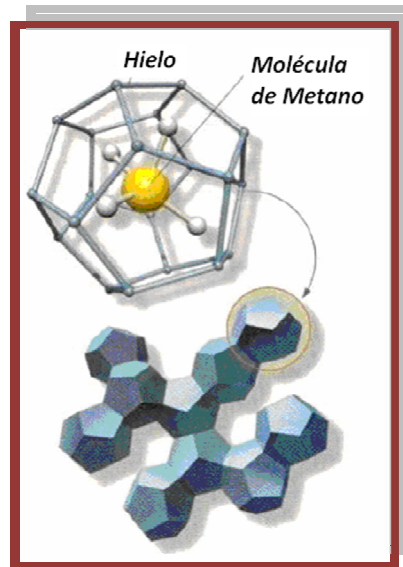
Varios investigadores han propuesto diferentes ecuaciones de estado y modelos de solución para describir las fases fluidas presentes en el equilibrio y diferentes parámetros para el hidrato de referencia junto con sus respectivos parámetros de Kihara optimizados, pero no han modificado el modelo de van der Waals y Platteeuw. Únicamente Holder *et al.* introdujo 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 mantuvieron los parámetros de Kihara lo más cercano 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.

1.2 ASPECTOS GENERALES²

Los hidratos de gas son sólidos formados por mezclas de agua y componentes de bajo peso molecular que pertenecen a una clase de compuestos de inclusión llamados clatratos. A través de enlaces de hidrógeno, las moléculas de agua forman un enrejado conteniendo cavidades que son ocupadas por las moléculas de un gas huésped. Mediante fuerzas de van der Waals, las especies huésped se unen a las moléculas de agua del enrejado, dando estabilidad al sistema y formando el hidrato. Esta red de moléculas de agua es metaestable, y no puede existir sin al menos una ocupación parcial de sus cavidades por moléculas huésped. En la **Figura 2** se ilustra un hidrato de metano tipo I.

² CASTILLO-BORJA Y R, VASQUEZ-ROMAN. Presión de formación incipiente de hidratos tipo I y II. Información Tecnológica, Vol. 12 N° 5 – 2001. p. 110

Figura 2. Ilustración de un hidrato de metano



Fuente: BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Modelagem e simulação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinámico sólido-líquido-vapor. Trabajo de grado. 2007.

El número de moléculas de gas por moléculas de agua en la fase hidrato está determinado por las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forman; se puede decir que los hidratos son compuestos no estequiométricos, en los cuales se tiene en cuenta que cuando la especie huésped es única, el hidrato es simple. Cuando se trata de un compuesto o una mezcla es denominado mixto, siempre y cuando en cada cavidad solo haya un componente. Los hidratos dobles fueron inicialmente considerados solo para la estructura II, y son aquellos en los que cada tamaño de cavidad es principalmente ocupada por una molécula diferente. von Stackelberg propuso que los hidratos dobles fuesen estequiométricos a través de su casi invariante composición. van der Waals y Platteeuw en 1959 sugirieron esta invariancia como causa de su composición isotrópica (las composiciones de la fase hidrato y gas son iguales). Y finalmente los “help gas” que son aquellos que siendo formados por moléculas muy pequeñas como las del nitrógeno y metano, permiten la formación efectiva de estructuras más grandes.

En el caso de los hidratos simples, el mismo tipo de molécula puede ocupar todas las cavidades como es el caso del metano, nitrógeno y ácido sulfhídrico, sin embargo algunas moléculas como las de etano, propano, isobutano y dióxido de carbono, no se ajustan a la cavidad chica por lo que ocupan la cavidad grande.

1.3 ESTRUCTURAS DE LOS HIDRATOS DE GAS³

Existen tres estructuras o tipos de hidratos descubiertos hasta el momento, denominados tipo I, tipo II y tipo H. En todos los casos, la estructura depende del tamaño de las cavidades de las cuales estén compuestos, y éstas a su vez, de la naturaleza química, forma y tamaño de la especie huésped. Los hidratos tipo I y II tienen dos cavidades denominadas chicas y grandes. Las estructuras de tipo H, están formadas por tres cavidades denominadas chicas, medianas y grandes. Las cavidades difieren entre sí no solo en tamaño sino también en forma. En particular la cavidad chica o pequeña es la única que tiene la misma forma en las tres estructuras, así mismo el tipo de estructura formada está determinado por la manera en que se unen las cavidades chicas en el hidrato. Por otro lado se sabe que para formar la estructura *H*, es necesario tener al menos dos tipos de moléculas huésped con diferentes tamaños para estabilizar la estructura. Debido a ésto, se dice que los hidratos con la estructura *H* son mixtos y nunca podrán ser considerados simples. En general, ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores al 95% mientras que la ocupación de las cavidades chicas es del orden del 50%. 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 1**. Las estructuras I y II corresponden a estructuras cúbicas, mientras que la estructura H es de tipo hexagonal.

³ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 16

Tabla 1. Propiedades de las cavidades de los hidratos I, II y H

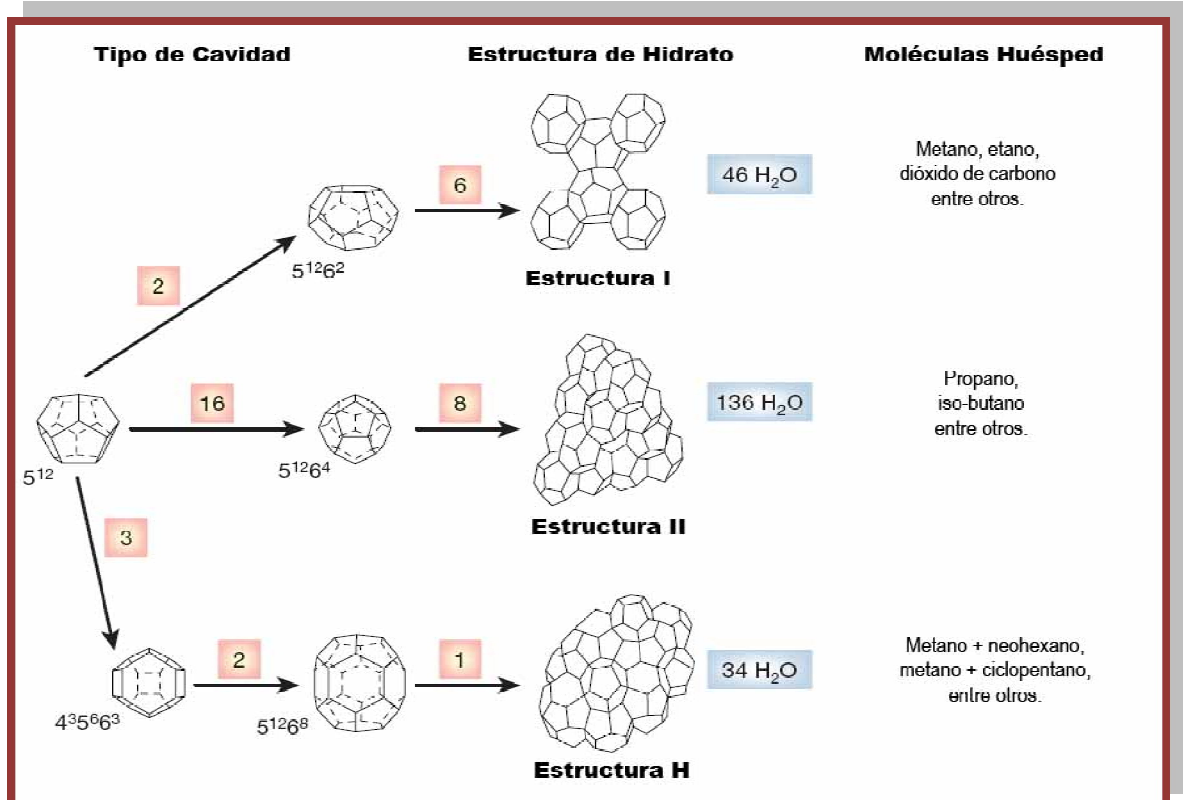
Estructura	I		II		H		
Descripción	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Cavidades/celda	2	6	16	8	3	2	1
Moléculas H ₂ O/celda	46		136		34		
Radio de la cavidad, Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^a	4.06 ^a	5.71 ^a
Número de coordinación	20	24	20	28	20	20	36
^a Estimados de modelos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

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de formación de Hidratos.

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 sugirió la nomenclatura (n^m), para estos poliedros donde m es el número de caras con n bordes.

La **Figura 3** muestra los tres tipos de cavidades, estructuras y algunas de las moléculas huésped que son halladas en los diferentes enrejados.

Figura 3. Tipos de cavidades, estructuras y moléculas huésped



Fuente: SLOAN, E. Dendy. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Citado en Noviembre de 2010

1.3.1 Estructura I⁴

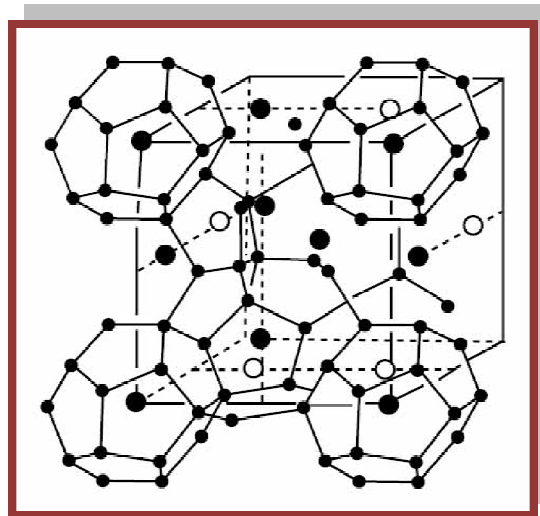
La estructura cúbica I predomina en ambientes naturales en la tierra, y contiene moléculas huésped pequeñas de 0.4 a 0.55 μm . Es la estructura más simple de hidrato, está formada por dos tipos de cavidades: un dodecaedro, poliedro formado por doce caras donde cada cara es un pentágono regular, y un “tetrakaidecahedron”, poliedro de catorce lados con doce caras pentagonales y dos caras hexagonales. Las cavidades dodecaédricas son más pequeñas que las cavidades “tetrakaidecahedralas”, por lo que a menudo las cavidades pequeñas son denominadas dodecaedros, mientras que las grandes hacen referencia a los “tetrakaidecahedralas”.

⁴ SLOAN, E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third Edition. Ed. Colorado School of Mines. 2008. p. 59

Los hidratos tipo I consisten de 46 moléculas de agua. Si una molécula huésped ocupa cada una de las cavidades, la fórmula teórica para esta estructura es $X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$, donde X es la molécula huésped formadora de hidrato (ver **Figura 4**).

A menudo en la literatura, se encuentran simplificaciones para la estructura cristalina de los hidratos. Por ejemplo, es común encontrar que el dodecaedro sea la única estructura cristalina. Esto es incorrecto, y una de las razones por las que tomó mucho tiempo establecer la estructura cristalina apropiada, fue porque los hidratos son compuestos no estequiométricos. Es decir, un hidrato estable puede formarse sin una molécula huésped ocupando todas las cavidades. El grado de saturación es función de la temperatura y la presión. Luego, la composición real del hidrato no es la composición teórica de la que siempre se ha hablado.

Figura 4. Estructura cristalina tipo I, según McMullan and Jeffrey



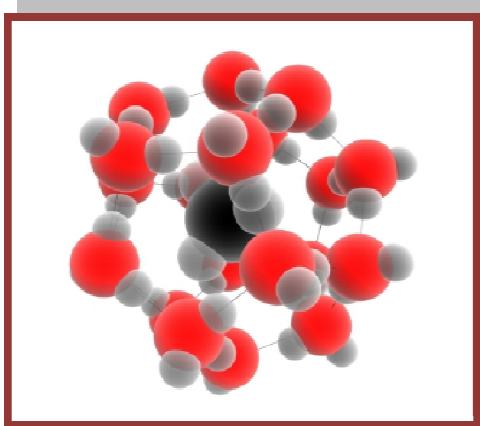
Fuente: ROMERO, Ascensión. Aspectos termodinámicos de la formación/disociación de hidratos. Área de investigación en Termofísica. Citado en Noviembre de 2010

1.3.1.1 Formadores de la estructura tipo I⁵

Algunos de los formadores o moléculas huésped más comunes incluyen metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En los hidratos de CH_4 , CO_2 y H_2S , las moléculas huésped pueden ocupar cavidades grandes y pequeñas. Por otro lado moléculas como el etano solo ocupan cavidades grandes.

⁵ SLOAN, E. Dendy. Op cit., p. 60

Figura 5. Modelo tridimensional de la estructura I



Fuente: Revista Courtesy of A. Gonsztajm. Personal Communication, February 2009. Citado en Noviembre de 2010

En la **Figura 5** se presenta un dodecaedro con doce caras pentagonales y moléculas de agua en cada uno de sus vértices. Una molécula de metano se muestra dentro del enrejado de agua.

