

**DISEÑO DE UN ALGORITMO PARA DETERMINAR LA PRESIÓN DE  
FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS TIPO II**

**PERLA CONYED GARCÍA BETANCURT**

**RODRIGO FABIAN VIDAL GARCÍA**



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

**2011**

**DISEÑO DE UN ALGORITMO PARA DETERMINAR LA PRESIÓN DE  
FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS TIPO II**

**PERLA CONYED GARCÍA BETANCURT**

**RODRIGO FABIAN VIDAL GARCÍA**

**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

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Alfabeto griego

$\alpha$	Constante de estructura de hidrato
$\beta$	Cavidad vacía
$\gamma$	Coeficiente de actividad
$\varepsilon$	Criterio de convergencia
$\epsilon$	Profundidad del pozo energético intermolecular
$\theta_{ji}$	Fracción de ocupación de cavidades tipo $i$ con moléculas huésped tipo $j$
$\kappa$	Coeficiente de compresibilidad volumétrico
$\mu$	Potencial químico
$\pi$	Fase de referencia
$u_i$	Número de cavidades del tipo $i$ por molécula de agua
$\phi$	Coeficiente de fugacidad
$\omega$	Factor acéntrico
$\delta$	Momento dipolar eléctrico
$\sigma$	Diámetro de colisión
$\Delta$	Delta
$\Gamma$	Potencial de Kihara

### Alfabeto Latino

$a$	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
$I$	Hielo
$i$	Componente
$j$	Componente
$k$	Constante de Boltzmann
$L$	Cantidad de líquido
$L_w$	Líquido acuoso
$m$	Tipo de enrejado
$m_{ij}$	Coeficientes de interacción binaria para cada componente
$N$	Número total de componentes en la mezcla

<b>P</b>	Presión
<b>R</b>	Constante universal de los gases
<b>R<sub>i</sub></b>	Radio de la cavidad
<b>r</b>	Distancia de la molécula huésped medida desde el centro
<b>s</b>	Entropía molar
<b>S</b>	Fase sólida
<b>sI</b>	Estructura I
<b>sII</b>	Estructura II
<b>sH</b>	Estructura H
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Variable tiempo
<b>v</b>	Volumen molar
<b>V</b>	Fase vapor
<b><math>\omega_j</math></b>	Potencial esféricamente simétrico
<b>x<sub>i</sub></b>	Fracción molar del componente i en la fase líquida
<b>y<sub>i</sub></b>	Fracción molar del componente i en la fase vapor
<b>Z</b>	Fracción molar total
<b>z<sub>i</sub></b>	Número de Coordinación

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1</b> Formación de hidratos en emulsiones de agua en aceite (W/O)	15
<b>Figura 2.</b> Desarrollo de una partícula de hidrato	16
<b>Figura 3</b> Diagrama presión-temperatura de formación de hidratos, como función de la concentración de metanol en agua libre para una mezcla de gas. Las condiciones de fluido en la tubería están mostradas a distancias a lo largo de la curva sombreada de negro	18
<b>Figura 4.</b> Tipos de depósitos de hidratos	19
<b>Figura 5.</b> Estructura de hidrato tipo II	22
<b>Figura 6.</b> Formadores de hidratos para cada estructura	23
<b>Figura. 7.</b> Equilibrio de fases: vistas macro y micro	34
<b>Figura. 8</b> Diagrama flujo para realizar cálculos “flash” del equilibrio líquido-vapor	46
<b>Figura. 9</b> Diagrama de cálculo para las presiones de formación incipiente de hidratos tipo II	48
<b>Figura 10.</b> Presiones de formación incipientes de hidratos de gas tipo II (a)	52
<b>Figura 11.</b> Presiones de formación incipientes de hidratos de gas tipo II (b)	53

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Relación de radios moleculares y radio de cavidades para algunas moléculas	21
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de Kihara	29
<b>Tabla 3.</b> Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia.	31
<b>Tabla 4.</b> Volúmenes molares para el hidrato de referencia	32
<b>Tabla 5.</b> Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia	32
<b>Tabla 6.</b> Composición calculada para la estructura de hidrato tipo II en equilibrio con un gas natural que contiene 97% molar CH <sub>4</sub> , 2% molar C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> y 1% molar C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	49
<b>Tabla 7.</b> Resultados obtenidos a través del algoritmo desarrollado para el equilibrio líquido vapor	50
<b>Tabla 8.</b> Resultados finales para el equilibrio líquido vapor	50
<b>Tabla 9.</b> Resultados iniciales durante la primera iteración para el cálculo de fugacidades y presión de formación incipiente de hidratos tipo II	51
<b>Tabla 10.</b> Resultados finales para la iteración final donde se calculan las fugacidades y la presión de formación incipiente de hidratos tipo II	51
<b>Tabla 11.</b> Conversión de datos finales	52

## RESUMEN

Los hidratos de gas son componentes cristalinos que se forman cuando el agua y el gas entran en contacto, normalmente a bajas temperaturas y altas presiones; se presentan en tres estructuras conocidas como estructura cúbica I, estructura cúbica II y estructura hexagonal H. La estructura de hidrato de gas tipo II está conformada por moléculas de gas más grandes que el metano y el etano, tales como propano o isobutano. La importancia de los hidratos tipo II radica en que el estimado más conservador excede por un factor de dos (2), la energía total que existe proveniente de las fuentes de hidrocarburo fósil convencional, por tanto se consideran como una prominente carga de energía

Mediante la ecuación de estado de Peng Robinson y la teoría de van der Waals y Platteew, se diseñó un *algoritmo* que permite determinar la presión de formación incipiente de *hidratos de gas tipo II*. Los resultados del equilibrio líquido-vapor calculados con la ecuación de estado cúbica de Peng Robinson, presentan gran exactitud cuando los valores de presión y temperatura no superan las 40 atmósferas y 100 °C respectivamente. La validación de los resultados con base en la literatura no superan un error del 0.5%.

*Palabras Clave: Algoritmo, hidratos tipo II y SPE.*

## ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline ice-like compounds formed under low temperatures and low pressures conditions; there are three structures hydrates: cubic structure I, cubic structure II and hexagonal structure H. The structure II is composed by gas molecules higher than methane and ethane, such as propane and iso-butane. The gas hydrates II importance is because the most conservator estimated exceeds by a two (2) factor the total energy from conventional hydrocarbons, therefore, it is considered like a huge energy source.

By the Peng-Robinson state equation and Van der Waals & Platteew theory, is presented an *algorithm* that allows to determinate the incipient formation pressure of type II gas hydrates. The results to liquid-vapor equilibrium calculated by Peng-Robinson cubic equation are pretty precise when the temperature and pressure values are not higher than 100°C and 40 Atm respectively. The validation of the results based on the literature does not exceed a 0.5% error.

*Keywords: Algorithm, type II hydrates and SPE.*



## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	11
<b>CAPITULO 1</b>	12
<b>1. HIDRATOS DENTRO Y FUERA DE LAS TUBERÍAS.</b>	12
1.1 ASPECTOS GENERALES	12
1.2 CONTROL DE FLUJO DENTRO DE LAS LÍNEAS DE FLUJO	14
1.2.1 Crecimiento de la capa de hidrato	16
1.3 CONTROL DE FLUJO DE HIDRATOS	17
1.4 TIPOS DE DEPÓSITOS DE HIDRATOS	19
1.5 ESTRUCTURA DE HIDRATOS TIPO II	20
1.5.1. Formadores de la estructura tipo II	23
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>2. TERMODINÁMICA DE HIDRATOS TIPO II</b>	24
2.1. DEDUCCIÓN DEL MODELO GENERAL DE EQUILIBRIO DE FASES PARA SISTEMAS DE HIDRATOS DE GAS	24
2.1.1 Constante de Langmuir	26
2.2. POTENCIAL DE KIHARA	28
2.3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS FASES	33
2.3.1 Determinación del equilibrio líquido vapor	33
2.3.1.1 Fugacidad	34
2.3.1.2. Fugacidad de la fase vapor	35
2.3.1.3. Fase hidrato (H)	35
2.3.1.4. Fase líquida acuosa ( $L_w$ )	36
2.4. CÁLCULOS DE LAS FUGACIDADES CON BASE EN ECUACIONES DE ESTADO	37

2.4.1. Ecuación de estado de Peng-Robinson modificada	37
<b>CAPÍTULO 3</b>	41
<b>3. DESCRIPCIÓN DEL ALGORITMO</b>	41
<b>CAPÍTULO 4</b>	47
<b>4. VALIDACIÓN DE RESULTADOS</b>	47
<b>CONCLUSIONES</b>	52
<b>RECOMENDACIONES</b>	53
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	54

## INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son moléculas de agua que encierran al gas metano y a otros gases. Hay enormes depósitos de este gas en casi todas las costas del mundo, en profundidades del orden de los 200 a 500 metros, aunque a mayores profundidades (1000-2000 m) se encuentran las condiciones óptimas de formación, es decir, altas presiones y bajas temperaturas.

Las compañías de petróleo y gas han centrado su preocupación en los problemas y riesgos que representa para esta industria los hidratos de gas, sobre todo en aquellos lugares donde el agua y el gas natural entran en contacto, debido a que ocasionan restricciones para el flujo de petróleo y gas, provocando riesgos de perforación, además de riesgos en la estabilidad de las plataformas marinas.

Durante los últimos años, la producción de petróleo y gas ha alcanzado un grado de importancia trascendental a nivel mundial y actualmente tiene influencia en la mayoría de las actividades globales. En algún momento, los depósitos de hidrocarburos convencionales no podrán proporcionar por más tiempo la energía adecuada para las crecientes economías y poblaciones de la tierra. Para entonces, los no muy conocidos hidratos de gas, podrían tomar su lugar como importantes fuentes de energía.

Desde el punto de vista de nuestro país, Colombia es un país productor de petróleo, y tiene depósitos de hidratos de gas (costas del Caribe y Pacífico), por lo tanto es interesante comenzar a generar conocimientos acerca de ellos. Se hacen necesarios modelos termodinámicos que permitan predecir la formación de hidratos de gas como fuente de energía.

## CAPÍTULO 1

### 1. HIDRATOS DENTRO Y FUERA DE LAS TUBERIAS.

#### 1.1 ASPECTOS GENERALES<sup>1</sup>

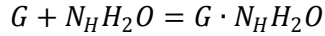
Los hidratos de gas (o simplemente hidratos), son componentes cristalinos semejantes al hielo, que se forman cuando el agua y el gas entran en contacto, normalmente a temperaturas bajas y presiones altas. Los hidratos pertenecen a un grupo particular de sustancias conocidas como clatratos, los cuales son compuestos que contienen dos o más componentes unidos pero no por un enlace químico ordinario, sino por la completa unión de un tipo de molécula dentro de una estructura adecuada formada por otra molécula. Su tamaño de molécula varía desde 0.35 nm a 0.9 nm y se alojan en un entramado formado por la cristalización de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua.