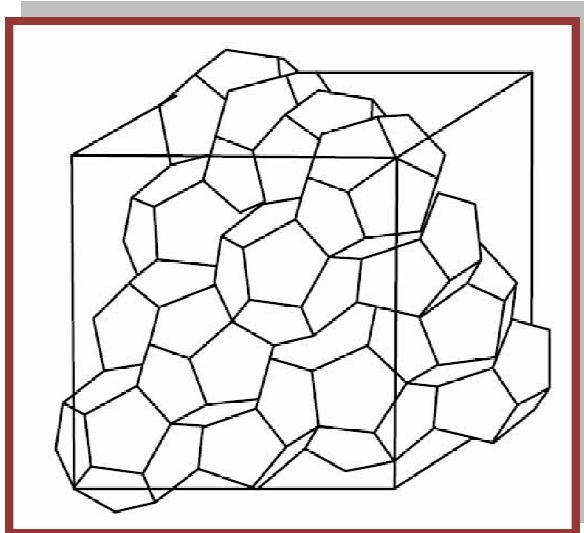
1.3.2 Estructura II⁶

La estructura cúbica II (ver **Figura 6**), generalmente se forma con moléculas más grandes entre 0,6 y 0,7 μm . Esta estructura es significativamente más complicada que la tipo I. Los hidratos tipo II también están constituidos por dos tipo de cavidades o enrejados. El primero es un dodecaedro, un poliedro de doce caras, donde cada cara es un pentágono regular, y dos “hexakaidecahedrones”, poliedros de dieciséis lados, con doce caras pentagonales y cuatro caras hexagonales. Los enrejados “dodecaédricos” son más pequeños que los enrejados “hexakaidecahedrones”.

Los hidratos de estructura tipo II constan de 136 moléculas de agua. Si una molécula huésped ocupa todas y cada una de las cavidades, la composición teórica es $X \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$, donde X es el formador de hidrato. O, el caso más frecuente, si el huésped ocupa solo las cavidades grandes, la composición teórica es $X \cdot 17 H_2O$. Como los hidratos tipo I, los de tipo II tampoco son estequiométricos, así, que la composición del hidrato formado muchas veces difiere de los valores teóricos.

⁶ SLOAN, E. Dendy. Op cit., p. 65

Figura 6. Estructura cristalina tipo II, según McMullan and Jeffrey



Fuente: ROMERO, Ascensión. Aspectos termodinámicos de la formación/disociación de hidratos. Área de investigación en Termofísica. Citado en Noviembre de 2010

1.3.2.1 Formadores de la estructura tipo II⁷

Entre los formadores más comunes de las estructuras tipo II, están el nitrógeno, el propano y el isobutano. Es de resaltar que el nitrógeno ocupa las cavidades pequeñas y las grandes en la segunda estructura. Por otro lado, el propano y el isobutano solo ocupan las cavidades grandes.

1.3.3 Estructura H⁸

La estructura hexagonal H (ver **Figura 7**), puede formarse en casi cualquier ambiente, pero solo con mezclas de ambas moléculas, grandes y pequeñas, con tamaños entre 0.8 y 0.9 μm . Estos hidratos son mucho menos comunes que los de tipo I o II. Para formar este tipo de hidrato se requiere una molécula pequeña como el metano, y una formadora de la estructura H.

Los hidratos tipo H están constituidos por tres tipos de cavidades: un dodecaedro, un poliedro de doce caras, donde cada cara es un pentágono regular, un dodecaedro irregular con tres caras cuadradas, seis caras pentagonales, y tres caras hexagonales, y un icosaedro irregular, un poliedro de veinte caras, con doce caras pentagonales y ocho caras hexagonales.

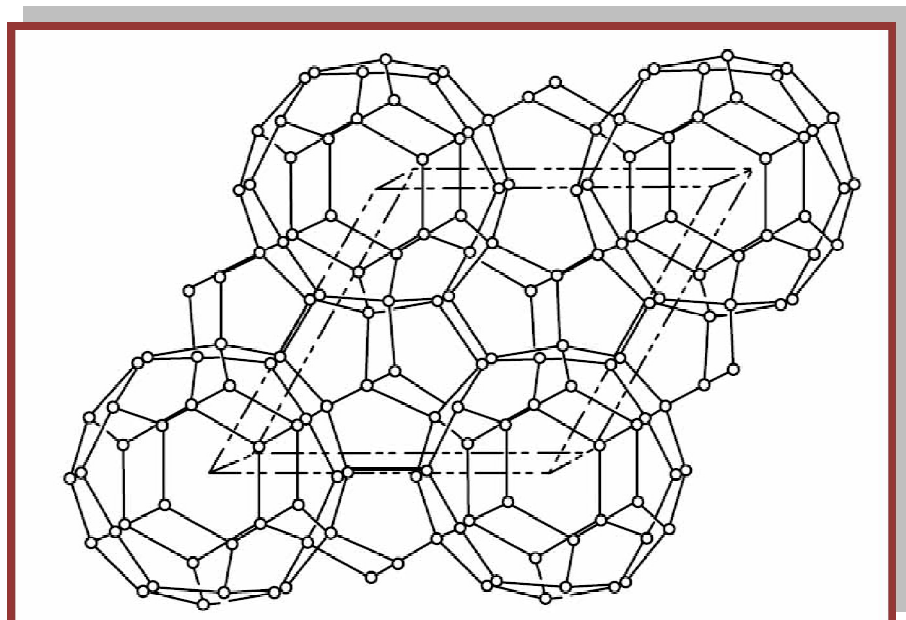
⁷ SLOAN, E. Dendy. Op cit., p. 61

⁸ SLOAN, E. Dendy. Op cit., p. 64

La unidad cristalina está conformada de tres cavidades dodecaedrales (pequeñas), dos cavidades dodecaedrales irregulares (medianas), y una cavidad icosaedra (grande). Es decir está constituido de 34 moléculas de agua.

Los hidratos de tipo H son siempre hidratos dobles. Pequeñas moléculas huésped como metano, ocupan las cavidades pequeñas y medianas de la estructura, mientras moléculas más grandes, como aquellas especificadas en el siguiente numeral, ocupan las cavidades más grandes. Como se requieren siempre de dos formadores para que la estructura sea estable, es difícil encontrar una fórmula teórica, sin embargo, si se asume que la molécula pequeña (X), solo está en las dos cavidades pequeñas y se sabe que la molécula grande (Y), solo está en las cavidades grandes, entonces la fórmula podría ser expresada como $Y \cdot 5 X \cdot 34 H_2O$.

Figura 7. Estructura cristalina tipo H



Fuente: ROMERO, Ascensión. Aspectos termodinámicos de la formación/disociación de hidratos. Área de investigación en Termofísica. p 8

1.3.3.1 Formadores de la estructura tipo H⁹

Los hidratos tipo I y II pueden formarse en presencia de un solo formador, pero los de tipo H requieren dos formadores presentes: una molécula pequeña como el metano, y una molécula grande para formar la estructura.

Los hidratos de tipo H, incluyen especies de hidrocarburos huésped como: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano, cicloheptano y ciclooctano. La mayoría de estos compuestos son hallados comúnmente en el gas natural.

1.4 TAMAÑO DE LAS MOLÉCULAS HUÉSPED¹⁰

von Stackelberg descubrió que la relación entre el tamaño de la molécula y el tipo de hidrato formado. El realizó la carta mostrada en la **Figura 8** en donde se muestra la naturaleza del hidrato basada en el tamaño de la molécula huésped.

En la parte superior de la figura se muestran las moléculas pequeñas; el tamaño incrementa a medida que se desciende en el gráfico. El hidrógeno y el helio son las moléculas más pequeñas con diámetros de tan solo 2.7 y 2.3 Å respectivamente. Del gráfico se nota que las moléculas con diámetros menores a 3.8 Å, no formarán hidratos.

A medida que se desciende en el gráfico, las moléculas aumentan de tamaño, así, se encuentran los primeros formadores de hidratos, entre ellos el kriptón y el nitrógeno. Hay una región bastante amplia (de 3.8 a 4.2 Å), que forma hidratos de tipo **II**. Estas sustancias son suficientemente pequeñas tal que pueden ocupar ambas cavidades en esta estructura.

Aún más abajo en la figura se encuentra la siguiente región (de 4.4 a 5.4 Å) que incluye el metano, el sulfuro de hidrógeno, y el dióxido de carbono. Las moléculas con estos tamaños forman los hidratos tipo **I**, y las moléculas son suficientemente pequeñas para ocupar las cavidades grandes y chicas.

En la siguiente región se encuentran moléculas más grandes (de 5.6 a 5.8 Å), la región es bastante limitada y la sustancia más importante es el etano. Componentes en este rango forman hidrato tipo **I**, pero solo pueden ocupar las cavidades grandes. Estas moléculas son demasiado grandes como para entrar en las cavidades pequeñas de la estructura tipo **I**.

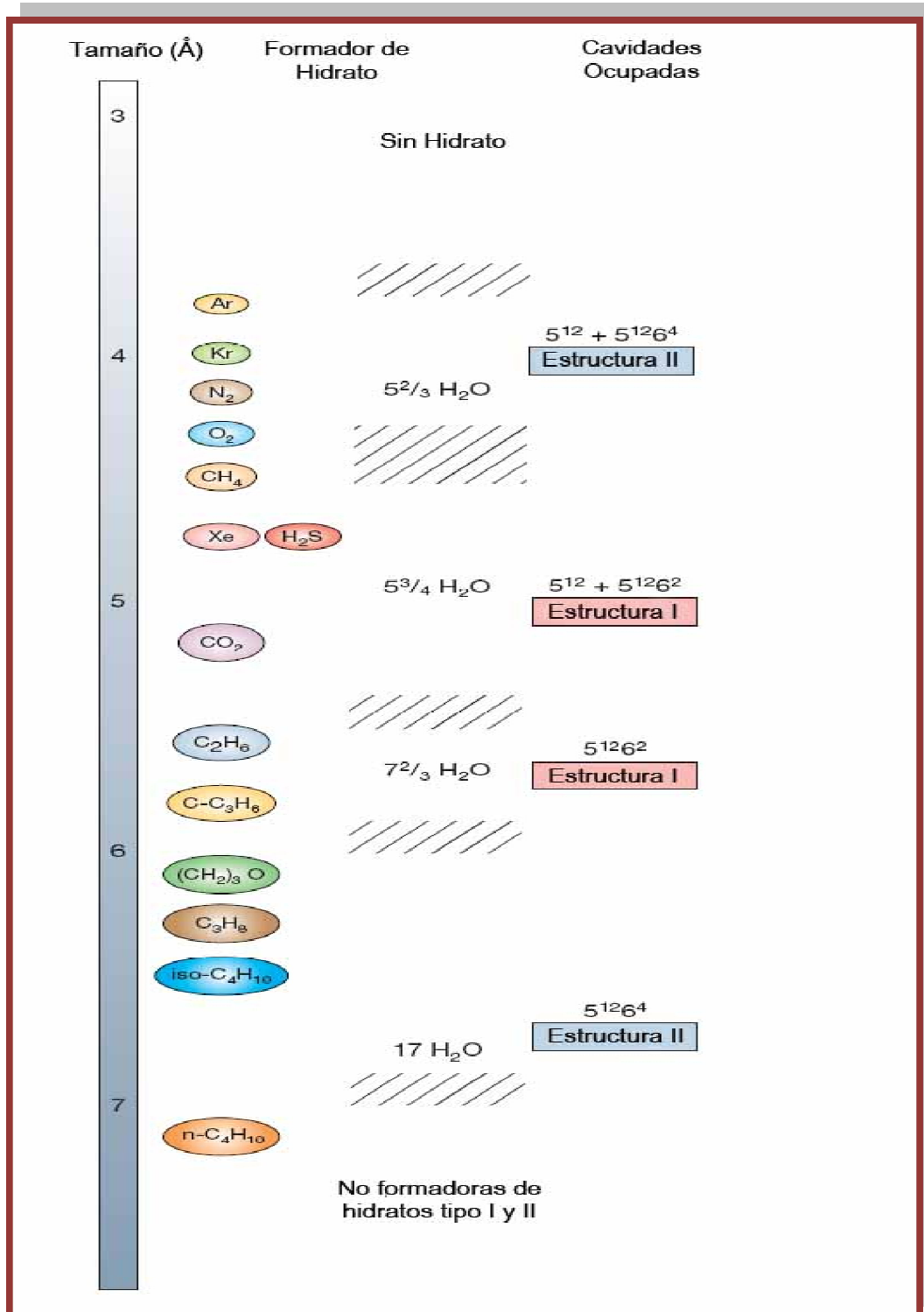
⁹ SLOAN, E. Dendy. Op cit., p. 62

¹⁰

Luego, en la siguiente región la cual presenta aun moléculas más grandes (de 6.0 a 6.9 Å), se encuentran el propano e isobutano. Estas moléculas son formadoras del tipo **II**, pero solo ocupan las cavidades grandes de la estructura.

Aquí moléculas más grandes de 7Å no forman hidratos ni de tipo **I** ni de tipo **II**, luego, moléculas como el pentano y hexano son no formadoras. En la figura también se muestra que moléculas ligeramente más grandes pueden formar el tipo **H**, pero el tamaño máximo de estos componentes para formar hidratos es cercano a 9 Å.

Figura 8. Moléculas huésped vs. rangos de tamaños de las cavidades



Fuente: Copyright Geological Society, London UK, 2007.

1.5 CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS¹¹

En la naturaleza los hidratos de gas se pueden formar en los sedimentos de los fondos marinos y en tierra en las zonas de “permafrost” de las regiones árticas del hemisferio norte.