Desde el descubrimiento del primer hidrato, los estudios en tales componentes fueron únicamente académicos y por lo tanto restringidos a la comunidad científica. Con el desarrollo de la industria petrolera en los Estados Unidos que empezó desde 1930, se impulsó el estudio de la formación de hidratos, particularmente cuando Hammer Schmidt comprobó que los problemas de taponamiento de tuberías durante los meses de invierno eran causados por la formación de hidratos y no por el hielo, como se pensaba anteriormente. Pronto se iniciaron numerosas investigaciones estudiando este fenómeno y produciendo una cantidad de métodos basados en teorías que variaban desde simples correlaciones empíricas hasta los detallados estudios microscópicos de fuerzas intermoleculares.

Bajo condiciones aptas de baja temperatura y alta presión, la reacción de hidratación de un gas G es descrita por la ecuación general:

---

<sup>1</sup> MORIDIS, J. GEORGE. Gas Production from Oceanic Class 2 Hydrate Accumulations. OTC 18866. p 01.



Donde  $N_H$  es el número de hidratación.

Los hidratos naturales en sistemas geológicos usualmente contienen hidrocarburos (principalmente  $CH_4$  y otros alcanos), pero también pueden contener  $CO_2$ ,  $H_2S$  o  $N_2$ . Los depósitos de hidratos ocurren en dos diferentes e independientes ambientes geológicos, donde son necesarias las condiciones de bajas temperaturas y altas presiones para su formación y estabilidad en el “*permafrost*” y en las profundidades del océano.

Aunque no ha habido ningún esfuerzo sistemático para localizar y evaluar este recurso, actualmente su estimado varía ampliamente ( $10^{15}$  a  $10^{18}$   $m^3$ ). Incluso el estimado más conservador excede por un factor de dos (2), la energía total que existe proveniente de las fuentes de hidrocarburo fósil convencional; los hidratos se consideran emergentes como una prominente carga de energía, así solo un número limitado de depósitos se pudieran poner a producir y/o solo una fracción de gas entrampado pudiese ser recuperada.

El gas puede ser producido a partir de los hidratos por disociación, en donde se liberan grandes cantidades de  $H_2O$ . Los tres métodos principales de disociación de hidratos son: 1) Despresurización, en la cual la presión ( $P$ ) es bajada a un nivel inferior a la presión de hidratación  $P$  ( $P_e$ ), manteniendo el mismo valor de temperatura ( $T$ ), 2) Estimulación termal, en la cual la temperatura es aumentada por encima de la temperatura de hidratación ( $T_e$ ), manteniendo la presión ( $P$ ), y 3) El uso de inhibidores (tales como sales y alcoholes), los cuales cambian el equilibrio  $P_e$ - $T_e$  a través de la competencia entre las moléculas huésped y anfitrionas del hidrato.

Las aplicaciones de los hidratos en Ingeniería de Petróleos se presentan en orden de mayor a menor importancia: 1) Control de flujos. 2) Recurso de energía, y 3) Cambio climático. Con respecto al control de flujo, se han desarrollado estudios de prevención de taponamiento por hidratos, trabajando desde evitar, hasta dirigir la formación de hidratos. Además de evitar la región donde el hidrato es estable mediante la inyección de inhibidores termodinámicos, los estudios sobre la dependencia del tiempo ha hecho posible que la ingeniería asegure el flujo con el fin de mejorar la mitigación de formación hidratos en tuberías, mediante flujo fríos (estabilizados), baja dosificación de inhibidores de hidratos, y remediación de taponamientos. La segunda aplicación, como recurso energético, está enmarcada por la transición a las pruebas de producción extendidas en el “*permafrost*”, y por la caracterización de recursos y evaluación economía del ambiente marino. La tercera área, es el cambio climático causado por los hidratos; ésta es un área de investigación actual. Estimados preliminares sugieren que

no hay contribución de metano abrupta para el medio ambiente proveniente de los hidratos en un futuro inmediato.

La combinación de aplicaciones de los hidratos, principalmente el control de flujo, energía, y lo más reciente, el cambio climático, ha contribuido al desarrollo de la ingeniería de hidratos y la ciencia durante los últimos 75 años. El número de artículos publicados relacionados con los hidratos son una función exponencial del tiempo, llevando a más de dos publicaciones por día en los últimos 10 años.

## **1.2 CONTROL DE FLUJO DENTRO DE LAS LÍNEAS DE FLUJO <sup>2</sup>**

En un estudio realizado a 110 compañías, el control de flujo es uno de los mayores problemas técnicos costa afuera. Los taponamientos por hidrato son los más frecuentes, debido a que los tapones se forman de una manera muy rápida y en las líneas costa afuera, relacionadas con ceras, depositación de incrustaciones, o asfaltenos. En contraste a la velocidad de formación del tapón, la remediación puede tomar días o meses.

Para poder controlar el flujo, la mejor tarea es desarrollar un plan para poder manejar los problemas potenciales de formación de hidratos junto con el tratamiento para los taponamientos cuando éstos ocurren. Esta tarea incluye la habilidad para predecir dónde y aproximadamente cuándo, el taponamiento por hidrato podría formarse, y cómo prevenirlo.

Cuando todas las cavidades de agua en el hidrato están ocupadas, las estructuras contienen aproximadamente 15% molar de hidrocarburo como huésped, y 85% molar de agua como hospedador. Debido a que la solubilidad del metano en el agua líquida (1 molécula de metano en 1200 moléculas de agua) y la solubilidad del agua disuelta en gas metano (1 molécula de agua en 1000 moléculas de metano) son muy bajas comparadas con sus altas concentraciones en el hidrato, éste se forma más fácilmente en las interfases donde hay abundancia tanto de agua como de hidrocarburo.

Específicamente, para sistemas gas+agua, el hidrato se forma en la interfase gas/agua. Sin embargo, para sistemas de gas+agua+aceite, el hidrato típicamente se forma en la interfase entre 2 líquidos, agua y aceite, a partir de pequeñas moléculas de gas

---

<sup>2</sup> **SLOAN**, E. Dendy. Hidrates: State of the Art Inside and Outside Flowlines.SPE 118534. P 02. 2009.

disueltas en el aceite. Para este fenómeno interfacial, es importante entender la formación del hidrato y su prevención.

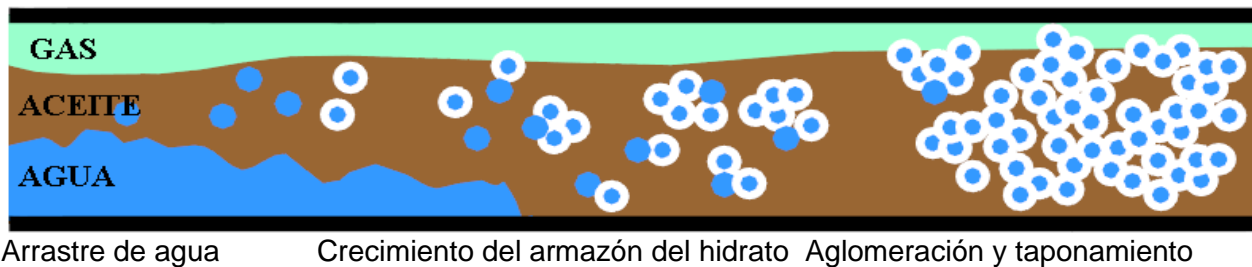
Un volumen de agua almacena 207 volúmenes de metano en el estado hidrato, debido a que el volumen específico del hidrato es 26%-32% más grande que el del agua líquida; un metro cúbico de hidrato contiene 164 m<sup>3</sup> de metano a condiciones estándar, por lo que grandes depósitos de hidrato natural se convierten en un recurso energético en lo que concierne a depósitos en el mar y en el “*permafrost*”.

La formación del hidrato es un proceso exotérmico, entonces el hidrato libera calor durante la formación y absorbe calor durante su disociación. Aproximadamente del 6%-12% de la energía contenida dentro del hidrato de gas se requiere para descomponer el hidrato en condiciones naturales. Por otra parte, la disociación del hidrato de metano a gas y agua en un volumen cerrado, puede generar muy altas presiones.

Una ilustración para la formación de hidratos en sistemas de agua en aceite (W/O) se muestra en la figura 1. Hay dos pasos interrelacionados críticos en la formación de un tapón por hidrato: crecimiento (capa) del hidrato y aglomeración del mismo. La formación, descomposición, y existencia de los hidratos depende de la presión, temperatura, composición y otras propiedades del gas y del agua. Algunas propiedades de los hidratos tienen significativas implicaciones sobre la producción energética.

**Figura 1.** Formación de hidratos en emulsiones de agua en aceite (W/O).

La película de hidrato (capa blanca) se forma alrededor de las gotas de agua. (Turner,2005).



*Fuente:* DAVIES, R SIMON. Improved predictions of of Hidrate Plug Formation in Oil-Dominated Flowlines. OTC 19990. 2009.

### 1.2.1 Crecimiento de la capa de hidrato<sup>3</sup>

Durante el proceso de la nucleación, una película de hidrato se forma rápidamente alrededor de las gotas de agua en la tubería. Después de que la película se forma completamente, la transición de la tasa de crecimiento varía, de un proceso de transferencia de calor a un proceso limitado por la transferencia de masa. La formación de las moléculas de gas (huésped), inicialmente disueltas dentro de la gota de agua, pueden migrar a la película del hidrato. La velocidad con la que se forma el hidrato está limitada por la transferencia de masa del agua o de la molécula huésped a través de la película del hidrato (Turner 2005). Una vez formado, se asume que las partículas de hidrato permanecen en la fase aceite.

La etapa de nucleación y desarrollo de una partícula de hidrato se muestra en la **Figura 2**. Partiendo de la formación de la capa inicial, dicho crecimiento es controlado por la transferencia de masa y calor de su medio circundante. La velocidad de crecimiento se incrementará, limitada por la transferencia de masa del modo como la capa del hidrato se desarrolla. El sistema asume que la capa permanece intacta como una cubierta espesa.

**Figura 2.** Desarrollo de una partícula de hidrato.



*Fuente:* DAVIES, R SIMON. Improved predictions of of Hidrate Plug Formation in Oil-Dominated

Flowlines. OTC 1990. 2009.

<sup>3</sup> DAVIES, R SIMON. Improved predictions of of Hidrate Plug Formation in Oil-Dominated

Flowlines. OTC 1990. 2009.



El modelo para la formación de hidratos considera 3 factores: limitaciones por transferencia de masa, limitaciones por transferencia de calor y cinética intrínseca del crecimiento.

### 1.3 CONTROL DE FLUJO DE HIDRATOS.

Un caso de estudio de la formación de hidratos se muestra en la **Figura 3**, para un fluido en una línea en aguas profundas. A la derecha de la gráfica, a temperaturas bajas y presión moderada, los hidratos no se formarán y el sistema existirá en la región de fluido (hidrocarburo y agua). Sin embargo los hidratos se formaran en la región sombreada a bajas temperaturas, marcada como “Región de formación de hidrato”, donde deben tomarse medidas para la prevención de hidratos.

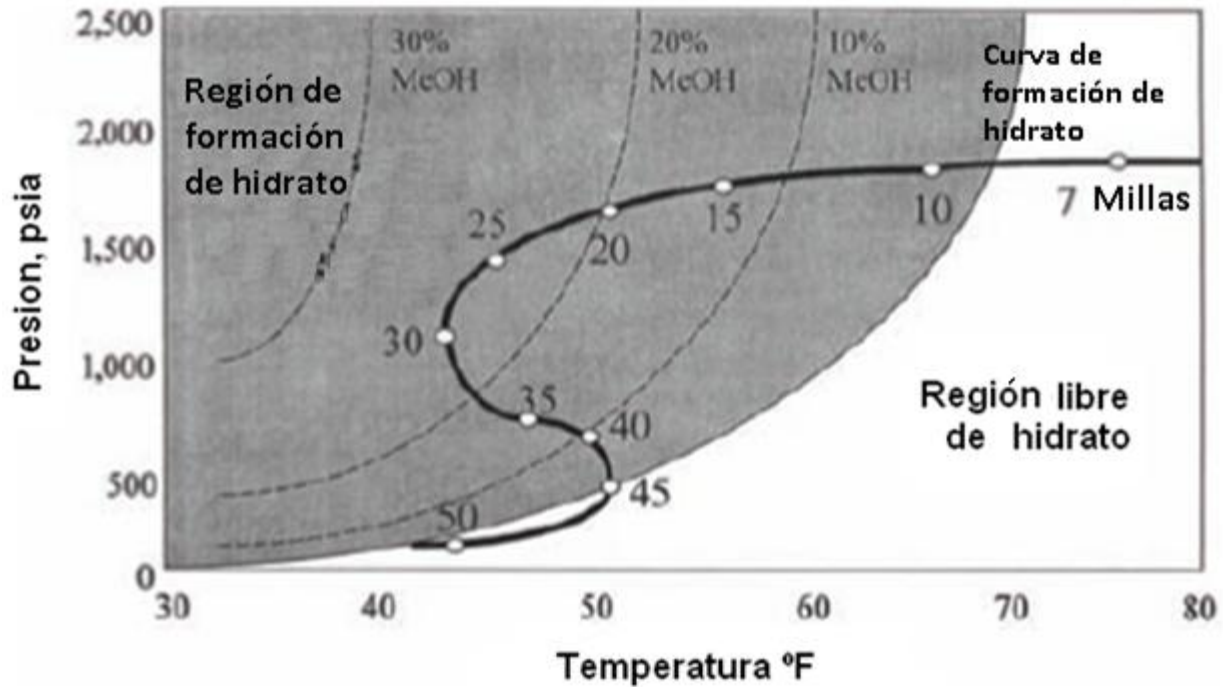
En la **Figura 3**, a 7 millas desde la cabeza de pozo, la corriente de flujo retiene algo de calor del yacimiento, por tanto previene la formación de hidratos. Las frías corrientes de flujo oceánicas, y a aproximadamente 9 millas, una unidad de masa de flujo de gas y agua asociada entra en la región de hidrato, a la izquierda de la curva de formación de hidrato. Sobre la milla 30, la temperatura del sistema está a unos pocos grados de la temperatura profunda oceánica (40°F). Para prevenir la formación de hidratos y el taponamiento, aproximadamente 23% en peso de metanol es requerido en la fase de agua libre, para cambiar de la región de formación de hidratos de la izquierda a las condiciones de la tubería, para prevenir la formación de hidratos y el bloqueo potencial. El flujo de metanol vaporizado a lo largo de la tubería desde el punto de inyección en la cabeza de pozo en la **Figura 3**, se disuelve durante la producción o en el agua condensada.

Los bloqueos en las tuberías por formación de hidratos ocurren en agua libre, usualmente justo donde se da la caída de agua donde hay un cambio en la geometría de flujo (por ejemplo, una curva o una inclinación en la tubería a lo largo de la depresión del piso oceánico). La inhibición del hidrato ocurre en la interfase del líquido acuoso, el cual en la mayoría de los casos es metanol, más que vapor, o aceite condensado.

Este ejemplo ilustra cómo evitar el hidrato, lográndose a partir de la inyección de suficiente metanol en el gas, para particionar el 23% de metanol en peso del agua libre, y así prevenir las condiciones en tubería desde la entrada del hidrato a la región de estabilidad termodinámica. Sin embargo, grandes producciones de agua requieren

grandes cantidades de metanol a ser inyectados, haciéndose económicamente inviable y algunas veces poco práctico. Por tanto, otros métodos que eviten esto, han sido considerados.

**Figura 3.** Diagrama presión-temperatura de formación de hidratos como función de la concentración de metanol en agua libre dada para una mezcla de gas. Las condiciones de fluido en la tubería están mostradas a distancias a lo largo de la curva sombreada de negro (Notz 1994).



Fuente: **SLOAN, E. Dendy.** *Hidratos: State of the Art Inside and Outside Flowlines.* SPE 118534

## 1.4 TIPOS DE DEPÓSITOS DE HIDRATOS

Existen diferentes tipos de depósitos de hidratos de metano. En la figura 4 se identifican tales tipos.

**Figura 4.** Tipos de depósitos de hidratos.



*Fuente:* Thomas, Charles P. Methane Hydrates: A major Energy Source for the Future or Wishful thinking? SPE 101456-DL-P. 2002. P 10.

Tal como se ilustra en la **Figura 4**, existen dos marcados ambientes en los cuales se puede dar la depositación o entrampamiento de los hidratos de gas metano; como primera opción se da el hidrato distribuido por los sedimentos oceánicos de los litorales continentales, nombrado como depósito de profundidad oceánica, el segundo ambiente en donde se pueden dar la depositación es en las regiones polares, llamado depósito ártico.

La depositación a profundidad oceánica presenta al hidrato de metano sólido incorporado en el lodo a profundidades de 1500 ft (500 m aprox.) por debajo del nivel

del mar, siendo válido afirmar que tal incorporación se da debido a la lenta filtración del gas metano proveniente de profundidades mayores a las ya mencionadas.

El segundo ambiente conocido como deposición ártica se caracteriza por depositaciones más someras que las mencionadas anteriormente, diferenciándose porque el hidrato se presenta en forma de lentes y bandas en zonas más cercanas a la superficie, la razón por la cual el hidrato se genera en tal zona, es debido a las bajas condiciones de temperatura que se dan en las regiones polares.

## 1.5 ESTRUCTURA DE HIDRATOS TIPO II<sup>4</sup>

Los hidratos de gas natural pueden formar 3 estructuras cristalinas: estructura cúbica I (sI), estructura cúbica II (sII), y la estructura hexagonal (sH). La estructura I está formada por moléculas de gas más pequeñas de 6 Å, tales como el metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. La **estructura II**, está formada por moléculas de gas un poco más grandes (6 Å a 7 Å), tales como propano o isobutano. Moléculas aún más grandes (7 Å a 9 Å), tales como isopentano o neohexano pueden formar la estructura H cuando están acompañadas por moléculas más pequeñas como el metano, sulfuro de hidrógeno o nitrógeno. (Sloan, 1998).

La estructura de hidrato tipo II está formada únicamente por moléculas grandes acomodadas en la estructura I. Ésto se explica porque la estructura I está estabilizada por moléculas de gas pequeñas tales como metano y etano; mezclas de éstas, con presencia de una pequeña cantidad de moléculas más grandes tales como propano o isobutano con metano/etano resulta en la formación de la estructura II; estas dos especies (propano e isobutano) solo se ajustan dentro de las cavidades grandes; en cambio, el nitrógeno forma hidratos simples con estructura II al ocupar ambas cavidades. La mayoría de los gases naturales forman hidratos tipo II porque contienen pequeñas cantidades de propano. Como consecuencia, la estructura II es la estructura de hidrato más común la cual puede potencialmente formarse en sistemas de producción de gas y aceite, Tal estructura tiene características interesantes, las cuales se han obtenido luego de estudios de difracción de rayos x, y éstas son:

- Célula unitaria con 136 moléculas de agua
- Número de cavidades pequeñas: 16
- Número de cavidades grandes: 8

---

<sup>4</sup> **YI ZHANG**. PHASE EQUILIBRIUM AND MASS TRANSFER IN HYDRATE FORMING CO<sub>2</sub>- WATER SYSTEMS. Trabajo de Grado. Universidad de Pittsburgh. 2007.

- Número de coordinación de cavidades pequeñas ( $Z_1$ ): 20
- Número de coordinación de cavidades grandes ( $Z_2$ ): 28
- Distancia media al centro de las cavidades pequeñas ( $a_1$ ): 3.91 Å
- Distancia media al centro de las cavidades grandes ( $a_2$ ): 4.73 Å.

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. Por ejemplo la cavidad  $5^{12}$  es un poliedro con doce caras cuyos cinco bordes producen una forma pentagonal. Las cavidades pequeñas de la estructura II se distorsionan en un pentágono dodecaedro (la distancia entre los átomos de oxígeno al centro de los poliedros varía entre 3.77 Å a 3.95 Å); su diámetro medio libre es de alrededor 5 Å. Como las cavidades de dicha estructura son casi esféricas, los átomos de oxígeno se sitúan en los vértices del hexadecaedro. La variación en el tamaño de la cavidad de la molécula huésped, es una guía para determinar la estructura del cristal, aunque dicho tamaño es común para un gran rango de tamaños moleculares. La tabla 1 muestra algunos tamaños de moléculas huésped comunes para la estructura II.

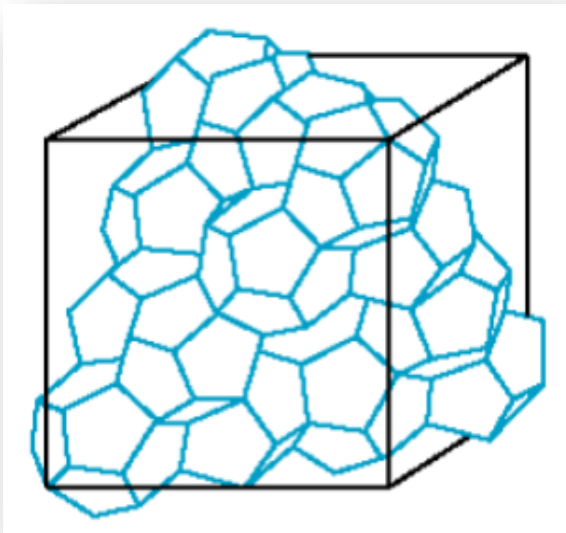
**Tabla 1.** Relación de radios moleculares y radios de cavidades para algunas moléculas. El radio molecular se obtiene de von Stakelberg. (Sloan, 2003).

Molécula	Radio del huésped $r$ (Å)	Relación ( $r/R$ ) para la estructura II	
		$5^{12}$	$5^{12}6^4$
$N_2$	2.05	0.817	0.616
$CH_4$	2.18	0.868	0.652
$H_2S$	2.29	0.912	0.687
$CO_2$	2.56	1.02	0.769
$C_2H_6$	2.75	1.10	0.826
$C_3H_6$	3.14	1.25	0.943
$i-C_4H_{10}$	3.25	1.29	0.976
$n-C_4H_{10}$	3.55	1.41	1.07

Fuente: **YI ZHANG**. PHASE EQUILIBRIUM AND MASS TRANSFER IN HYDRATE FORMING CO<sub>2</sub>- WATER SYSTEMS. Trabajo de Grado. Universidad de Pittsburgh. 2007

El tipo de estructura formada está determinada por la naturaleza química, forma y tamaño molecular de las especies huésped y la manera en que están unidas las cavidades chicas en el hidrato. En general, ocupaciones típicas de las cavidades grandes dan mayores al 95%, mientras la ocupación de las cavidades chicas es del orden del 50%. Los números de coordinación  $Z_i$ , 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 estructuras son conocidos debido a que la localización de las moléculas de agua que forman las cavidades está determinada a través de estudios cristalográficos. Para la estructura I y II están determinados los radios de las cavidades, 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. En la **figura 5**, se ilustra un esquema de la estructura II.