La ocurrencia de hidratos de gas en los sedimentos de los fondos marinos está controlada por la temperatura, la presión, la composición de la mezcla de metano y de otros gases, y la impureza iónica de los contenidos en los espacios porales de las rocas sedimentarias del fondo marino.

Existen actualmente cuatro principios básicos que favorecen la formación de hidratos en los fondos de los océanos y estos son:

- a) Bajas temperaturas (menores de 300 K).
- b) Altas presiones (mayores de 38 bar a 277 K (551,14 psia a 498.6 R).
- c) Una molécula de hidrocarburo de tamaño menor a $0.9 \mu m$ como el metano.
- d) Agua a condiciones apropiadas para favorecer el equilibrio.

1.5.1 Presión y temperatura

En la **Tabla 2** se muestran la presión y temperatura a la cual los hidratos se forman cuando la molécula huésped presente es el metano. Por otro lado, en numerosos documentos se ha establecido que para que se forme un hidrato con esta molécula como huésped, la presión debe ser alta y la temperatura no menor de $30^\circ C$.

1.5.2 Composición

La composición juega un papel importante en la formación de hidratos, pues el tamaño de las moléculas es el que definirá el tipo de estructura a formar y si el hidrato formado podrá ser considerado simple o mixto. En la **Tabla 2** se presenta la composición para un hidrato de metano a diferentes temperaturas para las fases líquido acuoso, hidrato y vapor expresados como porcentaje molar. Para efectos del desarrollo de este proyecto cabe resaltar que la composición mínima de agua en la mezcla agua metano, es de 0.852.

¹¹ ZHANG, Yi. Phase Equilibrium and transfer in hydrate forming CO₂-water systems. Trabajo de grado. University of Pittsburgh. 2007. p. 35

Tabla 2. Presiones, temperaturas y composiciones molares experimentales para la formación de hidratos de metano.

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

Nota: La composición de la fase acuosa e hidrato es el porcentaje molar del formador de hidrato (CH_4). Para la fase vapor, la composición es el porcentaje molar del agua.

Fuente: SLOAN, E. Dendy. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Citado en Noviembre de 2010

1.6 DISTRIBUCIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS EN EL MUNDO¹²

Los hidratos de gas existen en el mundo en numerosos ambientes, desde el Ártico a la Antártica. (**Figura 9**), en tierra, en regiones con “permafrost” (donde la temperatura bajo el punto de congelación del agua existe permanentemente) de Alaska, Norte de Canadá y Siberia; se encuentran también ampliamente distribuidos en el margen continental externo, en sedimento del fondo y subsuelo marino del talud y elevación continental, estabilizados “in situ”. En éste último ambiente se forman por las condiciones de alta presión hidrostática (50 a 100 atmósferas), bajas temperaturas del fondo, y una adecuada concentración de gas. En el mar la presión se incrementa con la profundidad en aproximadamente 1 atm por cada 10 metros de columna de agua. Así, a la profundidad de 500 metros, la

¹² GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Hidratos de gas. Revista de Ciencia y Tecnología. Disponible en internet: < <http://www.revistamarina.cl/revistas/2002/2/gonzalez.pdf> > Citado en Noviembre de 2010.

presión de agua alcanzará 50 atmosferas aproximadamente, y la temperatura usualmente no excede de 2 a 3 °C.

A nivel nacional, según el programa “2019 VISIÓN COLOMBIA II CENTENARIO”, en el 2010 se debieron iniciar investigaciones que permitirán determinar las áreas con presencia de hidratos de gas en territorio marino costero, que para el año 2019 se empezarán a explotar, según los resultados que se obtengan tras la exploración.

Figura 9. Ubicación de hidratos de gas en el planeta



Fuente: BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Modelagem e simulação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinámico sólido-líquido-vapor. Trabajo de grado. 2007, p. 18

Los hidratos de metano son los hidratos más comunes, pero pueden incluir etano y otros gases. Investigaciones de metano en los hidratos de gas en el golfo de México costa fuera del sudoeste de Estados Unidos y norte de California, mar Negro, y del margen continental del Chile, costa fuera de la península de Taitao, han concluido que el metano es principalmente un gas biogénico de origen microbiano que tiene un componente de gas de origen termogénico.

Es posible que el volumen de gas en los reservorios mundiales de hidratos de gas exceda el volumen de las reservas convencionales conocidas de gas. Sin embargo, existe un gran vacío en los estudios del potencial de producción o de factibilidad económica de la extracción de metano de los hidratos de gas.

1.7 FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS EN TIERRA¹³

El metano, generado por degradación biológica de la materia orgánica y/o por generación térmica, que es posteriormente transportado como gas disuelto en el agua del espacio poral de los sedimentos o como flujo de gas libre y de difusión de moléculas, asciende de los estratos generadores hasta alcanzar las condiciones favorables de presión y temperatura (zona de estabilidad de los hidratos), en un ambiente anóxico saturado de gases de metano y otros gases, iniciándose la formación de hidratos de gas en los espacios de poros y fracturas de los reservorios, en presencia de moléculas de agua. Estos estratos porosos son cubiertos por nuevas capas de sedimentos que contienen materia orgánica, continuándose el ciclo de generación de metano y formación de hidratos de gas.

En las regiones del Ártico, las zonas de “permafrost” constituyen un buen sello para formar trampas acumuladoras de gas. De esta forma el gas, principalmente metano y otros hidrocarburos livianos que ascienden lentamente desde capas profundas de la columna de rocas sedimentarias se acumula bajo la zona de permafrost. Debido a las bajas temperaturas cercanas a la superficie, comienza la formación de los cristales de hidratos, en los espacios porales. El espesor de las zonas de hidratos va a depender de los gradientes geotérmicos y de la existencia y espesor de reservorios acumuladores adecuados.

En tierra se ha estudiado la presencia de hidratos de gas en Siberia Occidental y otras áreas de “permafrost” en el norte de Rusia. Evidencia directa de hidratos de gas se han observado en el “North Slope” de Alaska y norte de Canadá, en muestras obtenidas de los pozos perforados con motivo de las exploraciones de petróleo. Evidencias indirectas vienen de perfiles de pozos que sugieren la presencia de numerosas capas de hidratos de gas en los yacimientos de petróleo de “Prudhoe Bay” y “Kuparuk River”, en Alaska y pozos perforados en el delta del Mackenzie, e islas del Ártico en Canadá.

Las investigaciones de hidratos de gas en Alaska y norte de Canadá en las regiones de “permafrost” indican que los hidratos existen en el subsuelo a profundidades que fluctúan entre 130 y 200 metros. En Siberia Occidental se cita el yacimiento gasífero Messoyakha, como un ejemplo de producción de hidratos de gas “in situ”. Los datos de producción y la información geológica prueban la presencia de hidratos de gas en la parte superior de ese yacimiento de gas. La producción principal de dicho yacimiento proviene de un depósito de gas libre acumulado bajo el sello de hidratos de gas.

¹³ GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Op cit., p. 2

1.8 HIDRATOS DE GAS EN LOS FONDOS MARINOS¹⁴

Antes de 1970 no se conocía la existencia de hidratos de metano en los fondos marinos profundos. Las primeras indicaciones de su existencia se obtuvieron de los estudios sísmológicos realizados en la década de 1970, por los geofísicos George Bryan y Jhon Ewing del “Lamont-Doherty Earth Observatory” de la Universidad de Columbia, en el área de “Blake Ridge”, costa fuera de la costa de Carolina.

La presencia de hidratos de gas “offshore” en los márgenes continentales ha sido inferida por la existencia de reflectores anormales que coinciden con la fase limitante de la base de la zona de estabilidad de los hidratos de gas. Este reflector es conocido como el reflector simulador de fondo (B.S.R), que ha sido observado en muchas líneas sísmicas de los márgenes continentales del mundo, a profundidades bajo el fondo marino entre 100 y 1100 metros. Las reflexiones BSR generalmente delimitan el techo de una zona de gas libre que puede existir bajo la base de la zona de estabilidad de los hidratos de gas.

En la detección y evaluación de los intervalos que contienen hidratos de gas, los datos de líneas sísmicas se complementan con la información geofísica de perfiles de pozo. Los perfiles de pozo para estudios de hidratos de gas incluyen: “Caliper”, Rayos Gamma, “Bulk Density”, Porosidad Neutrónica, Velocidad Compresional-Vs, Resistividad, “Shear Velocity – Vs” y “Vp/Vs ratio”.

1.9 ESTIMACIONES DE LOS RECURSOS MUNDIALES DE METANO EN HIDRATOS DE GAS¹⁵

Las estimaciones de la cantidad de metano en los hidratos de gas son todavía especulativas e inciertas. Se estima que los hidratos de gas se distribuyen en todo el mundo y el conocimiento geológico de los depósitos de hidratos de gas es incompleto.

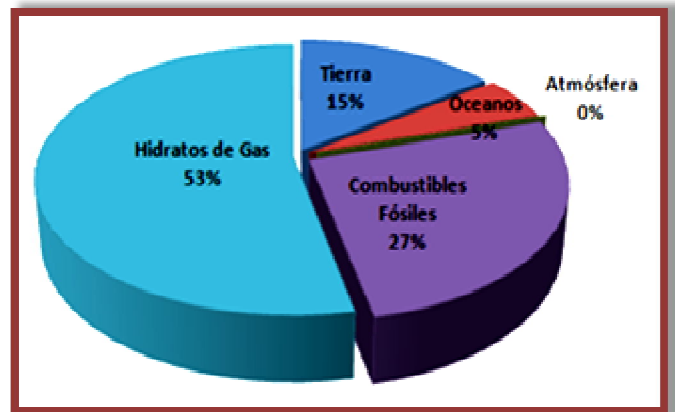
En 1981 el “Petroleum Gas Committe” resumió esas estimaciones las cuales se muestran en un rango que fluctúa entre $1.4 \times 10^{13} \text{ m}^3$ de gas metano, para las regiones Árticas de “permafrost” y $7.6 \times 10^{18} \text{ m}^3$ de gas metano en los sedimentos no oceánicos. Las estimaciones mundiales actuales de la cantidad de gas metano en los depósitos de hidratos de gas, “in situ”, incluyendo las zonas con permafrost en tierra y en los sedimentos de los fondos oceánicos, fluctúan entre $2.1 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de gas metano, y $4 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de gas metano. El mayor volumen de hidratos de gas se encontraría en los sedimentos de los fondos marinos.

¹⁴ GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Op cit., p. 2

¹⁵ GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Op cit., p. 3

Si estas estimaciones son válidas, la cantidad de gas metano contenida en los hidratos de gas es casi dos órdenes de magnitud mayor que el total de metano comercial mundial remanente recuperable, evaluado en $2.5 \times 10^{14} \text{ m}^3$ y alrededor de dos veces el carbono equivalente a todos los depósitos conocidos de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). La **Figura 10** se muestra la distribución porcentual de hidratos de gas en el planeta.

Figura 10. Distribución de carbono orgánico en el mundo



Fuente: GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Hidratos de gas. Revista de Ciencia y Tecnología. Disponible en internet: < <http://www.revistamarina.cl/revistas/2002/2/gonzalez.pdf> > Citado en Noviembre de 2010.

1.10 ESTABILIDAD DE LOS HIDRATOS DE GAS¹⁶

Los hidratos de gas no solamente existen en las condiciones de aguas frías y profundas de los fondos marinos. En el golfo de México se ha observado la presencia de hidratos desde aguas poco profundas, con temperaturas de hasta 20 °C, hasta más de 2000 metros de profundidad. La composición química de los gases de los hidratos juega un papel importante en la estabilidad de éstos. Por ejemplo, un porcentaje de etano permite la existencia de hidratos a más baja presión y mayor temperatura que los hidratos que contienen solamente metano. Con 10% de etano en la mezcla de gas, los hidratos son estables a 6 atmósferas de presión (aproximadamente 60 metros de columna de agua) y 6 °C de temperatura, mientras que los hidratos de metano puro son estables solamente a presiones superiores a 40 atmósferas (aproximadamente 400 metros de columna de agua).

¹⁶ GONZÁLEZ PACHECO, Eduardo. Op cit., p. 4

La profundidad a la cual se encuentra la base de los hidratos de gas aumenta al incrementarse la profundidad del agua. De esta manera, estimando la presión en un área determinada y el gradiente de temperatura, es posible estudiar el régimen de estabilidad de los hidratos de gas en función de la profundidad.

1.11 MODELOS EMPÍRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL¹⁷

Los modelos composicionales dependen directamente de la composición del gas puro o mezcla de gases a tratar. Se distinguen dependientes e independientes de la gravedad específica.

1.11.1 MODELOS DEPENDIENTES DE LA GRAVEDAD ESPECÍFICA

Los modelos empíricos composicionales dependientes de la gravedad específica son los modelos desarrollados por Berge (1986), Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), y Motiee (1991).

1.11.1.1 Modelo de Berge (1986):

Se distinguen dos ecuaciones explícitas en temperatura según el rango de gravedad específica de la mezcla gaseosa. Se recomienda la aplicación de ambas ecuaciones para temperaturas comprendidas entre 273,2 y 299,8 K y presiones entre 276 y 30337 kPa.

Para gravedad específica entre 0.555 y 0.579:

$$T = -96.03 + 25.37 \cdot \ln P - 0.64 \cdot (\ln P)^2 + \left(\frac{\gamma_g - 0.555}{0.025} \right) \cdot [80.61 \cdot P + 96.03 - 25.37 \cdot \ln P + 0.64 \cdot (\ln P)^2] \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Para gravedad específica entre 0.580 y 1.000:

$$T = \left[80.61 \cdot P - 2.1 \times 10^4 - \frac{1.22 \times 10^3}{\gamma_g - 0.535} - \left(1.23 \times 10^4 + \frac{1.71 \times 10^3}{\gamma_g - 0.509} \right) \right] \cdot \left[P + 260.42 + \frac{15.18}{\gamma_g - 0.553} \right]^{-1} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

¹⁷ (V. NARDONE, 2009).

1.11.1.2 Modelo de Sloan (Kobayashi et al. 1987):

Se basa en el ajuste de quince constantes determinadas por medio de una regresión de los datos experimentales. La ecuación aplicada varía con la presión, temperatura y composición de la mezcla a tratar. Los rangos de aplicación recomendados para este método son: temperaturas comprendidas entre 274,3 y 288,7 K, presiones entre 448 y 1034 kPa y gravedades específicas entre 0,552 y 0,900.

$$T = 1/[C_1 + C_2 \cdot \ln P + C_3 \cdot \ln \gamma_g + C_4 \cdot (\ln P)^2 + C_5 \cdot \ln P \cdot \ln \gamma_g + C_6 (\ln \gamma_g)^2 + C_7 \cdot (\ln P)^3 + C_8 \cdot \ln \gamma_g \cdot (\ln P)^2 + C_9 (\ln \gamma_g)^2 \cdot \ln P + C_{10} (\ln \gamma_g)^3 + C_{11} \cdot (\ln P)^4 + C_{12} \cdot \ln \gamma_g \cdot (\ln P)^3 + C_{13} (\ln \gamma_g)^2 \cdot (\ln P)^2 + C_{14} (\ln \gamma_g)^3 \cdot \ln P + C_{15} (\ln \gamma_g)^4] \quad (\text{Ec. 1.3})$$

1.11.1.3 Modelo de Motiee (1991):

Este modelo requiere del ajuste de seis constantes a través de una regresión similar a la desarrollada para el modelo de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987). El mismo es aplicable para temperaturas mayores a 288,7 K, presiones mayores a 14 MPa y gravedades específicas menores a 0,650.

$$T = b_1 + b_2 \cdot \log P + b_3 \cdot (\log P)^2 + b_4 \cdot \gamma_g + b_5 \cdot \gamma_g^2 + b_5 \cdot \gamma_g \cdot \log P \quad (\text{Ec. 1.4})$$

1.11.2 MODELOS INDEPENDIENTES DE LA GRAVEDAD ESPECÍFICA

A continuación se presentan correlaciones, que a diferencia de las mencionadas anteriormente, dependen únicamente de la presión y de la temperatura, estas son mas precisas que aquellas que se basan en cartas, ya que han sido obtenidas a partir de estudios mas significativos y profundos.

1.11.2.1 Modelo de K-valores (Carson & Katz, 1942):

Fue uno de los primeros modelos empíricos y fue desarrollado por Carson & Katz en 1942. Supone que la unidad básica del hidrato es una solución sólida, por lo que emplea la constante de equilibrio sólido-vapor para predecir las condiciones de presión y temperatura a las que el hidrato se forma. Es aplicable a mezclas de gases a presiones menores de 7 MPa.

La constante de equilibrio sólido-vapor para el componente *i* se define como:

$$\frac{y_i}{x_{i(s)}} = K_{i(v-s)} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

La constante del equilibrio sólido-vapor puede ser estimada de forma empírica de la siguiente manera:

Para el metano:

$$K_{VS-C1} = 1.0 - \left(\frac{0.014 + 15.38}{P} \right) \cdot [54.81 - 21.37 \cdot \ln(P) + 2.95 \cdot (\ln P)^2] + \left(\frac{0.014 + 15.38}{P} \right) \cdot T \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Si K_{VS-C1} es mayor a 1, se aplica la siguiente ecuación:

$$K_{VS-C1} = \frac{1.01 + 9.31}{T} - \frac{1614.16}{T^2} + \frac{625.57 - 3.31 \cdot T + 0.023 \cdot T^2}{P} + \frac{-3.79 \times 10^4 + 2.09 \times 10^6}{T} - \frac{9.82 \times 10^7}{T^2} + \frac{1.54 \times 10^9}{T^3} + \frac{\quad}{P^2} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Una vez obtenido el valor de las constantes de equilibrio sólido-vapor de todos los componentes presentes en la mezcla y despejando de la **Ec. 1.5**, se obtiene que:

$$\sum_{i=1}^N x_{i(s)} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_{i(v-s)}} = 1 \quad (\text{Ec. 1.8})$$

Al cumplirse la igualdad se obtiene la temperatura de formación del hidrato predicha por este modelo.

1.11.2.2 Modelo de McLeod-Campbell (1961):

McLeod y Campbell desarrollaron un procedimiento empírico que puede ser utilizado para obtener estimados rápidos y exactos de temperaturas de formación de hidratos cuando las presiones se encuentran entre 41 MPa y 689 MPa. Esta correlación está basada en una modificación de la ecuación de Clapeyron para describir la energía de transición de fases en ese mismo rango de presión.

$$T = A \cdot C'^{0.5} \quad (\text{Ec. 1.9})$$

$$C' = \sum y_i \cdot C_i \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Las constantes dependientes de la composición fueron halladas mediante un ajuste de regresión al igual que para los modelos de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) y Motiee (1991).

1.11.3 MODELOS EMPÍRICOS NO COMPOSICIONALES

Los modelos no composicionales no dependen directamente de la composición del gas puro o mezcla de gases a tratar. En este trabajo se presenta el modelo propuesto por Hammerschmidt (1934).

1.11.3.1 Modelo de Hammerschmidt (1934):

Esta correlación es una de las más sencillas y puede ser empleada para obtener un primer estimado de las condiciones de formación de hidratos de gas natural. Se obtienen mejores resultados en sistemas con valores bajos de presión y temperatura, así como gravedades específicas menores a 0,555.

$$T = 8.9 \cdot P^{0.285} \quad (\text{Ec. 1.11})$$

Para determinar la temperatura de formación se aplica la **Ec. 1.11**, una vez conocida la presión de formación.

CAPÍTULO 2

2. TERMODINÁMICA DE LOS HIDRATOS: EL METANO¹⁸

Las ecuaciones fundamentales para la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos de gas, 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 [vdW y Platteeuw, 1959].

- a) Las moléculas huésped están localizadas dentro de las cavidades y una cavidad nunca puede contener más de una molécula huésped.
- b) La interacción entre una molécula huésped y una de agua puede ser descrita por una función potencial y la cavidad es considerada perfectamente esférica.
- c) Las moléculas huésped pueden rotar libremente dentro de la cavidad.
- d) No existe interacción entre moléculas huésped en las diferentes cavidades y las moléculas huésped solamente interactúan con las moléculas de agua más próximas.
- e) Las moléculas huésped no distorsionan la red de moléculas de agua del hidrato.

La función principal del 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:

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 2. 1})$$

¹⁸ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 20

Donde:

f_w^β : Fugacidad del agua en el hidrato hipotético.

$\Delta\mu_w^{\beta-H}$: Diferencia entre el potencial químico del agua en el hidrato vacío hipotético y en la fase hidrato.

R : Constante universal de los gases

T : 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:

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_{i=1}^n v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ji}) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

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. v_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 v_i se puede obtener a partir de los datos mostrados en la **Tabla 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. El parámetro θ_{ji} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo i con moléculas huésped del tipo j y es expresada como:

$$\theta_{ji} = \frac{c_{ji} f_j^v}{1 + \sum_{j=1}^n c_{ji} f_j^v} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

f_j^v : 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 no acuoso, por lo que:

\hat{f}_j : 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. A continuación, 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.

2.1 Potencial de Kihara, Γ ¹⁹

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 $r, \theta, \phi \dots$. Entonces, la fuerza F entre dos moléculas está relacionada con la energía potencial por:

$$F(r, \theta, \phi, \dots) = -\nabla\Gamma(r, \theta, \phi, \dots) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

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.

van der Waals y Platteeuw (1959) en su trabajo original usaron la función potencial de Lennard-Jones para representar las interacciones binarias huésped-agua en la cavidad. Posteriormente, McKoy y Sinanoglu probaron los potenciales de Lennard Jones 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

¹⁹ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 23

actualmente usada en la predicción de formación de hidratos de gas con parámetros ajustados a datos experimentales de disociación de hidratos.

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 como la distancia mínima entre las superficies de los núcleos moleculares. El potencial de Kihara, Γ , para un par de moléculas con núcleos esféricos está dado por:

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

Donde:

- a : Radio del núcleo molecular esférico
- ϵ : Profundidad del pozo energético intermolecular
- σ : Diámetro de colisión
- r : Distancia entre centros de moleculares cuando $\Gamma = 0$.

El modelo fue escrito para el caso de núcleos esféricos pero ha sido generalizado para otras formas como tetraedros y prismas. 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.

2.2 Constantes de Langmuir²⁰

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 . Las cavidades son consideradas esféricamente simétricas lo cual permite suponer a la función potencial independiente de las coordenadas angulares.

²⁰ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 24

$$C_{ij} = \frac{Z_{ij}}{kT} = \frac{1}{kT} \int \int \exp \left[-\frac{\Phi(r, \Omega)}{kT} \right] dr d\Omega \quad (\text{Ec. 2. 6})$$

Donde:

- Ω : Vector de orientación de la molécula huésped en la cavidad de la estructura en la que se encuentre
 $\Phi(r, \Omega)$: Potencial de interacción total entre la molécula huésped y las moléculas de agua cercanas a éste
 Z_{ij} : Integral configuracional

De esta manera, la ecuación que relaciona la constante de Langmuir C_{ji} con el potencial esféricamente simétrico $w_{ji}(r)$ de una de las moléculas huésped j a una distancia radial r desde el centro de la cavidad i es:

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i - a_j} \exp \left(\frac{-w_{ji}(r)}{kT} \right) r^2 dr \quad (\text{Ec. 2. 7})$$

Donde:

k : Constante de Boltzmann

T : Temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos de gas.

Una vez establecida la función potencial de Kihara para describir las interacciones moleculares huésped-agua dentro de la cavidad del hidrato, McKoy y Sinanoglu usaron la teoría de Lennard-Jones-Devonshire para obtener el potencial esféricamente simétrico, $w_{ji}(r)$, promediando los potenciales dados por la **Ec. 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 :

$$w_{ji}(r) = 2z_i \epsilon_j \left(\frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{11} r} \left(\delta_{ji}^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta_{ji}^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^5 \right) \right) \quad (\text{Ec. 2. 8})$$

Donde:

$$\delta_{ji}^N = \frac{1}{N} \left(\left(1 - \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} \right) \quad (\text{Ec. 2. 9})$$

Para la cavidad i , N tiene valores de 4, 5, 10 u 11 para $\delta_i^4, \delta_i^5, \delta_i^{10}$ y δ_i^{11} respectivamente:

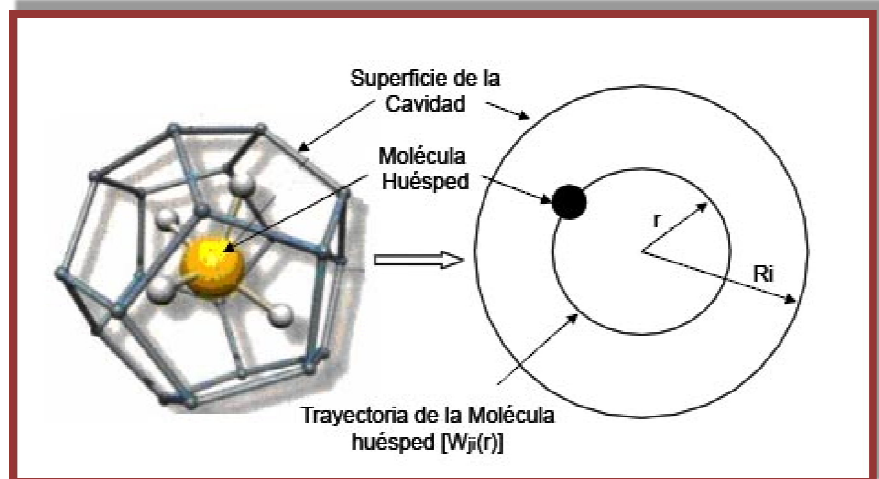
r : Distancia de la molécula huésped medida desde el centro de la cavidad

z_i : Número de coordinación

R_i : Radio de la cavidad.

Tanto z_i como R_i son reportados en la **Tabla 1** para cada estructura de hidrato de gas. Los parámetros de Kihara ϵ_j , a_i 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.

Figura 11. Representación esquemática de la ubicación de la molécula de metano en el enrejado, y muestra de los radios



Fuente: Modelagem e simulação da formação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinámico sólido-líquido-vapor, Fernanda Barbosa Povoleri. Citado en Octubre de 2010

Para facilitar la aplicación a este modelo, se probó usar una fórmula simple para ajustar la constante de Langmuir propuesta por Rui Sun y Zhenhao Duan en el 2007, donde para la **Ec. 2.7**, C_{ij} tiene la forma de una función exponencial y varía con la temperatura. Después de algunas pruebas, se seleccionó la siguiente ecuación empírica para ajustar el C_{ij} calculado de la ecuación 2.10 de la siguiente manera:

$$C_{ij}(T) = EXP\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (\text{Ec. 2. 10})^{21}$$

²¹ **DUAN**, Shenhao. Accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. Chemical Geology. p 12.