**Figura 5.** Estructura de hidrato tipo II.

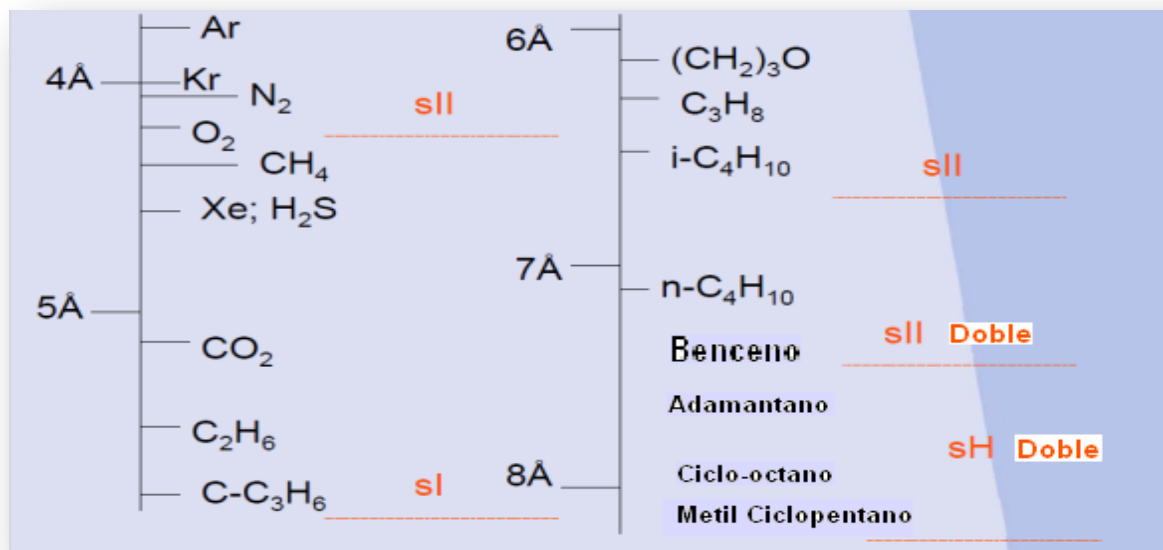


*Fuente:* Thomas, Charles P. Methane Hydrates: A major Energy Source for the Future or Wishful thinking?SPE 101456-DL-P. 2002. P 10.

### 1.5.1. Formadores de la estructura tipo II

Los formadores más comunes de la estructura tipo II son el nitrógeno, el propano y el isobutano. Cabe resaltar que el nitrógeno ocupa las cavidades pequeñas. Por otro lado, el propano y el isobutano solo ocupan las cavidades grandes. En la figura 6 se presenta un esquema de los formadores de los hidratos para cada estructura.

**Figura 6.** Formadores de hidratos para cada estructura.



*Fuente:* Tohidi, Bahman. Gas Hydrates: Friend or Foe? SPE 108809-DLP. Centre for gas Hydrate Research. Institute of Petroleum Engineering.

## CAPÍTULO 2

### 2. TERMODINÁMICA DE LOS HIDRATOS TIPO II

Las condiciones favorables para la formación de hidratos se presentan a presiones medias (generalmente mayores a 2942 kPa) y temperaturas bajas (generalmente menores a 20° C). Las condiciones de presión y temperatura necesarias son determinadas por la concentración de la mezcla.

La velocidad con que se forman estas estructuras está dada por las condiciones de temperatura, presión y composición de equilibrio, así como por el tamaño y volumen de la partícula<sup>5</sup>.

Un buen modelo de cálculo para predecir el equilibrio de fases en hidratos, se obtiene al ajustar la teoría de van der Waals y Platteeuw, debido a las diversas interacciones que tienen los gases huésped, dentro de las cavidades de las redes de hidratos. La teoría de van der Waals y Platteeuw predice la disociación de los hidratos, con base en el modelo termodinámico de Langmuir para la adsorción.

#### 2.1. DEDUCCIÓN DEL MODELO GENERAL DE EQUILIBRIO DE FASES PARA SISTEMAS DE HIDRATOS DE GAS

El criterio utilizado para predecir el estado de equilibrio en el cual se da la formación de hidratos, consiste en considerar la fugacidad del componente *i* igual en todas las fases en las que coexiste simultáneamente:

$$\widehat{f}_i^H = \widehat{f}_i^L = \widehat{f}_i^V (= \widehat{f}_i^I) \quad (ec. 2.1)$$

Donde:

H: fase de hidrato

L: fase agua líquida

---

<sup>5</sup> CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 20



V: fase vapor.

I: fase hielo.

El potencial químico del agua en la fase hidrato se determina a partir de la teoría de van Der Waals y Platteeuw.

$$\Delta\mu_w^{MT-H} = \mu_w^{MT} - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln \left( 1 - \sum_i \theta_{mj} \right) \quad (ec. 2.2)$$

Donde:

$\mu_w^H$  = Potencial químico del agua suponiendo las cavidades del hidrato llenas.

$\mu_w^{MT}$  = Potencial químico del agua suponiendo las cavidades del hidrato vacías.

$w$  = Agua.

$T$  = temperatura supuesta inicialmente, es la temperatura absoluta a la cual se forma el hidrato.

$R$  : Constante universal de los gases

$v_m$  = Número de las cavidades de tipo  $m$  por molécula en la fase hidrato.

$\theta_{mj}$  = Fracción de cavidades tipo  $m$  ocupadas por moléculas del componente  $j$

La fracción de cavidades tipo  $m$  se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j^v}{1 + \sum_{j=1}^n C_{mj} f_j^v} \quad (ec. 2.3)$$

Donde:

$C_{mj}$  : Constante de Langmuir para el componente  $j$  en la cavidad tipo  $m$ .

$f_j^v$  : 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.

### 2.1.1 Constante de Langmuir.<sup>6</sup>

Las constantes de Langmuir  $C_{mj}$  para una especie huésped  $j$  en una cavidad del tipo  $m$  son determinadas integrando la función potencial que describe las interacciones huésped-agua sobre el volumen de la cavidad  $m$ . Las cavidades son consideradas esféricamente simétricas lo cual permite suponer a la función potencial independiente de las coordenadas angulares.

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i - a_j} \exp\left(\frac{-w_{mj}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{ec. 2.4})$$

Donde:

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

$w_{mj}$  : Potencial esféricamente simétrico

$C_{mj}$  : Constante de Langmuir

$k$  : Constante de Boltzmann

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

$R_i$ : Radio de la jaula o cavidad.

El valor exacto de  $R_i$  raras veces importa porque las temperaturas son típicamente tan bajas que la parte de gran energía de la jaula  $\rightarrow R_i$  hace una contribución significativa a la integral. Sin embargo es muy útil para los estudios teóricos de las fuerzas intermoleculares sobre la base de mediciones de la constante de Langmuir.

---

<sup>6</sup> CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 36

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 de Kihara.

Entre la molécula huésped y cada una de las moléculas de agua distribuidas sobre la superficie de la cavidad esférica  $i$ , se calcula el potencial esféricamente simétrico de la siguiente manera:

$$w_{ji}(r) = 2z_i \varepsilon_j \left( \frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{11} r} \left( \delta_{ji}^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left( \delta_{ji}^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ji}^5 \right) \right) \quad (ec. 2.5)$$

Donde:

$$\delta_{ji}^N = \frac{1}{N} \left( \left( 1 - \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} \right) \quad (ec. 2.6)$$

$R_i$ : Radio de la cavidad

$r$  : Distancia de la molécula huésped medida desde el núcleo de la cavidad

$\varepsilon_j$  : Profundidad del pozo intermolecular

$\sigma$  : Distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero

$a$  : Radio del núcleo esférico.

$z_i$  : Número de coordinación

$\delta_i^4, \delta_i^5, \delta_i^{10}$  y  $\delta_i^{11}$ : Parámetro de solubilidad de las fases.

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

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.

## 2.2. POTENCIAL DE KIHARA <sup>7</sup>

Kihara propuso un potencial que se puede aplicar a moléculas no esféricas. El modelo sustituye a la molécula de un cuerpo rodeado de un campo de fuerzas. La expresión analítica es igual al 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,  $\Gamma$ , para un par de moléculas con núcleos esféricos está dado por:

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{Para } r < 2a \\ 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma-2a}{2-2a} \right)^6 \right) & \text{Para } r \geq 2a \end{cases} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Donde:

a: Radio del núcleo molecular esférico

$\epsilon$ : Profundidad del pozo energético intermolecular

$\sigma$ : Diámetro de colisión

$r$  : Distancia de la molécula huésped medida desde el núcleo de la cavidad

<sup>7</sup> POWELL, H. The structure of molecular compounds. Part IV: Clathrate compounds. J. Chem.Soc. (1948), 61 73.

**Tabla 2.** Parámetros de Kihara

Gas	$\sigma, pm$	$\epsilon/k$	$a, pm$	$\omega$
Metano	350,1	197,39	26	0,000
etano	403,6	393,20	57,4	0,105
Argón	328,8	156,08	21,7	0,000
Nitrógeno	344,4	158,97	34,1	0,040
Oxígeno	327,2	165,52	27,2	0,021
Dióxido de carbono	340,7	506,25	67,7	0,225
Ácido sulfhídrico	347,6	478,94	49,2	0,100
Eteno	381,9	354,33	53,4	0,097
Xenón	364,8	314,51	25,2	0,000
Propano	439,9	539,99	74,5	0,152
Isobutano	483,8	662,09	85,9	0,176
N-butano	467,4	674,91	89,1	0,193
Ciclopropano	419,1	602,40	65,3	0,128

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

$$f_w^\beta = f_w^{L_o} \exp \left[ \frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_o}}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 2. 8})$$

Donde, para calcular  $f_w^\beta$ , se considera como referencia a  $f_w^{L_o}$  ::

$f_w^{L_o}$  : 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

La cantidad  $\Delta\mu_w^{\beta-L_o}$  es la diferencia del 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. Fue calculado primero por Marshall *et al* [3], usando la termodinámica clásica y posteriormente simplificado por Holder *et al.* [4], resultando la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_0}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L_0}}{RT} dP \quad (\text{ec. 2.9})$$

$\Delta\mu_w^{\beta-L_0}$ : 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  $((T_0, P_0))$ .

$\Delta h_w^{\beta-L_0}$  y  $\Delta v_w^{\beta-L_0}$ : Diferencias de entalpía y volúmenes molares respectivamente entre el hidrato hipotético y la fase de agua líquida pura.

$T_0$ : Temperatura de referencia, 273,15 K.

$P_0$ : Presión de referencia, (0 atm).

La diferencia en la entalpía molar en función de la temperatura se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta h_w^{\beta-L_0} = \Delta h_w^0 + \Delta h_w^f + \int_{T_0}^T \Delta C_{p_w}^{\beta-L_0} dT \quad (\text{ec. 2.10})$$

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

$\Delta h_w^f$ : Diferencia en la entalpía molar entre el hielo y el 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

Donde la diferencia en la capacidad calorífica está dada por:

$$\Delta C_w^{\beta-L_0} = \Delta C_w^0 + \Delta C_w^f + \int_{T_0}^T \Delta C_{p_w}^{\beta-L_0} dT \quad (\text{Ec. 2.11})$$

$T_0$ : Temperatura de referencia

Para el sistema binario agua - gas, el coeficiente de actividad de agua,  $\gamma_w$ , se puede suponer que es igual a la unidad, debido a que la

solubilidad del gas es generalmente pequeña. La concentración de agua ( $x_w$ ) se puede estimar ignorando la solubilidad del gas ( $x_{gas}$ ), en solución acuosa,  $x_w = 1 - x_{gas}$

Las propiedades termodinámicas de referencia  $\Delta\mu_w^0$ ,  $\Delta v_w^{\beta-L_0}$ ,  $\Delta h_w^0$ ,  $\Delta C_{p_w}^0$  y  $b$  son determinados experimentalmente. La fugacidad y solubilidad de los componentes del gas pueden calcularse a partir de la ecuación de estado.

$\Delta V_W^{\beta-L^0}$  Permanece prácticamente constante de acuerdo con los estudios cristalográficos de Von Stackelberg. En la tabla 3, se muestran los parámetros de referencia que se usaron en este trabajo tomando los valores expuestos por Parrish y Prausnitz.

Los parámetros son supuestos independientes de la molécula huésped y no considera distorsiones del enrejado de las moléculas de agua.

En las tablas 4 y 5 se muestran los parámetros de referencia presentados por varios investigadores para las diferentes estructuras de los hidratos.

**Tabla 3.** Potenciales químicos y entalpías molares para el hidrato de referencia

Autores	$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)			$\Delta h_w^0$ (J/mol)		
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>H</i>
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 4.** Volúmenes molares para el hidrato de referencia

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

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

**Tabla 5.** Capacidades caloríficas para el hidrato de referencia

<b>Autor</b>	$\Delta C_{p_w}^0$ (J/mol - K)			$b$ (J/mol - K <sup>2</sup> )		
	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>H</b>
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. 27. Citado en Noviembre de 2010



## 2.3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS FASES

Muchas aplicaciones de Ingeniería de Petróleos, en especial en ingeniería de yacimiento composicional, tienen que ver con el comportamiento de fases de mezclas de hidrocarburos, las cuales a ciertas condiciones de presión y temperatura coexisten en estado sólido-líquido-vapor-hidrato. Para determinar las propiedades de estas fases, en este caso principalmente las de los hidratos tipo II, se asume un equilibrio termodinámico el cual consiste en una transferencia neta de energía y material igual a cero entre las fases presentes en el sistema de hidrocarburos<sup>8</sup>.

Teniendo en cuenta que en el equilibrio trifásico, la fugacidad del componente  $i$  en la fase hidrato,  $f_i^H$ , debe ser igual a sus fugacidades en las fases líquido y gas, se tiene:

$$f_j^{Lw} = f_j^V \quad j = 1, \dots, N_{nh} \quad (\text{ec. 2. 12})$$

$$f_j^{Lw} = f_j^H = f_j^V \quad j = 1, \dots, N_h \quad (\text{ec. 2, 13})$$

Donde  $N_h$  es el número de especies huésped incluyendo el agua, y  $N_{nh}$  es el número de especies no huésped.

### 2.3.1 Determinación del equilibrio líquido vapor

El criterio establecido para evaluar condiciones en el equilibrio se basa en el concepto de fugacidad. Se entiende como fugacidad la tendencia de una sustancia a escaparse de la fase en que se encuentra atravesando la frontera o interfase.

Por otra parte, en el equilibrio las fugacidades de las fases en contacto se igualan y se establece un movimiento molecular en la interfase. Se dice entonces que se establece un equilibrio dinámico, ya que a nivel molecular (nivel micro/nano) existe un gran movimiento de partículas viajando de una fase a otra en ambos sentidos. Sin embargo, a nivel del entorno el efecto neto es que las cantidades de sustancia en fase permanecen constantes. La figura 7 ilustra el concepto.

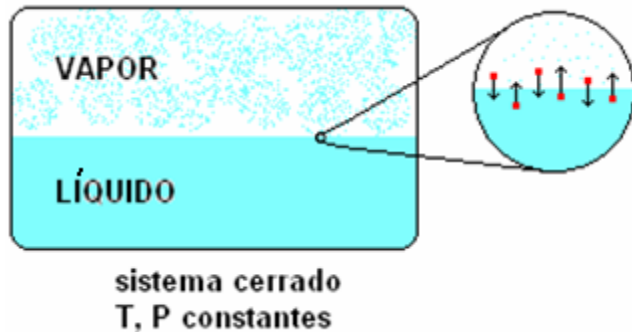
---

<sup>8</sup> CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 32

Analizando las fugacidades de las fases en el equilibrio se tiene:

$$f_j^{Lw} = f_j^V \quad (\text{ec. 2.14})$$

**Figura. 7.** Equilibrio de fases: vista macro y micro.



Fuente: **CASTILLO BORJA**, Florianne. *Op cit. p. 31*

### 2.3.1.1 Fugacidad

En vista de que el potencial químico es una función de la presión y la temperatura, pero es una propiedad prácticamente imposible de medir con algún tipo de aparato o equipo, se definió una propiedad llamada fugacidad *que mide la cantidad de energía en unidades de presión, necesaria para que una sustancia pase por difusión a la otra fase.*

La definición matemática más acertada es:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f_i}{x_i P} \right) = 1 \quad (\text{ec. 2.15})$$

De esa forma, cuando la sustancia tiene un comportamiento ideal se cumplen las leyes de Dalton y Raoult . Se definió entonces otra propiedad de relación que mide la distancia al comportamiento ideal:

$$\left( \frac{f_i}{x_i P} \right) = \phi \quad (\text{ec. 2.16})$$

Es claro entonces que ahora si se podría cuantificar el potencial químico de una sustancia a cualquier condición P y T, utilizando una expresión matemática en términos de la fugacidad.

$$d\mu_i = (RTd\ln(f_i))_{T,n} \quad (ec. 2.17)$$

Si a la ecuación anterior se le resta el término  $RT d\ln(x_iP)$  se tiene:

$$d\mu_i - RT d\ln(x_iP) = (RTd\ln(f_i))_{T,n} - RTd\ln(x_iP) \quad (ec. 2.18)$$

De esta forma queda definida la fugacidad y por ende el potencial químico en términos de propiedades volumétricas que pueden ser descritas por una ecuación de estado que prediga el comportamiento volumétrico de las fases.

### 2.3.1.2. Fugacidad de la fase vapor

$$f_j^V = y_j\phi_j^V P \quad (ec. 2.19)$$

Donde:

$P$ : Presión total del sistema,

$y_j$ : Fracción molar

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

### 2.3.1.3. Fase hidrato (H) <sup>9</sup>

La teoría van der Waals y Platteeuw combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y es útil para describir la fugacidad del agua en la fase hidrato  $f_w^\beta$ . También utiliza como estado de referencia una condición hipotética en la cual se

---

<sup>9</sup>CASTILLO BORJA, Florianne. Op cit. p. 31

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:

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{R_g T}\right) \quad (\text{Ec. 2.20})$$

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

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_{i=1}^2 v_i \ln\left(1 - \sum_{j=1}^{nh} \theta_{ji}\right) \quad (\text{Ec. 2.20a})$$

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 unidad cristalina o celda de hidrato. El valor de las constantes  $v_i$  se puede obtener a partir de los datos mostrados en el enunciado 1.5. El parámetro  $\theta_{ji}$  es la fracción de ocupación de cavidades del tipo  $i$  con moléculas huésped del tipo  $j$  y es calculada tal como se presenta en la ecuación 2.

#### 2.3.1.4. Fase líquida acuosa ( $L_w$ ).

Modelar una fase líquida que contiene solutos disueltos en agua con muy poca solubilidad y a unas condiciones de presión y 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<sup>10</sup>.

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:

$$f_j^{L_w} = x_j \phi_j^{L_w} P \quad (\text{ec. 2.21})$$

<sup>10</sup> KRICHEVSKY, I., Y KASARNOVSKY, J. Am. Chem. Soc, 57 (1935), 2168.

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

## 2.4. CÁLCULOS DE LAS FUGACIDADES CON BASE EN ECUACIONES DE ESTADO.<sup>11</sup>

En este trabajo se utiliza la ecuación de estado cúbica generalizada de Peng-Robinson, (PR), la cual se utiliza para modelar la fase líquido acuoso-vapor, y guardan precisión con los cálculos de la fase hidrato.

### 2.4.1. Ecuación de estado de Peng-Robinson modificada<sup>12</sup>

La ecuación cúbica genérica propuesta, combina simplicidad y exactitud; ésta tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (ec. 2.22)$$

Donde  $\alpha$  es un factor adimensional que es igual a 1 cuando  $T=T_C$ . A temperaturas diferentes a la crítica, el parámetro  $\alpha$  se expresa como:

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (ec. 2.23)$$

Donde:

$T_r$ = temperatura reducida.

Peng y Robinson aplicaron un procedimiento similar al usado por Soave para la determinación de m, usando esta vez una armonización o ajuste de la presión de vapor en el intervalo de temperatura desde el punto de burbuja normal hasta el punto crítico, obteniendo la siguiente expresión:

$$m = 0,37464 + 1.5422\omega - 0,2699\omega^2 \quad (ec. 2.24)$$

<sup>11</sup> BARBOSA POVOLERI, Fernanda. Op. Cit., p. 37

<sup>12</sup> PENG.D., Y ROBINSON . D. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem.15(1976) p. 59-64.

Donde  $\omega$  es el factor acéntrico de la sustancia.

En la determinación de los valores de las constantes a y b para una sustancia pura, van der Waals observó que la isoterma crítica en el punto crítico tiene pendiente horizontal y un punto de inflexión. Esta observación se puede expresar matemáticamente como:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_{T_c} = 0, \left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right]_{T_c} = 0 \quad (ec. 2.25)$$

a y b se, se obtienen según las siguientes expresiones:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (ec. 2.26)$$

$$b_m = \sum b * x_i \quad (ec. 2.27)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (ec. 2.28)$$

La ecuación 2.22 puede ser escrita como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (ec. 2.29)$$

Donde:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (ec. 2.30)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (ec. 2.31)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (ec. 2.32)$$

De manera análoga a las ecuaciones de estado cúbicas, se pueden obtener una o tres raíces dependiendo del número de fases en el sistema. En la región de dos fases, la mayor raíz positiva corresponde al factor de compresibilidad del vapor mientras que la menor raíz positiva corresponde a la fase líquida.