Donde:

T: Temperatura absoluta del sistema en Kelvin.

A y B: Se determinaron para diferentes tipos de moléculas huésped a rangos de temperatura que favorecieran la formación de hidratos de gas.

En la **Tabla 3** se muestran los valores de estas dos constantes. El rango de temperatura de los parámetros para el metano es de 243 K a 318 K. La desviación del valor absoluto entre C_{ji} calculado de la ecuación 2.7 y el C_{ji} calculado de la ecuación 2.10 es de menos del 0.1%, y la desviación máxima es menos del 0.2%.

Tabla 3. Valores de las constantes A y B para las cavidades pequeñas y grandes de una molécula huésped de metano para los hidratos tipo I

Parámetro	METANO	
	Cavidad Pequeña	Cavidad Grande
A	-24.027993	-22.683049
B	3134.7529	3080.3857

Fuente: DUAN, Shenhao. Accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. Chemical Geology. p 12. Citado en Noviembre de 2010.

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

$$f_w^\beta = f_w^{L_o} \exp \left[\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_o}}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 2. 11})$$

Donde, para calcular f_w^β , se considera como referencia:

$f_w^{L_o}$: Fugacidad del agua condensada en su estado puro a la temperatura y presión del sistema

R : Constante universal de los gases

T : Temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos

$\Delta\mu_w^{\beta-L_o}$: 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 último término fue calculado primero por Marshall *et al*, usando la termodinámica clásica y posteriormente simplificado por Holder *et a*, resultando la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_0}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L_0}}{RT} dP \quad (\text{Ec. 2. 12})$$

En esta ecuación:

$\Delta\mu_w^{\beta-L_0}$: Diferencia entre el potencial químico del agua en el hidrato hipotético y en la fase de agua pura congelada.

$\Delta\mu_w^0$: 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. El segundo término del lado derecho de la **Ec. 2.12**, 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 $\Delta v_w^{\beta-L_0}$: 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:

$$\Delta C_w^{\beta-L_0} = \Delta C_w^0 + \Delta C_w^f + \int_{T_0}^T \Delta C_{p_w}^{\beta-L_0} dT \quad (\text{Ec. 2. 13})$$

Donde:

Δh_w^0 : Determinada experimentalmente como la diferencia en la entalpía molar entre el hidrato hipotético y el agua pura a la temperatura de referencia T_0

Δh_w^f : Diferencia en la entalpía molar entre el hielo y agua líquida, tiene un valor de 6012.35 J/mol para temperaturas por encima del punto de congelación del agua en caso contrario, tiene un valor igual a cero.

$\Delta C_{p_w}^{\beta-L_0}$: 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:

$$\Delta C_{p_w}^{\beta-L_0} = \Delta C_{p_w}^0 + b(T - T_0) \quad (\text{Ec. 2. 14})$$

El término ΔC_{pw}^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.

Existen diferentes conjuntos de propiedades de referencia, $\Delta\mu_w^0$, $\Delta v_w^{\beta-L_0}$, Δh_w^0 , ΔC_{pw}^0 y b , y son reportados en la literatura por varios autores. Ésto 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. 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. 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; asimismo, los parámetros ΔC_{pw}^0 y b reportados por Parrish y Prausnitz y por Holder *et al.* son los más utilizados en la mayoría de los trabajos hechos sobre hidratos. En las tablas 4, 5 y 6 se muestran los parámetros de referencia presentados por varios investigadores para las diferentes estructuras de los hidratos de gas.

Tabla 4. Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia

Autores	$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)			Δh_w^0 (J/mol)		
	I	II	H	I	II	H
Parrish y Prausnitz	1264	883	-	1150	808	-
Dharmawardhana et al.	1297	937	-	1389	1025	-
Handa y Tse	1287	1068	-	931	764	-
Mehta y Sloan	-	-	1187.5	-	-	846.5

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 27. Citado en Noviembre de 2010

Tabla 5. Volúmenes molares para el hidrato de referencia

Autor	$\Delta v_w^{\beta-L_0}$ (cm^3/mol)		
	I	II	H
Avlonitis ^{*a}	$k_1 = 1.3318$ $k_2 = 0.008103292$ $k_3 = -0.000139911$ $k_4 = 0.000001226$	$k_1 = 1.5518$ $k_2 = 0.005521939$ $k_3 = -0.000148337$ $k_4 = 0.000001220$	---
Parrish y Prausnitz	4.6	5.0	
* ^a $\Delta v_w^{\beta-L_0} = k_1 + k_2(T - T_0) + k_3(T - T_0)^2 + k_4(T - T_0)^3$ $T_0 = 273.15 K$			

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 27. Citado en Noviembre de 2010

Tabla 6. Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia

Autor	$\Delta C_{p_w}^0$ ($J/mol - K$)			b ($J/mol - K^2$)		
	I	II	H	I	II	H
Parrish y Prausnitz	-38.2	---	---	0.141	---	---
Holder <i>et al.</i>	-37.885	---	---	0.177	---	---

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 28. Citado en Noviembre de 2010

CAPÍTULO 3

3. PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS²²

Una vez establecidas las ecuaciones 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 utilizadas para calcular las propiedades termodinámicas de las especies que constituyen los hidratos. Finalmente se presenta un algoritmo implementado para la estimación de la presión de formación incipiente de hidrato de metano y el cálculo flash del equilibrio líquido-vapor.

3.1 MODELO MATEMÁTICO²³

El cálculo de la formación incipiente de hidratos en yacimientos y flujos petroleros involucran 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 y hielo. Las condiciones que favorecen este tipo de formación abarcan un amplio rango de presiones y temperaturas que fluctúan según la ubicación y las condiciones a las cuales se encuentre el agua y la molécula huésped en el lugar de formación incipiente. 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 temperaturas dadas de una molécula huésped específica.

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. Entonces, para el número total de componentes en la mezcla N , las ecuaciones básicas para la condición de equilibrio son:

$$f_j^{L_w} = f_j^H = f_j^V \quad j = 1, \dots, N \text{ (Ec. 3.1)}$$

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 como se dijo en el capítulo 2, las N ecuaciones anteriores pueden ser sustituidas por la siguiente ecuación:

²² CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 29

²³ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 29

$$f_w^{Lw} = f_w^H = f_w^V \quad (\text{Ec. 3.2})$$

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:

$$f_j^{Lw} = f_j^V \quad j = 1, \dots, N_{nh} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$f_j^{Lw} = f_j^H = f_j^V \quad j = 1, \dots, N_h \quad (\text{Ec. 3.4})$$

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 utilizan dos ecuaciones de estado cúbicas generalizadas (PR y SRK), para evaluar las fugacidades en las fases gaseosa y líquida acuosa. El hidrato se modela con la teoría de van der Waals y Platteeuw.

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)²⁴

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 f_w^β . También 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:

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{R_g T}\right) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

²⁴ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 31

Los términos involucrados en la expresión anterior fueron explicados en el capítulo 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, $\sigma_j, \frac{\epsilon_j}{k}$ y a_j , para las especies huésped j , así como los parámetros del hidrato de referencia $\Delta\mu_w^0, \Delta h_w^0, \Delta v_w^{\beta-L^0}, \Delta C p_w^0$ y b . Como se explicó en el capítulo anterior, se han 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 **Tabla 7** y **Tabla 8** se muestran los parámetros de referencia que se usaron durante el desarrollo de este trabajo y sus respectivos parámetros de Kihara para diversas especies huésped formadoras de hidratos.

Tabla 7. Propiedades y parámetros del hidrato de referencia

PROPIEDADES	ESTRUCTURA I	ESTRUCTURA II
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1264	883
Δh_w^0 (J/mol)	1389	1025
$\Delta v_w^{\beta-L^0}$ (cm ³ /mol)	4.6	5.0
$\Delta C p_w^0$ (J/mol – K)	-38.12	
b (J/mol – K ²)	0.141	

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 32. Citado en Noviembre de 2010.

3.1.2 Fase líquida acuosa (L_w)²⁵

Modelar una fase líquida que contiene solutos disueltos en agua con muy poca solubilidad y a unas condiciones de presión y temperaturas 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. Esta forma de cálculo desafortunadamente dificulta un análisis de estabilidad de las fases y puede resultar en graves problemas de convergencia debido a la igualdad que debe presentar para que el equilibrio se lleve a cabo [Avlonitis, D y Varotsis].

²⁵ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 32

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:

$$f_j^{Lw} = x_j \phi_j^{Lw} P \quad (\text{Ec. 3. 6})$$

Donde P es la presión total del sistema, x_j es la fracción molar y ϕ_j^{Lw} es el coeficiente de fugacidad del componente j en la fase líquida.

Tabla 8. Parámetros de Kihara optimizados por Sloan usando los parámetros de referencia de la **Tabla 7**.

Componente	σ (Å)	ϵ/k (K)	a (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

Fuente: CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Trabajo de Grado. 2001. p. 33. Citado en Noviembre de 2010

3.1.3 Fase vapor (V)²⁶

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

$$f_j^V = y_j \phi_j^V P \quad (\text{Ec. 3. 7})$$

Donde P es la presión total del sistema, y_j es la fracción molar y ϕ_j^V es el coeficiente de fugacidad del componente j en la fase vapor.

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

²⁶ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 33

Peng-Robinson y (PR) Soave-Redlich-Kwong (SRK) las más usadas en el cálculo de equilibrio de fases de sistemas con formación de hidratos.

En el siguiente numeral se mostrará cómo se calculan las fugacidades paso a paso utilizando las ecuaciones de estado cúbicas de PR y SKR.

3.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS²⁷

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 (EOS)²⁸

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 modelar la fase gaseosa como la fase líquida y para condiciones de altas y bajas presiones, además de facilitar la implementación de un análisis de estabilidad.

En el desarrollo de este trabajo, el cálculo de las propiedades termodinámicas de los fluidos que forman hidratos se realiza a través de un algoritmo cuya base de cálculo parte de las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong, las cuales se utilizan para modelar la fase líquido acuoso-vapor, y guardan precisión con los cálculos de la fase hidrato.

3.2.2 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (1972)²⁹

La ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (1972), (SKR) se usó para calcular las fugacidades de la fase líquida acuosa y gaseosa para el problema del cálculo del equilibrio de fases en sistemas que contengan hidratos. A continuación será presentada una breve descripción de esta ecuación de estado.

²⁷ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 36

²⁸ CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 36

²⁹ BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Modelagem e simulação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinámico sólido-líquido-vapor. Trabajo de grado. 2007. p. 35

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong, escrita en función del factor de compresibilidad y los respectivos coeficientes de fugacidades para componentes puros y para una especie química en una mezcla son descritos, respectivamente por las ecuaciones:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a_T}{V_M(V_M + b)} \quad (\text{Ec. 3. 8})$$

Las siguientes reglas de mezclado se recomienda usarlas con las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson.

$$b = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (\text{Ec. 3. 9})$$

$$a_T = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_{Ti} a_{Tj})^{0.5} (1 - m_{ij}) \quad (\text{Ec. 3. 10})$$

Donde m_{ij} son los coeficientes de interacción binaria para cada componente, también:

$$m_{ii} = m_{jj} = 0 \quad (\text{Ec. 3. 11})$$

y

$$m_{ij} = m_{ji} \quad (\text{Ec. 3. 12})$$

El valor de a_t varía con la temperatura, pero esto no es un inconveniente ya que la mayoría de las aplicaciones de esta ecuación son a temperatura constante. La ecuación para a_T es:

$$a_T = a_c \alpha \quad (\text{Ec. 3. 13})$$

Donde a_c es el valor de a_T a la temperatura crítica, y α es un término de temperatura no-dimensional el cual tiene un valor de 1.0 a la temperatura crítica.

$$a_{cj} = 0.42747 \frac{R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}} \quad (\text{Ec. 3. 14})$$

$$b_j = 0.08664 \frac{RT_{cj}}{P_{cj}} \quad (\text{Ec. 3. 15})$$

Las unidades de b_j y a_{cj} depende de las unidades del valor seleccionado de la constante R .

Los valores de α son obtenidos de:

$$\alpha_j^{0.5} = 1 + (0.480 + 1.574\omega_j - 0.176\omega_j^2)(1 - T_{rj}^{0.5}) \quad (Ec. 3.16)$$

Donde ω_j es el factor acéntrico de cada componente. La ecuación de **SKR** puede reescribirse como:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (A * B) = 0 \quad (Ec. 3.17)$$

Donde:

$$A = \frac{a_T P}{R^2 T^2} \quad (Ec. 3.18)$$

y

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (Ec. 3.19)$$

El cálculo de la composición depende de los coeficientes necesarios para calcular los coeficientes de fugacidad para el líquido y el gas:

$$A'_j = \frac{1}{a_T} \left[2a_{Tj}^{0.5} \sum_i y_i a_{Ti}^{0.5} (1 - m_{ij}) \right] \quad (Ec. 3.20)$$

$$B'_j = \frac{b_j}{b} \quad (Ec. 3.21)$$

Las dos ecuaciones anteriores se pueden usar para SKR y PR. Ahora para el cálculo del coeficiente de fugacidad Φ_j se tiene:

$$\Phi_j = \frac{f_j}{y_i P} \quad (Ec. 3.22)$$

Para calcular el coeficiente de fugacidad de cada componente se utiliza la siguiente ecuación:

$$\ln \Phi_j = -\ln(z - B) + (z - 1)B'_j - \left(\frac{A}{B}\right)(A'_j - B'_j) \ln \left[1 + \frac{B}{z}\right] \quad (Ec. 3.23)$$

3.2.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson (1976)³⁰

La ecuación de estado de Peng-Robinson es:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a_T}{V_M(V_M + b) + b(V_M - b)} \quad (\text{Ec. 3.24})$$

Los valores de los coeficientes para los componentes individuales son calculados como:

$$b_j = 0.07780 \frac{RT_{cj}}{P_{cj}} \quad (\text{Ec. 3.25})$$

y

$$a_{Tj} = a_{cj} \alpha_j \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Donde:

$$a_{cj} = 0.45724 \frac{R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

$$\alpha_j^{0.5} = 1 + (0.37464 + 1.5422\omega_j - 0.26992\omega_j^2)(1 - T_{rj}^{0.5}) \quad (\text{Ec. 3.28})$$

La ecuación de Peng-Robinson puede reescribirse como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Donde:

$$A = \frac{a_T P}{R^2 T^2} \quad (\text{Ec. 3.30})$$

y

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{Ec. 3.31})$$

El coeficiente de fugacidad puede ser calculado como:

$$\ln \Phi_j = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - \ln z \quad (\text{Ec. 3.32})$$

³⁰ BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Op. Cit., p. 37

Ahora combinando la ecuación de Peng-Robinson con la **Ec. 3.28**, resulta en una ecuación para el coeficiente de fugacidad de cada componente.

$$\ln\Phi_j = -\ln(z - B) + (z - 1)B'_j - \frac{A}{2^{1.5}B}(A'_j - B'_j)\ln\left[\frac{z + (2^{0.5} + 1)B}{z - (2^{0.5} - 1)B}\right] \quad (\text{Ec. 3.33})$$

Por último se calcula la fugacidad hasta que $f_{gi} = f_{Li}$ que es donde se obtiene el equilibrio, para ello se utilizan las **Ec. 3.6** y **3.7**.

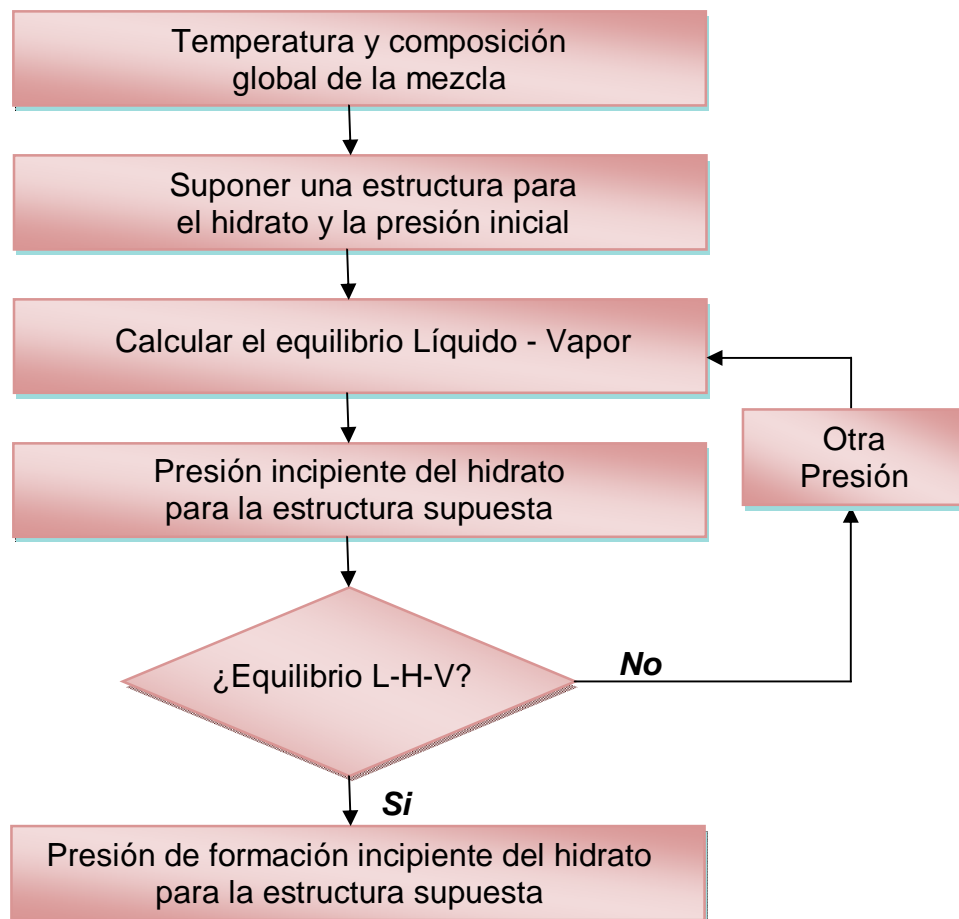
3.3 Algoritmo de cálculo para la estimación de presiones de formación incipiente de hidratos

La forma en que se realizan los cálculos se muestra en la **Figur** 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 la **Ec. 2.10** y los parámetros de la **Tabla 3**.
4. Resolver el equilibrio $L_w - V$ para todos los componentes a las T y P usando las **Ec. 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 **Ec. 2.3**.
6. Calcular $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ usando la **Ec. 2.2**.
7. Calcular $\Delta\mu_w^{\beta-L^0}$ usando las **Ec. 2.12**, **2.14**, **2.13** y los parámetros de la **Tabla 7**.
8. Usando una ecuación de estado y la **Ec. 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 **Ec. 2.11**.
10. Calcular la fugacidad del agua en la fase hidrato f_w^H usando la **Ec. 2.1**.

11. Si se satisface la **Ec. 2.2** 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 el método de Newton-Rhapson y repetir desde el paso 4 hasta lograr la convergencia.

Figura 12. Diagrama de cálculo para las presiones de formación incipiente de hidratos de metano



3.4 Algoritmo para los cálculos flash del equilibrio líquido-vapor

1. K inicial es calculado usando la ecuación de Wilson:

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (\text{Ec. 3.34})$$

Donde:

P_{ci} : Presión crítica del componente i en Psi.

P : Presión del sistema en Psi.

T_{ci} : Temperatura crítica del componente, R.

T : Temperatura del sistema, R.

ω_i : Factor acéntrico de la sustancia

2. Ecuación de Ranchford-Rice:

$$f(n_v) = \sum \frac{z_i(K_i-1)}{n_v(K_i-1)+1} = 0 \quad (\text{Ec. 3.35})$$

La ecuación anterior puede escribirse como:

$$\sum_j x_j = \sum_j \frac{z_j}{1 + \bar{n}_g(K_j - 1)} \quad (\text{Ec. 3.36})$$

$$\sum_j y_j = \sum_j \frac{z_j}{1 + \bar{n}_L \left(\frac{1}{K_j} - 1 \right)} \quad (\text{Ec. 3.37})$$

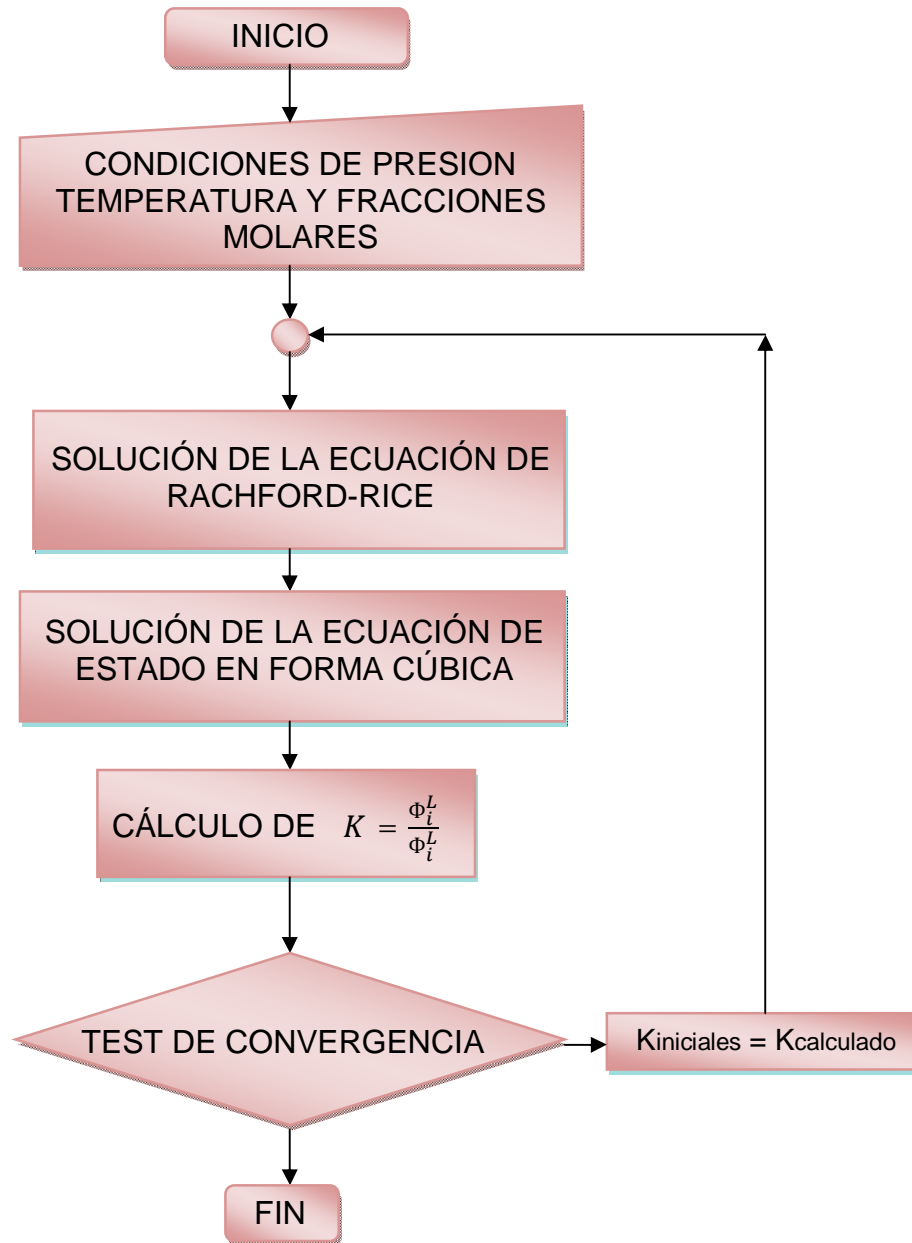
Las anteriores ecuaciones pueden ser resueltas usando un método iterativo (Newton Raphson) para determinar el valor de n_g o n_L .

3. Solución de la ecuación de estado en forma cúbica: La ecuación de estado seleccionada (SKR, PR) es resuelta en forma de polinomio cúbico de z , es decir $AZ^3 + BZ^2 + CZ + D$, para determinar las raíces positivas y seleccionar la mayor y menor como factores de compresibilidad vapor y líquido respectivamente.

4. Cálculo de K : Se procede a calcular la constante de equilibrio para cada componente dentro del sistema empleando una relación de los coeficientes de fugacidad líquido y vapor.

5. Test de convergencia: Se comparan los K calculados inicialmente con la ecuación de Wilson con aquellos calculados con la ecuación de estado, si se supera la tolerancia, se ha llegado a la solución final; de lo contrario, se hacen los $K_{iniciales} = K_{calculados}$ y se repiten los cálculos flash hasta la convergencia.

Figura 13. Diagrama de flujo para cálculos flash del equilibrio líquido-vapor



CAPÍTULO 4

4. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA

El programa METHIDRA permite calcular la presión de formación incipiente de hidratos de metano tipo I, calculando las condiciones de equilibrio líquido-vapor-hidrato para mezcla metano-agua a una temperatura determinada y una presión supuesta, estas condiciones son:

- Determinación de la existencia de equilibrio entre una fase líquida-vapor-hidrato.
- Constante de equilibrio líquido-vapor para cada componente dentro del sistema.
- Composición de la fases líquida y vapor

Estas condiciones son determinadas usando las ecuaciones de estado de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong para determinar la fugacidad del metano en la fase líquida y fase vapor, y la ecuación de van der Waals y Platteeuw para la fugacidad del metano en la fase hidrato.

El criterio de selección de estas ecuaciones se basó principalmente en las ventajas que ofrecen las ecuaciones de estado cúbicas. Firoozabadi (1988) y Soreide (1989) recomiendan el uso de las ecuaciones de PR y SRK para la determinación de las condiciones de equilibrio de fases.

El programa de computador fue realizado en Visual Basic 10, por ser un lenguaje sencillo de programar y fácil de manejar, además genera ejecutables pequeños y es relativamente rápido en tiempo de ejecución.