El coeficiente de fugacidad del líquido del componente  $i$  en una mezcla de hidrocarburos es calculado a partir de la ecuación:

$$\ln(\phi_i^L) = \left[ \frac{b_i(Z^L - 1)}{b_m} \right] - \ln(Z^L - B) - \left( \frac{A}{2.82843B} \right) \left[ \frac{2\Psi_i}{\Psi} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left[ \frac{Z^L + 2.414B}{Z^L - 0.414B} \right] \quad (ec. 2.33)$$

Siendo,

$$\Psi_i = \sum_j \left( x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \right) \quad (ec. 2.34)$$

$$\Psi = \sum_i \sum_j \left( x_j x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \right) \quad (ec. 2.35)$$

Los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $a$ ,  $b_m$ ,  $b$ , son definidos previamente para la ecuación de Peng-Robinson, la ecuación 2.33, puede ser usada para determinar los coeficientes de fugacidad de cualquier componente en fase vapor empleando los términos dependientes de la composición  $Z^V$ .

Peng y Robinson (1978) presentaron una modificación a la ecuación 2.23 sustituyéndola por una ecuación cúbica en el término  $\omega$ :

$$m = 0,379642 + 1.4850\omega - 0,164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \quad (ec. 2.36)$$

Como la ecuación de estado cúbica tiene tres raíces, para garantizar que sean escogidas la menor y mayor raíces reales positivas, evitando por consiguiente

soluciones triviales, se utiliza el método desarrollado por Cardan<sup>13</sup> para solucionar ecuaciones cúbicas.

La forma general de la ecuación cúbica es:

$$AZ^3 + BZ^2 + CZ + D = 0 \quad (\text{ec. 2.37})$$

Donde para la ecuación de Peng-Robinson:

$$A = 1$$

$$B = -(1 - B) \quad (\text{ec. 2.38})$$

$$C = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$D = -(AB - B^2 - B^3)$$

---

<sup>13</sup> D. H. Smith, J. W. Wilder, and K. Seshadri, "Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions," *AIChE J.*, vol. 48, no. 2, pp393–400, 2002.



## CAPÍTULO 3

### 3. DESCRIPCIÓN DEL ALGORITMO

El algoritmo propuesto permite calcular la presión de formación incipiente de hidratos de gas tipo II, calculando las condiciones de equilibrio líquido-vapor-hidrato para mezclas de gases (etano, propano, n-butano, dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno) con agua, a una temperatura determinada y una presión supuesta. Para que dicho algoritmo sea válido y se pueda utilizar con éxito debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Existencia de equilibrio entre las fases líquida-vapor-hidrato.
- Constante de equilibrio líquido-vapor para cada componente dentro del sistema.
- Composición de las fases líquida y vapor.

Las condiciones anteriores son determinadas usando la ecuaciones de estado de Peng Robinson para calcular la fugacidad del respectivo componente en la fase líquida y fase vapor.

El algoritmo fue desarrollado en el software matemático de computador MATLAB, el cual, por ser un lenguaje sencillo de programar y fácil de manejar, genera ejecutables pequeños y es relativamente rápido en tiempo de ejecución.

El algoritmo está compuesto por dos principales cálculos:

1. Cálculos “flash” del equilibrio líquido-vapor, este incluye los siguientes pasos:

- I. Definir condiciones de presión, temperatura y composición de la mezcla.
- II. Calcular un  $K_i$  inicial a la temperatura y presión definida, usando la correlación de Wilson:

$$K_i = \frac{P_{c_i}}{P} \text{EXP} \left[ 5.37 (1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right] \text{ (ec. 3.1)}$$

Donde,

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

P: Presión del sistema en Psi.

$T_{c_i}$ : Temperatura crítica del componente, R

T: Temperatura del sistema, R.

$\omega_i$  : Factor acéntrico de la sustancia

- III. Calcular el número de moles en la fase vapor, resolviendo la ecuación de Rachford-Rice (ec. 3.2), esta ecuación puede resolverse por el método de Newton-Raphson.

$$f(n_v) = \sum \frac{z_i(K_i - 1)}{n_v(K_i - 1) + 1} = 0 \text{ (ec 3.2)}$$

$$\sum_j x_j = \sum_j \frac{z_j}{1 + \bar{n}_g(K_j - 1)} \text{ (Ec. 3.3)}$$

$$\sum_j y_j = \sum_j \frac{z_j}{1 + \bar{n}_L \left( \frac{1}{K_j} - 1 \right)} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

- IV.** Se calculan los  $x_i$  y  $y_i$  de las ecuaciones 3.3 y 3.4 respectivamente, con el fin de determinar los parámetros de la ecuación de estado cúbica (SKR,PR) y así obtener los factores de compresibilidad de las fases vapor y líquido, a partir de las raíces positivas mayor y menor respectivamente.
- V.** Calcular los coeficientes de fugacidad del líquido y del gas con la ec 3.5.

$$\ln \phi_j = -\ln(z - B) + (z - 1)B_j - \frac{A}{2^{1.5}B} (A'_j - B'_j) \ln \left[ \frac{z + (2^{1/2} + 1)B}{z - (2^{1/2} + 1)B} \right] \quad (\text{Ec. 3.5})$$

- VI.** Calcular la constante de equilibrio  $K_i$  para cada componente y la función error a partir de los coeficientes de fugacidad hallados.

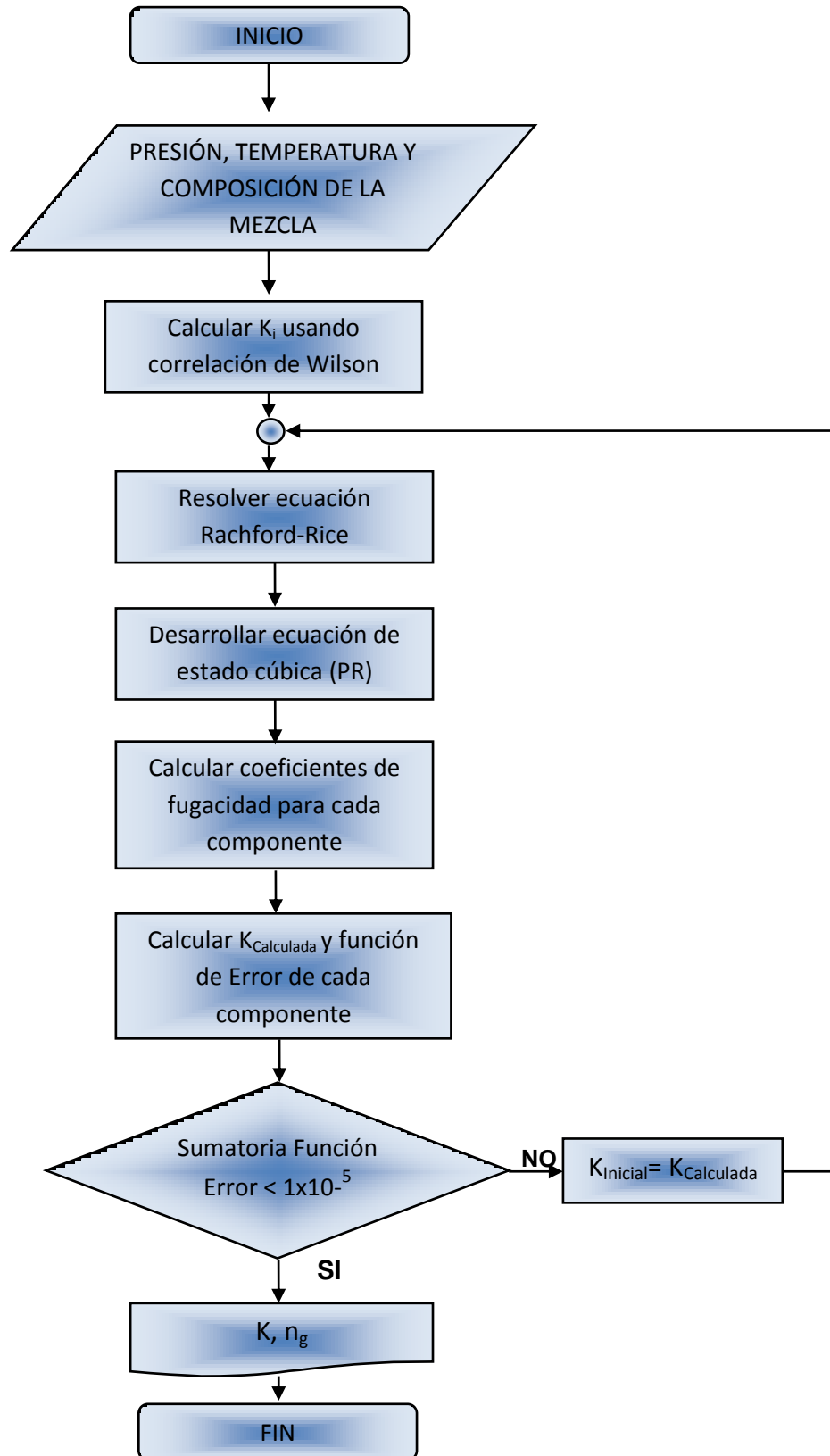
$$K_j = \frac{\phi_j^{liq}}{\phi_j^{gas}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$\varepsilon_j = \frac{(K_j^T - K_j^C)^2}{K_j^T K_j^C} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

- VII.** Si la suma de los errores es menor que la tolerancia  $1 \times 10^{-5}$ , entonces seleccionar los valores de  $K$  asumidos como los correctos, de lo contrario los  $K_{niciales} = K_{calculados}$ , y se repiten los cálculos flash hasta que se dé la convergencia.

En la figura 8 se presenta el desarrollo del algoritmo para hacer los cálculos “flash”.