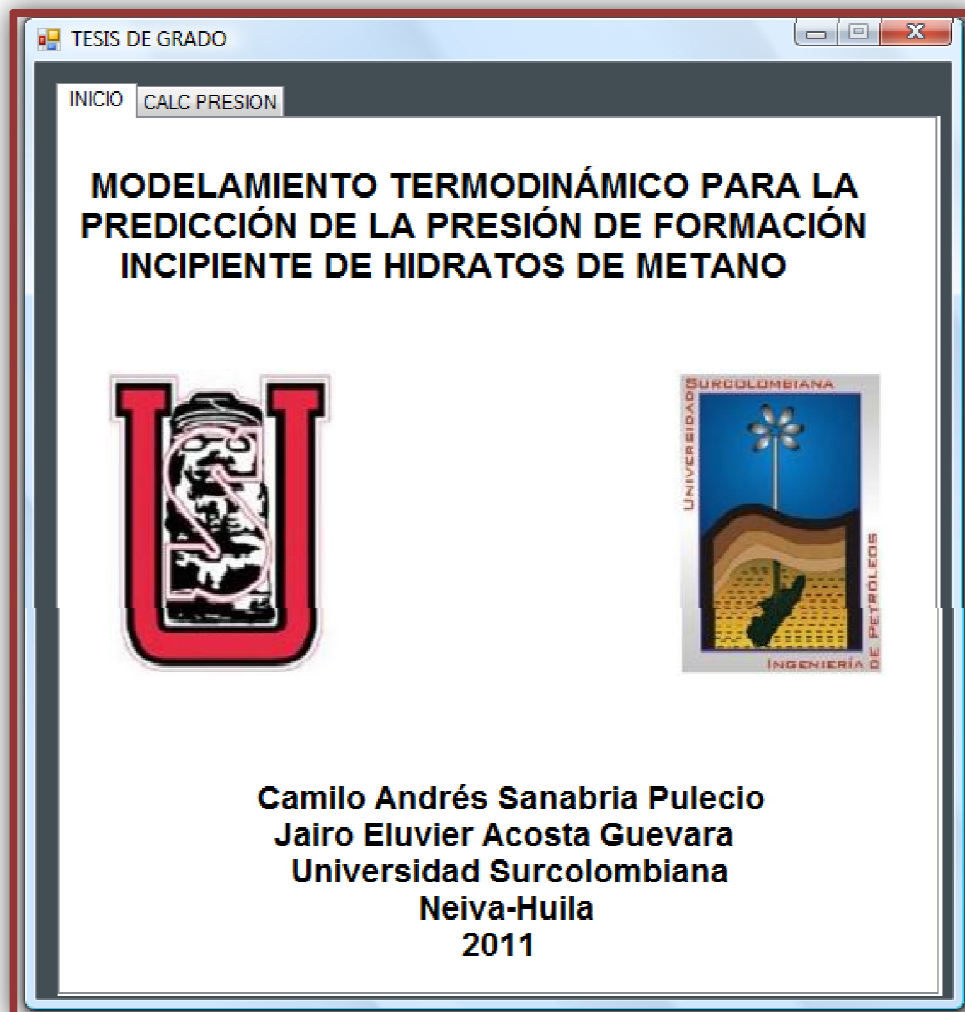
Para facilitar al usuario el manejo del programa e incrementar notablemente el aspecto estético del mismo, se elaboró una interface en Visual Basic 10, en la cual se introducen los datos relacionados con composición, presión supuesta inicial y temperatura del sistema a partir de los cuales serán calculados los valores de presión incipiente de formación de hidratos de metano tipo I, por medio de las dos ecuaciones de estado cubicas y el modelamiento de van der Waals.

Los datos son procesados y una vez se obtienen los resultados, el usuario puede visualizarlos en formato block de notas dando clic en el botón informes el cual se encuentra en el menú principal.

4.1 MANUAL DEL USUARIO

El software se encuentra constituido por un archivo ejecutable llamado METHIDRA, desplegándose la presentación que aparece en la **Figura 14**.

Figura 14. Presentación inicial del programa



Dando click en la pestaña superior “**CALC DE PRESION**” se verá en pantalla el formulario principal de entrada de datos (**Figura 15**), usado para introducir la composición del sistema (CH_4 y H_2O), presión inicial supuesta (26.41 – 1500 bar), temperatura del sistema (243 – 260 K) y seleccionar la ecuación de estado para calcular el equilibrio líquido-vapor (PR o SRK).

NOTA: Al ingresar los datos de entrada ninguna casilla debe quedar vacía.

Figura 15. Formulario principal de entrada de datos

The screenshot shows a software window titled "TESIS DE GRADO" with two tabs: "INICIO" and "CALC PRESION". The "CALC PRESION" tab is active. The interface is organized into several sections:

- COMPOSICION:** Contains three input fields labeled "C1", "H2O", and "TOTAL".
- PARAMETROS:** Contains two input fields labeled "PRESIÓN (BAR)" and "TEMPERATURA (K)".
- ECUACIONES DE ESTADO:** Contains two radio buttons: "EC. PENG ROBINSON" (which is selected) and "EC. SOAVE REDLICH".
- CONTROLES:** Contains four buttons: "CALCULAR", "BORRAR", "INFORME", and "CERRAR".
- RESULTADOS:** Contains six output fields: "Fugacida Liquida", "Fugacida Vapor", "Fugacida Hidrato", "PRESIÓN CALC", "KC1", and "KH2O". The label "Fugacidad C1" is positioned above the first three fields.

La composición del sistema metano-agua, se expresa como fracción molar o porcentaje molar de cada componente puro en el sistema y la sumatoria de los componentes debe ser igual a 1.

Las demás funciones del formulario principal de entrada de datos son:

“**CALCULAR**”: Muestra la presión de formación de hidrato y otros parámetros como fugacidades del metano en la fase líquida-vapor-hidrato y el factor K.

“**BORRAR**”: Borra los resultados mostrados luego del cálculo.

“**INFORME**”: Abre un archivo de Block de notas e imprime los resultados obtenidos luego del cálculo.

“**CERRAR**”: Termina el programa.

Luego de haber introducido correctamente la composición del sistema, la presión supuesta y temperatura del sistema y de haber seleccionado la ecuación de estado deseada, se da click en la tecla “**CALCULAR**” e inmediatamente en el panel de resultados se mostrará la presión de formación incipiente de hidratos de metano calculada a la temperatura del sistema, adicional a esto se muestran los valores de las fugacidades del metano en la fase líquida-vapor-hidrato igualmente el factor K para cada componente como es mostrada en la **Figura 16**.

Figura 16. Resultados obtenidos luego de la entrada de datos

The screenshot shows a software application window titled "TESIS DE GRADO" with two tabs: "INICIO" and "CALC PRESION". The "CALC PRESION" tab is active. The interface is divided into four main sections:

- COMPOSICION:**
 - C1: 0.148
 - H2O: 0.852
 - TOTAL: 1
- PARAMETROS:**
 - PRESIÓN (BAR): 800
 - TEMPERATURA (K): 250
- ECUACIONES DE ESTADO:**
 - EC. PENG ROBINSON
 - EC. SOAVE REDLICH
- CONTROLES:**
 - CALCULAR (highlighted with a dashed border)
 - BORRAR
 - INFORME
 - CERRAR
- RESULTADOS:**
 - Fugacidad C1**
 - Fugacida Liquida: 0.00294947340973315
 - Fugacidad Vapor: 0.00294918516380958
 - Fugacidad Hidrato: 0.00298052214037755
 - PRESIÓN CALC: 1432.999999999999
 - KC1: 50919.4295899188
 - KH2O: 0.000512673818743895

A la vez se hace clic sobre el botón **INFORME**; a continuación el programa ejecuta una aplicación de *VISUAL BASIC 10*, y se despliega en pantalla la siguiente ventana (**Figura 17**):

Figura 17. Informe de resultados obtenidos del software METHIDRA con SRK

Informe22032011 - Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

MODELAMIENTOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN DE FORMACIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS DE METANO

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
RESULTADOS:

ECUACIÓN DE ESTADO: EC. SOAVE REDLICH

C1	0.346
H2O	0.654

Fugacidad Líquida	0.00173499097861812
Fugacidad Vapor	0.00173554078091374
Fugacidad Hidrato	0.00176753507109387

KCl	89163.6258350094
KH2O	0.000409272363035575

Xj	1.00004214308665
Yj	0.999920399219855

Presión calc(BAR)	1042
Temperatura(K)	250

Tesistas:
Camilo Andrés Sanabria Pulecio
Jairo Eluvier Acosta Guevara

Figura 18. Informe de resultados obtenidos del software METHIDRA con PR

Informe22032011 - Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

MODELAMIENTOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN DE FORMACIÓN INCIPIENTE DE HIDRATOS DE METANO

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
RESULTADOS:

ECUACIÓN DE ESTADO: EC. PENG ROBINSON

C1	0.346
H2O	0.654

Fugacidad Líquida	0.00252512292880221
Fugacidad Vapor	0.00252513888454806
Fugacidad Hidrato	0.00255650995037881

KCl	49995.6260355709
KH2O	0.000609858332502907

Xj	1.00000833887882
Yj	0.999984252240627

Presión calc(BAR)	1303
Temperatura(K)	250

Tesistas:
Camilo Andrés Sanabria Pulecio
Jairo Eluvier Acosta Guevara

El programa crea un reporte completo de los resultados obtenidos en la ruta **C:Vnforme**, que contiene información detallada sobre las condiciones de presión de formación incipiente de hidratos de metano a la temperatura bajo las cuales se realizaron los cálculos. El usuario se puede desplazar libremente dentro de esta ventana obteniendo los datos mencionados de acuerdo con sus necesidades. El usuario puede repetir dicho procedimiento una y otra vez variando las condiciones a las cuales desea realizar los cálculos para su sistema metano-agua.

CAPÍTULO 5

5. VALIDACIÓN DE RESULTADOS

El programa fue validado para una mezcla de 2 componentes (metano y agua), esenciales para que se pueda formar el hidrato tipo I; los resultados obtenidos por el software METHIDRA fueron comparados con los calculados por el software PVTi® de la compañía Schlumberger, el cual utiliza un modelamiento para hidratos basado en la teoría de van der Waals como el implementado en este trabajo.

Tabla 9. Composición del sistema “A”

Componente	Fracción Molar
CH4	0.346
H2O	0.654
Total	1.000

Tabla 10. Factor “K” para el sistema con EOS de PR para el metano.

Temperatura (K)	Presión (bar)	METHIDRA KC1	PVTi KC1	Desviación (%)
243	1034	82998.6	81437.62	1.92
245	1117	71090	69921.19	1.67
247	1194	61232.3	60380.31	1.41
249	1268	53603.8	52370.37	2.36
251	1337	46678.1	45629.45	2.30
253	1405	40790.7	39885.31	2.27
255	1472	35746.3	34971.86	2.21
257	-	-	-	-
260	-	-	-	-

Para la comparación de los resultados se utilizó la constante de equilibrio L-V a diferentes temperaturas y presiones y el valor de K fue calculado con el METHIDRA siguiendo la metodología mostrada en la **Figura 13**.

Tabla 11. Factor “K” para el sistema con EOS de PR para el agua.

Temperatura (K)	Presión (bar)	METHIDRA KH ₂ O	PVTi KH ₂ O	Desviación (%)
243	1034	0.0004	0.0004	0.00
245	1117	0.0005	0.0005	0.00
247	1194	0.0005	0.0005	0.00
249	1268	0.0006	0.0006	0.00
251	1337	0.0006	0.0006	0.00
253	1405	0.0007	0.0007	0.00
255	1472	0.0008	0.0008	0.00
257	-	-	-	-
260	-	-	-	-

Tabla 12. Factor “K” para el sistema con EOS de SRK para el metano.