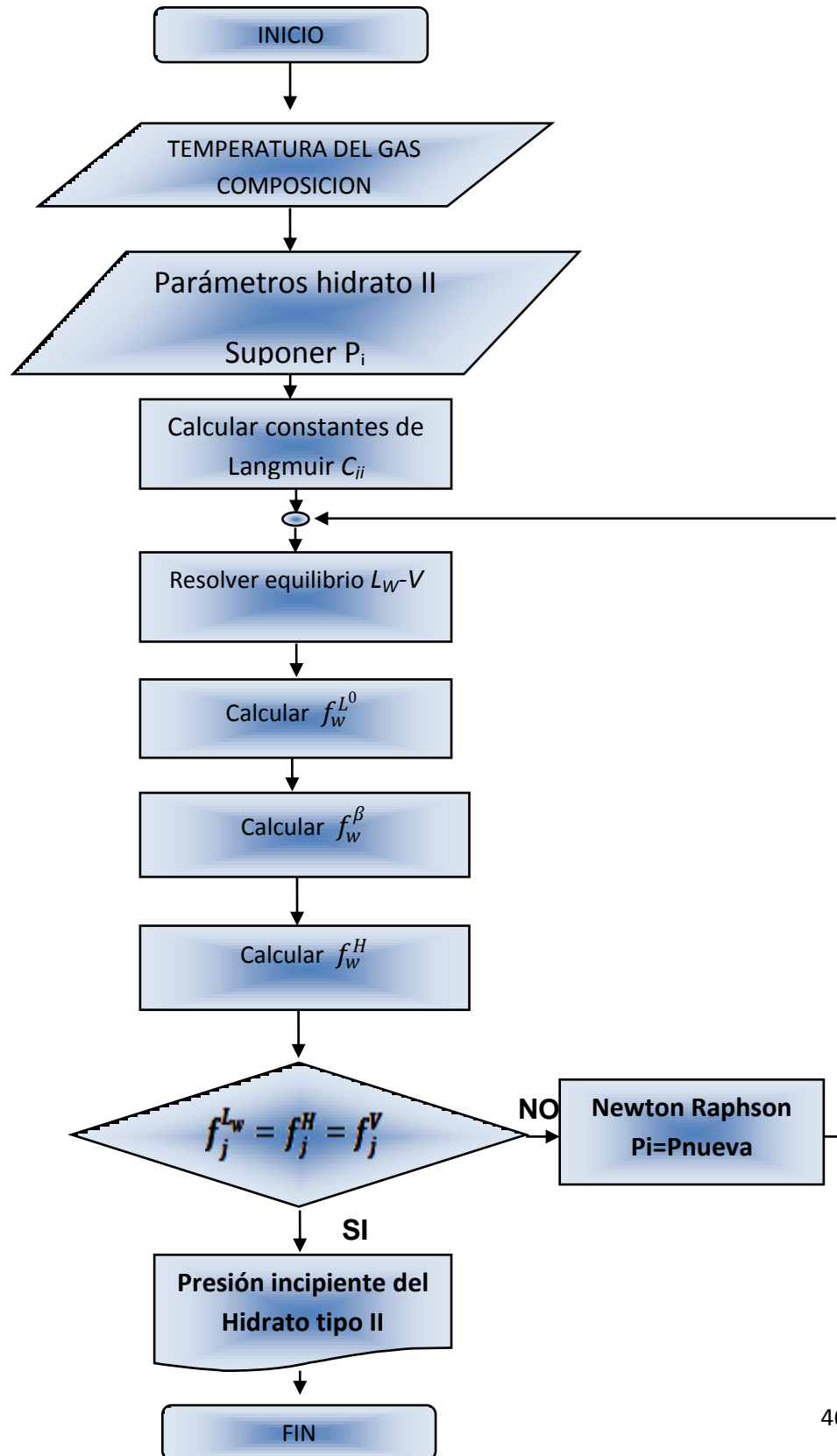
**Figura 8.** Diagrama de flujo para realizar cálculos “flash” del equilibrio líquido- vapor.



2. El algoritmo para la predicción de la presión de formación incipiente en hidratos tipo II es el siguiente:
- I.** Definir la temperatura de formación incipiente  $T$  y la composición  $z_j$  para cada uno de los componentes  $j$  de la mezcla.
  - II.** Especificar los parámetros del hidrato tipo II, y suponer una presión de formación incipiente inicial  $P$ .
  - III.** Calcular las constantes de Langmuir  $C_{ji}$  para las especies huésped  $j$  en todas las cavidades  $i$  usando la *Ec. 2.4* y los parámetros de la *Tabla 2.1*
  - IV.** Resolver el equilibrio  $L_w - V$  para todos los componentes a las  $T$  y  $P$  usando las *Ec. 2.19* y *2.20* junto con una ecuación de estado, partiendo de los cálculos flash del equilibrio líquido- vapor.
  - V.** Calcular  $\theta_{ji}$  la fracción de ocupación de las cavidades  $i$  del hidrato por cada especie huésped  $j$  usando la *Ec. 2.3*.
  - VI.** Calcular  $\Delta\mu_w^{\beta-H}$  usando la *Ec. 2.20a*.
  - VII.** Calcular  $\Delta\mu_w^{\beta-L^0}$  usando las *Ec. 2.9, 2.10, 2.11* y los parámetros de la *Tabla 2*.
  - VIII.** Usando una ecuación de estado y la *Ec. 2.21* calcular  $f_w^{L^0}$  la fugacidad del agua líquida pura a  $T$  y  $P$ .
  - IX.** Calcular la fugacidad del agua en el hidrato hipotético  $f_w^\beta$  con la *Ec. 2.8*.
  - X.** Calcular la fugacidad del agua en la fase hidrato  $f_w^H$  usando la *Ec. 2.20*.
  - XI.** Si se satisface la *Ec. 2.13* dentro de cierta tolerancia, la presión supuesta en el paso 2 es correcta. En caso contrario, suponer una nueva presión usando el método de Newton-Rhaphson y repetir desde el paso 4 hasta lograr la convergencia.

En la figura 9 se presenta algoritmo para el cálculo de la presión de formación incipiente.

**Figura 9.** Diagrama de flujo para el cálculo de las presiones de formación incipiente de hidratos tipo II.



## CAPÍTULO 4

### 4. VALIDACION DE RESULTADOS

Debido a que en la industria aun no es suficientemente amplio la literatura sobre composiciones y estados del hidrato tipo II, el algoritmo solo pudo ser validado con datos encontrados en una articulo (Holder,G.D. et al 1982), en donde se presentan los datos requeridos para poder convalidar el algoritmo propuesto.

En la tabla 6 se presenta la composición molar calculada de un hidrato de gas tipo II bajo diferentes condiciones de presión y temperatura, el cual está en equilibrio con un gas natural que contiene 97%CH<sub>4</sub>, 2%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Por tanto, para la convalidación del algoritmo, como valores de entrada se requiere la composición final del hidrato tipo II suministrada y la temperatura a la cual está en equilibrio el hidrato tipo II; si el algoritmo está trabajando perfectamente, se espera que luego de ingresados los valores de composición y temperatura, se obtenga un valor de presión de formación incipiente cercano al propuesto en la tabla. Es válido aclarar, que aunque la presión es un dato de salida, para que el algoritmo pueda tener un punto de arranque, éste debe inicializarse con un valor supuesto de presión, el cual debe ingresarse con los demás datos de entrada.

**Tabla 6.** Composición molar calculada para la estructura de hidrato tipo II en equilibrio con un gas natural que contiene 97%CH<sub>4</sub>, 2%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Temperatura (°C)	Presión (Psia)	Composición en el Hidrato II			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O
4.7	324	8.2	0.2	4.1	87.5
10.2	645	9.9	0.2	3.5	86.4
15.8	1,417	11.0	0.2	2.9	85.9
21.3	3,910	12.3	0.2	2.0	85.5
26.9	7,896	12.7	0.2	1.8	85.3

*Fuente:* G.D. Holder, P.F. Angert, V.T. John & S. Yen. A thermodynamic Evaluation of Thermal Recovery of Gas from Hydrates in the Earth. SPE00008929. University of Pttsburg.

Con el fin de tener una mayor certeza de que los datos que arroja el algoritmo al ser programado en el MATLAB son verdaderamente válidos y correctos, se partió por realizar todo el algoritmo para los cálculos “flash” del equilibrio líquido-vapor en una hoja de cálculo de Excel, asegurando que la programación del mismo era la correcta. Entonces, los resultados arrojados para el equilibrio líquido-vapor en donde se tiene la mezcla inicial bajo las condiciones de 4.7 °C se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Resultados obtenidos a través del algoritmo desarrollado para el equilibrio líquido vapor.

	Iteración 1			Iteración 2		
	$K_i$	$\varepsilon_i$	$n_v$	$K_i$	$\varepsilon_i$	$n_v$
<b>CH<sub>4</sub></b>	4.0925109	1.123079		3.7822763	0.006218	
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.8684694	0.11529	<b>0.8525</b>	0.8516801	0.000381	<b>0.8166</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.2800829	0.017497		0.2829897	0.000107	

Tras la realización de varias iteraciones en la hoja de cálculo de Excel, para el primer algoritmo (Cálculos “flash”), los datos finales se reportan en la tabla 8.

**Tabla 8.** Resultados finales para el equilibrio líquido vapor.

Iteración Final	$K_i$	$\varepsilon_i$	$n_v$
<b>CH<sub>4</sub></b>	3.7389932	0.000132	
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.8492536	8.14E-06	<b>0.8081</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.2834003	2.1E-06	

A pesar de que los datos de la constante de equilibrio y número de moles de vapor no son datos finales, éstos se incluyen dentro de este proyecto por su gran importancia en el desarrollo del algoritmo, y como bien se mencionó, para poder corroborar los resultados arrojados por el MATLAB con una fuente segura, para este caso, la hoja de cálculo de Excel.



Con el fin de no realizar demasiados cálculos engorrosos, se partió en el algoritmo eje de este proyecto de grado, suponiendo una presión algo cercana a la presión que ya es conocida gracias al artículo inicialmente mencionado.

En esta primera iteración se obtuvieron los siguientes valores para las fugacidades en cada una de las fases:

**Tabla 9.** Resultados iniciales durante la primera iteración para el cálculo de fugacidades y presión de formación incipiente de Hidratos tipo II.

<b>Iteración Inicial</b>	<b>P<sub>sup</sub>= 17 Atm</b>
$f_j^{LW}$	12.56877
$f_j^H$	10.432176
$f_j^V$	15.547549

La razón por la cual se presentan resultados para la primera iteración, es que antes de que se desarrollara todo el algoritmo en MATLAB, primero se realizó tal modelo de manera manual, con el fin de poder corroborar que las funciones que se estaban programando eran coherentes con lo que se tenía inicialmente en el diseño.

Luego de que el algoritmo se desarrollara en el MATLAB, los resultados se encuentran en la tabla 10.

**Tabla 10.** Resultados finales para la iteración final donde se calculan las fugacidades y la presión de formación incipiente de hidratos tipo II.

<b>Iteración Final</b>	<b>P<sub>final</sub>= 21.9809 Psi</b>
$f_j^{LW}$	12.021
$f_j^H$	12.021
$f_j^V$	12.027

Si se comparan los resultados obtenidos por medio del algoritmo con los valores finales que presenta la literatura, se puede asegurar que los resultados se alejan en un rango de error menor al 0.5%.

Finalmente se obtiene que para un hidrato de gas tipo II compuesto en un 87.5% de agua y el 12.5% restante conformado por gases hidrocarburos, una presión de formación incipiente de 21.9809 psi a una temperatura de 4.6°C. Con el fin de convalidar los resultados obtenidos, se tomó como fuente de apoyo dos gráficos en los cuales se realiza la predicción de la presión de formación de hidratos usando diferentes correlaciones.

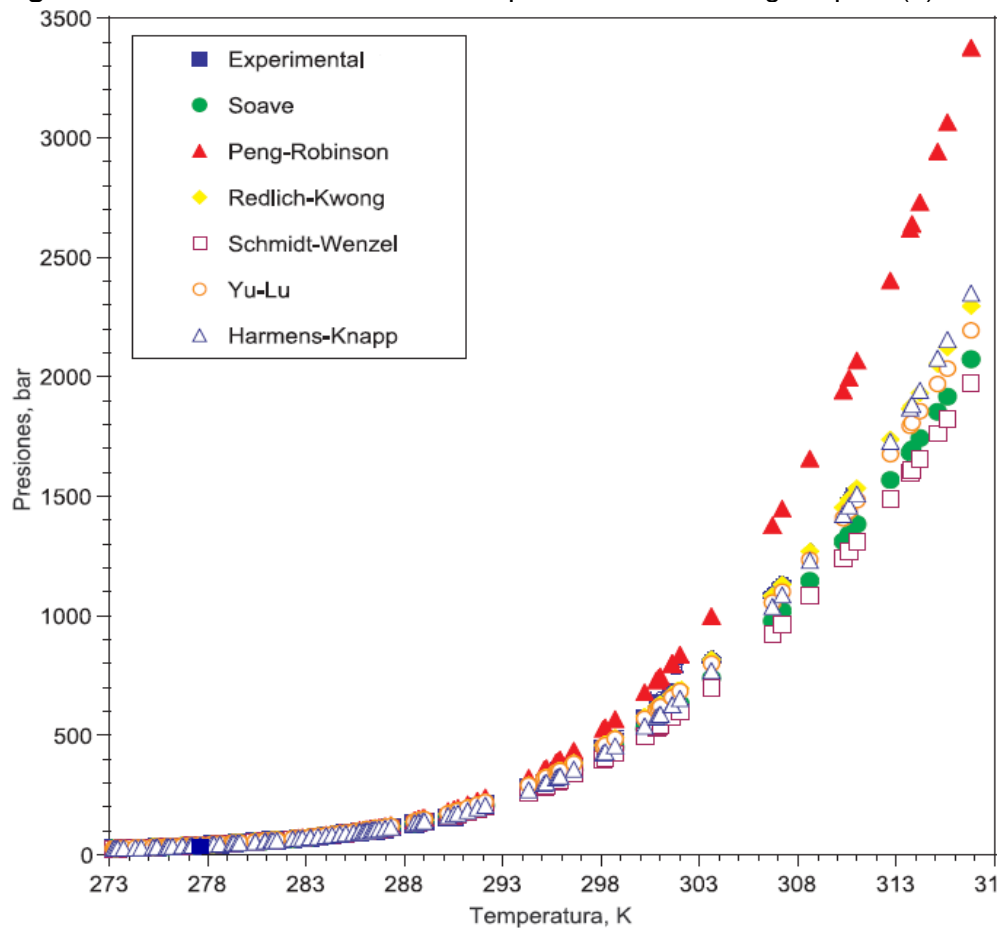
Debido a que los resultados de presión y temperatura de la gráfica se encuentran en Bar y K respectivamente, se realiza la respectiva conversión para que los datos puedan ser correlacionados.

**Tabla 11.** Conversión de datos finales.

Valores	Equivalencia
21.9809 Atm	22.33 bar
4.7 °C	277.7 K

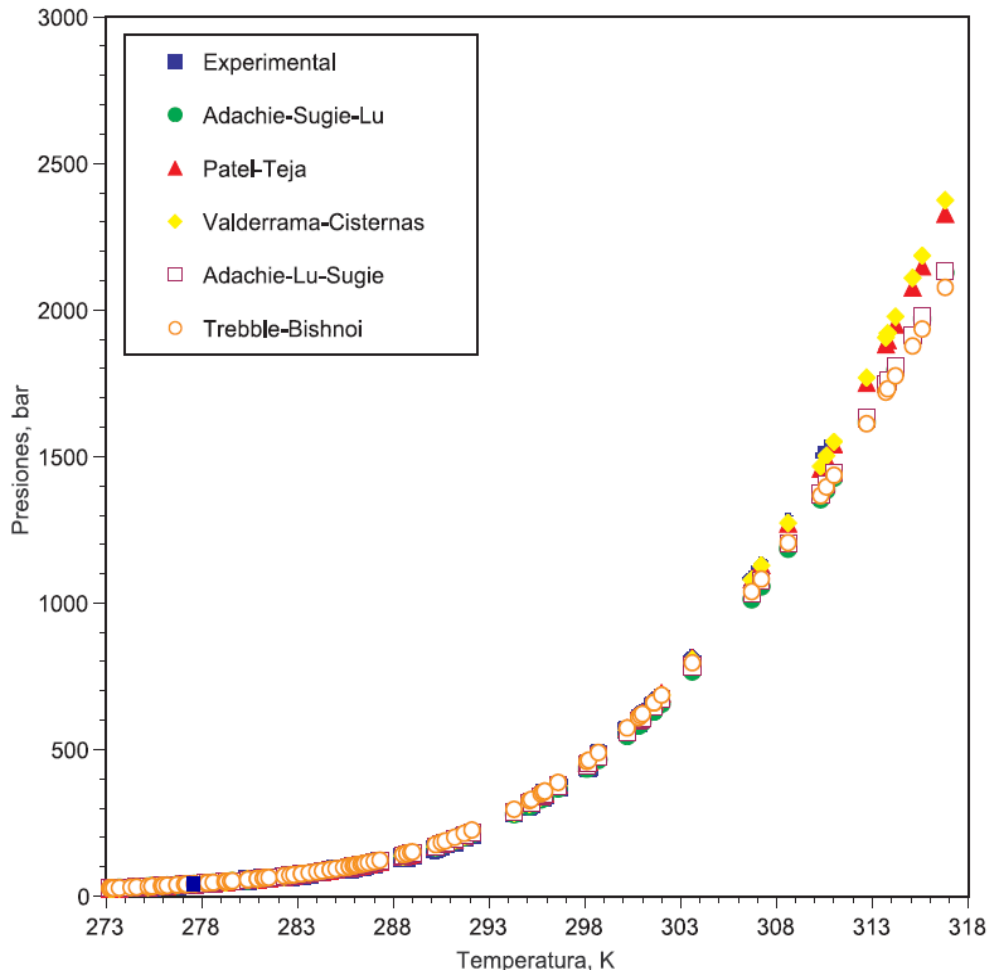
Los datos convertidos en la anterior tabla, son nombrados como experimental en las figuras 10, 11 y 12.

**Figura 10.** Presiones de formación incipientes hidratos de gas tipo II (a).



Fuente: **CASTILLO BORJA, Florianne.** *Op cit. p. 35.*

**Figura 11.** Presiones de formación incipientes de hidratos de gas tipo II (b).



Fuente: **CASTILLO BORJA, Florianne.** *Op cit. p. 42.*

Las figuras 10 y 11 representan una tendencia de presiones de formación incipiente para hidratos tipo II calculadas por diferentes ecuaciones de estado cúbicas. Como bien es claro dentro del gráfico, los valores obtenidos mediante el algoritmo propuesto, se ajustan dentro de la tendencia generada por las diferentes correlaciones realizadas en la fuente citada; es válido aclarar que las gráficas ilustradas corresponden a un hidrato compuesto en un 30% de agua y un 70% de metano, valores composicionales que difieren de la base de datos, pero que finalmente se pueden aprobar como fuente de apoyo.

Si se analiza la figura 10, se corrobora que la ecuación de Peng-Robinson difiere en gran proporción con el resto de las ecuaciones de estado cuando los datos de presión superan un valor de 500 bar, mientras que por otra parte, el resto de las ecuaciones mantienen aproximadamente una misma tendencia.

## CONCLUSIONES

- Se estudio el comportamiento termodinámico de los hidratos de gas tipo II.
- El modelamiento de los hidratos de gas tipo II se realizó siguiendo el modelo matemático planteado por la teoría van der Waals y Platteeuw, la cual combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción.
- El algoritmo desarrollado permite calcular la presión de formación incipiente de hidratos de gas tipo II, cuando las condiciones de presión y temperatura no superan los 500 bar y 200 °F respectivamente, debido a que la ecuación de estado de Peng Robinson pierde exactitud cuando no se cumplen las condiciones anteriores.
- Son muy escasos los datos experimentales disponibles para los hidratos tipo II en la actualidad, debido a que aún la industria no se ha enfocado en el análisis de los mismos; se podría pensar que la razón por la cual no se han desarrollado muchos estudios es debido al gran auge que está teniendo en estos momentos el mundo del petróleo, pero quizás cuando las expectativas comiencen a declinar, se verán estudios y análisis más amplios tanto para la industria como para la academia.
- La validación de los resultados con datos de la literatura no superan un 0.5% de error.
- El algoritmo desarrollado constituye una valiosa herramienta didáctica, que permite modelar el equilibrio liquido-vapor-hidrato y por tanto podrá utilizarse en cursos como Físicoquímica, Comportamiento de Fases e Ingeniería de Gas.

## RECOMENDACIONES

- Evaluar nuevamente el algoritmo cuando se tengan datos de más componentes hidrocarburos con el propósito de conocer si la cantidad de componentes presentes en el gas, afecta la obtención de cálculos de presión de formación incipiente en el hidrato tipo II.
- En nuevos proyectos se podría contemplar la posibilidad de usar modelos diferentes para el cálculo de la fugacidad del agua en la fase hidrato, ésto debido a que los resultados que genera este parámetro son bastante sensibles y obviamente esto afecta el resultado final de la presión de formación incipiente en el hidrato tipo II.
- Debido a que ya hay desarrollados algoritmos para hidratos tipo I y tipo II, se podría evaluar la posibilidad de que estos hidratos se formen durante el transporte de gas en tuberías de producción, conociendo datos correspondientes a su cálculo, claro está, que tal recomendación sería viable mientras se tenga el apoyo de una operadora que transporte gas en sus líneas de flujo.
- Dar continuidad al algoritmo ya descrito desarrollando un software más robusto el cual sea capaz de determinar la presión de formación incipiente de hidratos tanto tipo I como tipo II.

## BIBLIOGRAFÍA

- AHMED, Tarek H. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Gulf Publishing Company, Houston, Texas. United States of America. 2007.
- CASTILLO BORJA, Florianne. Predicción de Formación de Hidratos. Instituto Tecnológico de Celaya. Trabajo de Grado. 2001.
- COLLET, T.S. and KUUSKRAA, V.A. "Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources", En: Oil & Gas Journal 96, vol 19, 90-95. (Mayo 11, 1988).
- ENGLEZOS, P. "Clathrate hydrates". En: Eng. Chem. Res. 32, 1251-1274, 1993.
- GONZÁLEZ, P.E. "Hidratos de gas (primera parte)". En: Ciencia y tecnología, 1-7, 2008.
- HOLDER, G., ZETTS, S. y PRADHAN, N. "Phase behaviour in systems Containing clathrate hydrates". En: Rev. Chem. Eng. 5, 1-70, 1988.
- KANG, Seong-Pil. RYU, Ho-Jung. SEO, Yongwon. Phase behaviour of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> hydrate in porous media, World Academy of Science, Engineering and Technology, 33. 2007.
- METHA A.P., SLOAN, E. Dendy. Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry. Chemical Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, CO. 1996.
- cKOY, V. & SINANOGLU, O. "Theory of dissociation pressures of some gas hydrates". En: J. Chem. Phys 38, 2946-2956.1963.
- McCain, Willian. "The properties of petroleum fluids", 2nd Edition. Tulsa, Oklahoma, 1990.
- PARRISH, W. and PRAUSNITZ, J. "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures." En: Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 11, 26-34.1972.
- PLATTEEUW, J. and VAN DER WAALS, J. "Thermodynamic properties of gas hydrates." En: Rev. Phys 1, 91-96.1958.
- SAITO, S., MARSHALL, D. and KOBAYASHI, R. "Hydrates at high pressures part III: methane- water, argon-water systems and nitrogen-water systems". 96-99. 1965.
- SLOAN, E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition. Ed. Marcel Dekker Inc. 1998.

- VON STACKELBERG. M. y MULLER H. "On the structure of gas hydrates". En: J. Chem. 1319-1320. 1957.
- ZHANG, Yi. Phase Equilibrium and transfer in hydrate forming CO<sub>2</sub>-water systems. Trabajo de grado. University of Pittsburgh. 2007.