Presión (bar)	METHIDRA KCH ₄	PVTi KCH ₄	Desviación %
916	147886	1.44E+05	2.70
1000	125371	1.22E+05	2.76
1000	109848	1.07E+05	2.66
1009	96157.72	94122.86	2.16
1075	82751.36	81113.4	2.02
1137	71546.76	70236.82	1.87
1196	62104.23	61068.13	1.70
1254	54076.46	53270.23	1.51
1311	47230.24	46612.7	1.32
1339	44183.81	43652.93	1.22

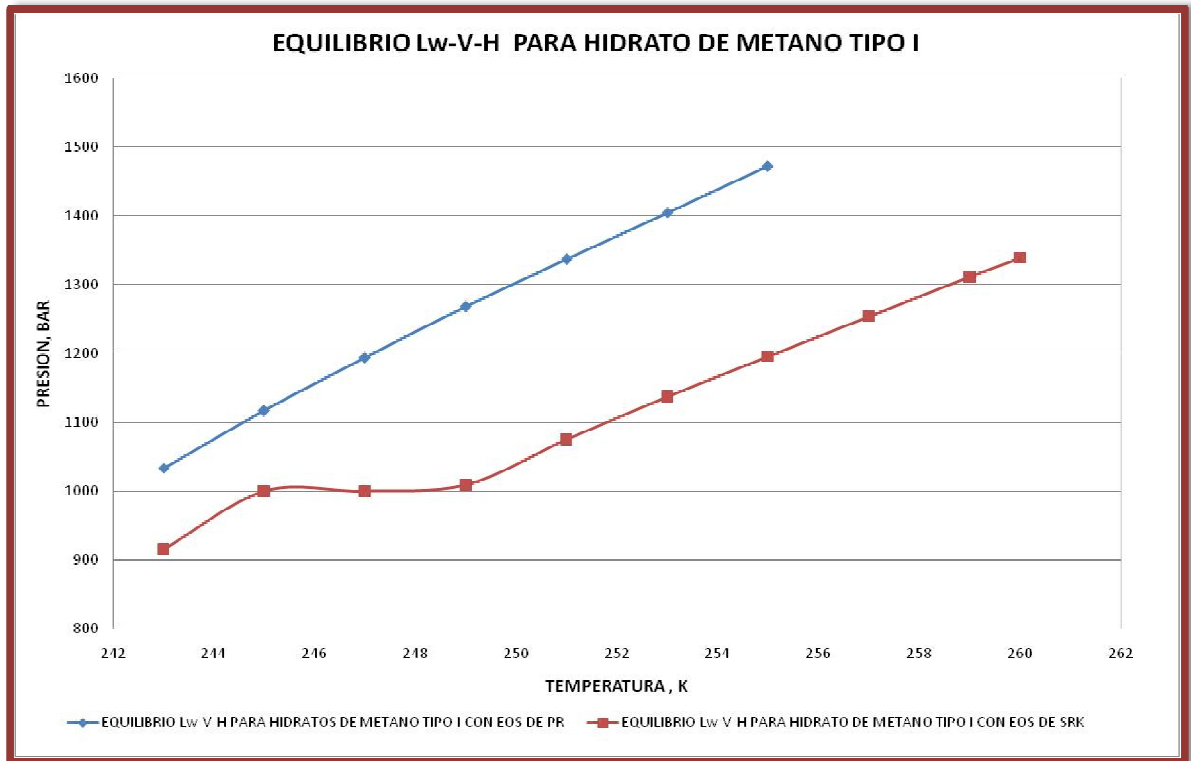
Tabla 13. Factor “K” para el sistema con EOS de SRK para el agua.

Presión (bar)	METHIDRA KH ₂ O	PVTi KH ₂ O	Desviación %
916	0.0003	0.0003	0.00
1000	0.0003	0.0003	0.00
1000	0.0003	0.0003	0.00
1009	0.0004	0.0004	0.00
1075	0.0004	0.0004	0.00
1137	0.0005	0.0005	0.00
1196	0.0005	0.0005	0.00
1254	0.0006	0.0006	0.00
1311	0.0007	0.0007	0.00
1339	0.0007	0.0007	0.00

Tabla 14. Comparación de la presión de formación de hidratos de metano tipo I por PR y SRK para el sistema “A”

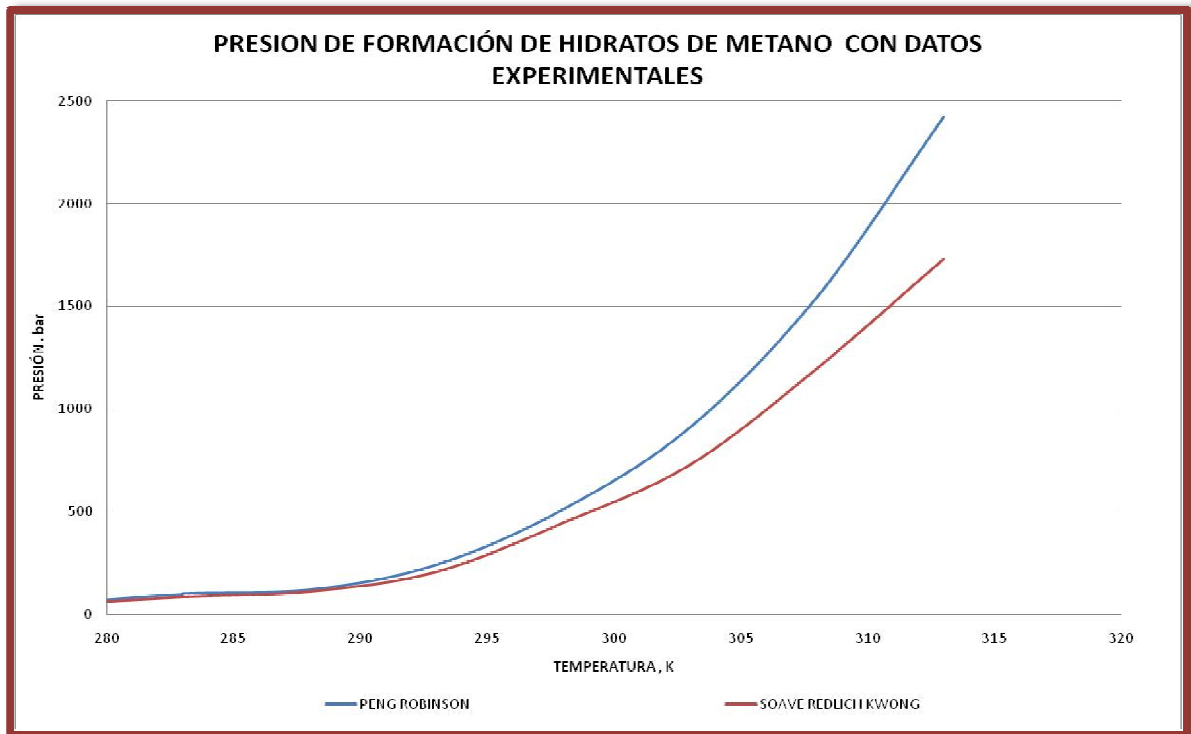
Temperatura (K)	PR	SRK
243	1034	916
245	1117	1000
247	1194	1000
249	1268	1009
251	1337	1075
253	1405	1137
255	1472	1196
257	-	1254
259	-	1311
260	-	1339

Figura 19. Equilibrio Lw-V-H para hidratos de metano tipo I con la ecuación de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong para el sistema "A"



La Gráfica del equilibrio L-V-H para hidratos de metano tipo I, se realizó con los datos obtenidos tras la simulación con el METHIDRA a diferentes presiones y temperaturas utilizando las dos ecuaciones de estado implementadas (PR, SRK).

Figura 20. Presión de formación incipiente de hidratos de metano con datos experimentales para el sistema “A”



El sistema “A” corresponde a una mezcla de agua y metano cada uno con una composición específica evaluado a unas condiciones de temperatura que oscilan entre los 243 y 260 K, obteniendo para cada temperatura la correspondiente presión incipiente de formación de hidratos de metano con las dos ecuaciones de estado con las que cuenta el programa METHIDRA (Peng Robinson y Soave Redlich Kwong).

En las **Figuras 19** y **20**, se puede observar que a medida que la temperatura aumenta el porcentaje de desviación entre una ecuación y otra se va haciendo más grande paulatinamente.

CONCLUSIONES

- Este proyecto principalmente logra integrar como herramienta didáctica un software elaborado con base en el algoritmo de van der Waals y Platteeuw que permite determinar el equilibrio líquido-vapor-hidrato, y podría ser de gran utilidad en cursos como el de ingeniería de gas y fisicoquímica.
- Los resultados de presión incipiente de formación de hidratos de metano obtenidos dependen principalmente de los modelos termodinámicos que se utilicen para determinar el equilibrio líquido-vapor, es por ello que en este trabajo se han comparado los resultados obtenidos con dos de las ecuaciones de estado más utilizadas en la industria petrolera (Peng Robinson y Soave Redlich Kwong).
- Para las ecuaciones de estado de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong se despreciaron los parámetros de interacción binaria.
- Se pueden obtener muy buenos resultados de la constante de Langmuir utilizando la fórmula simple propuesta por Rui Sun y Zhenhao Duan ya que genera resultados muy precisos y se utiliza una ecuación empírica simple para determinar dicho parámetro, caso contrario si se utilizaran los parámetros de Kihara ya que se deben resolver un número mayor de ecuaciones para determinar la constante de Langmuir, involucrar mas variables que usualmente son despreciables.
- Para que se pueda formar el hidrato de metano tipo I se debe tener una composición de agua mayor que metano ya que las cavidades en la estructura del hidrato son finitas.
- El abordaje sobre el comportamiento termodinámico de los hidratos de metano es bastante complejo en la implementación computacional ya que son muchas las variables que intervienen en la determinación de la presión de formación de hidratos.
- Con respecto a la validación de datos se puede concluir que para el cálculo del factor “K” para el agua con el METHIDRA se obtienen datos 100% verídicos tanto para PR, como para SRK; mientras que para el cálculo de la misma variable para el metano utilizando las EOS mencionadas anteriormente la desviación estándar varía entre 1.41% y el 2.76%.
- En el cálculo de las presiones para el sistema “A” con el software METHIDRA, Encontramos que existe diferencia en los valores de presión obtenidos

utilizando las ecuaciones de PR y SRK. Sin embargo esta diferencia se mantiene proporcionalmente a medida que aumenta la temperatura.

RECOMENDACIONES

- El programa presenta problemas de convergencia o deficiencias en sus resultados ya que no se encontró en la literatura una función de Newton Raphson la cual permita hacer converger más rápidamente la igualdad entre las fugacidades de la especie huésped y así determinar la presión de formación incipiente de hidratos de metano tipo I.
- Para obtener resultados representativos de presión de formación de hidratos se debe ajustar inicialmente mediante ensayo y error el valor de tolerancia que se defina para la igualdad de las fugacidades de la especie huésped en la fase líquida-vapor-hidrato con los datos de presión de formación de hidratos obtenidos mediante datos experimentales.
- El modelo de van der Walas y Platteuw el cual fue utilizado para describir la fase hidrato necesita ser mejorado y a la vez considerar aspectos que fueron idealizados como la posibilidad 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.
- Para próximos trabajos se deberían utilizar otros modelos para el cálculo de la fugacidad del agua en la fase hidrato, ya que los resultados arrojados por este parámetro son muy sensibles y pueden afectar de una manera directa el resultado final de la presión de formación del hidrato.
- Para futuros trabajos se debe considerar el uso de mezclas de más de dos componentes formadoras de hidratos de metano tipo I, II y H. Resultaría en un excelente proyecto que permitiría comparar resultados cuando existen todos los tipos y cavidades posibles.

BIBLIOGRAFÍA

A.P. METHA., SLOAN, E. Dendy. Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry. Chemical Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, CO. 1996.

AHMED, Tarek H. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Gulf Publishing Company, Houston, Texas. United States of America. 2007.

BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Modelagem e simulação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinámico sólido-líquido-vapor. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico. Trabajo de grado. 2007

CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Instituto Tecnológico de Celaya. Trabajo de Grado. 2001

CASTILLO-BORJA F., VASQUEZ, Roman. Presión de formación incipiente de hidratos tipo I y II. Información Tecnológica, Vol. 12 N° 5 – 2001.

CARROLL, John. Natural Gas Hydrates, A guide for engineers, Second Edition. Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 01803, USA. 2009.

CHRISTENSEN, Peter L, PEDERSEN Karen Schou. Reservoir Phase Behavior of Petroleum. First edition. Ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2007.

ENGLEZOS, Peter. Clathrate Hydrates. Department of Chemical Engineering. Ind. Eng, Chem, Res. The University of British Columbia, 2216 Main Mall, Vancouver. 1993.

GONZALEZ PACHECO, Eduardo. Hidratos de gas. Revista de Ciencia y Tecnología. Disponible en internet: < <http://www.revistamarina.cl/revistas/2002/2/gonzalez.pdf>>

KANG, Seong-Pil. RYU, Ho-Jung. SEO, Yongwon. Phase Behaviour of CO₂ and CH₄ Hydrate in Porus Media, World Academy of Science, Engineering and Technology, 33. 2007.

MOKHTARI, M. ENEYATI. Effect of Temperature Dependence of the Langmuir Constant Molecular Pair on Gas Hydrates. Canadian International Petroleum Conference SPE Gas Technology Symposium. 2008.

NARDONE, V. MÜLLER, M., BOUZA, A., SÁNCHEZ, Y., MONTBRUN, J. Evaluación de Modelos Empíricos Para la Predicción de Hidratos de Gas Natural. Universidad Simón Bolívar. Departamento de Procesos y Sistemas, Caracas, Venezuela. 2009.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIONES. Trabajos escritos: presentación y referencias bibliográficas. 6ª actualización. Bogotá: ICONTEC, 2008.

LUCIA, Angelo. W, COSTAS TSOURIS, Jae. Advances in Gas Hydrate Thermodynamics and Transport Properties. Hindawi Publishing Corporation. 2010.

PARRISH, W., y PRAUSNITZ, J. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 11 (1972), 26-34.

PLATTEEUW, J., y VAN DER WAALS, J. Thermodynamic properties of gas hydrates. Mol. Phys. 1 (1958), 91-96

PORRAS VALLEJO, Oswaldo A. Visión Colombia II Centenario. La visión 2019 para el territorio marino-costero. Santa Marta. 2007.

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.

SLOAN, E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition. Ed. Marcel Dekker Inc. 1998.

SLOAN, E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third Edition. Ed. Colorado School of Mines. Colorado USA. 2008.

VALDERRAMA, J., y CISTERNAS, L. In Fluid properties and phase equilibria for Chemical process design. Part 1 (1986), Elsevier, Ed., p. 431.

ZHANG, Yi. Phase Equilibrium and transfer in hydrate forming CO₂-water systems. Trabajo de grado. University of Pittsburgh. 2007.