

## EVALUACIÓN DE MODELOS EMPÍRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

VIRNA NARDONE<sup>1</sup>, MARÍA MÜLLER<sup>1</sup>, ALEXIS BOUZA<sup>1\*</sup>, YAMILET SÁNCHEZ<sup>2</sup>, JENNY MONTBRUN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Simón Bolívar. Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia. Caracas, Venezuela

<sup>2</sup>Universidad Simón Bolívar. Departamento de Procesos y Sistemas, Caracas, Venezuela  
abouza@usb.ve, ysanchez@usb.ve, montbrun@usb.ve

Recibido: febrero de 2009

Recibido en forma final revisado: mayo de 2009

### RESUMEN

Los hidratos de gas natural son compuestos de inclusión que se forman en presencia de gases de bajo peso molecular y agua, a altas presiones y bajas temperaturas, que pueden bloquear gasoductos y oleoductos, por lo que es determinante conocer y desarrollar modelos capaces de predecir las condiciones bajo las cuales se forman los hidratos a fin de prevenirlos. En este trabajo se aplicaron algunos modelos empíricos para la predicción de las condiciones de formación de hidratos de un conjunto de mezclas de hidrocarburos, que varían desde componentes puros hasta mezclas multicomponente en un amplio rango de presión y temperatura. El modelo de Motiee (1991) resultó ser el método demostrativo que exhibió menores errores porcentuales para toda la gama de mezclas estudiadas. El modelo de Hammerschmidt (1934) arrojó las menores desviaciones para la mayoría de las mezclas evaluadas. Se obtuvo una mayor desviación en la aplicación de los modelos empíricos para sistemas binarios, disminuyendo a medida que el número de componentes en la mezcla aumentaba.

*Palabras clave:* Hidratos, Gas natural, Predicción, Modelo, Empírico.

## COMPARATIVE STUDY OF NATURAL GAS HYDRATE PREDICTIVE EMPIRICAL MODELS

### ABSTRACT

Natural gas hydrates are made up of clusters that are formed in the presence of low molecular weight gases and water at high pressures and low temperature that could block gas and oil pipelines, making it necessary to understand and develop reliable models capable of predicting the conditions under which hydrates are formed in order to prevent them. In this study, some empirical models were applied to predict the conditions of hydrate formation from a set of hydrocarbon mixtures, which varied from raw components to a mixture of multi-components in a wide range of pressure and temperature. Motiee's (1991) demonstrative method resulted the one which showed fewer percentile errors to all the set of mixtures studied. Hammerschmidt's (1934) model showed the lowest deviations for most of the mixtures evaluated. We obtained a greater deviation in the application of empirical models for binary systems, decreasing as the number of components in the mixture increased.

*Keywords:* Hydrate, Natural gas, Prediction, Model, Empirical.

### INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos de bajo peso molecular y otros gases (p.e., CO<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, etc.), al combinarse con agua, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, pueden formar un sólido llamado hidrato de gas. Los hidratos fueron descubiertos por Sir Humphrey Davy en 1810, sin embargo, fue hasta el año 1934 cuando Hammerschmidt reportó que los mismos se pueden formar en tuberías durante los procesos

de producción y transporte del gas natural, obstruyendo el flujo de gas y ocasionando elevadas caídas de presión a lo largo de las mismas (Hammerschmidt, 1934).

Este trabajo inicial motivó posteriores investigaciones sobre la formación de los hidratos, y condujo al desarrollo de los primeros métodos predictivos y técnicas de inhibición de los hidratos de gas natural (Pickering *et al.* 2001). Más de siete décadas después, el fenómeno de taponamiento de

gasoductos a causa de la formación de hidratos sigue representando un problema para la industria del gas natural, ya que pone en riesgo la seguridad en operaciones de producción y puede ocasionar sustanciales pérdidas económicas (Koh *et al.* 2002). Para solucionar los problemas concernientes a los hidratos de gas natural es necesario entender los mecanismos implicados en su desarrollo, así como contar con técnicas confiables capaces de reproducir de manera exacta las condiciones asociadas a su formación.

Es por lo antes expuesto que en este trabajo se planteó como objetivo principal la evaluación de distintos modelos para predecir las condiciones de formación de los hidratos en diferentes mezclas de gases y en amplios rangos de presión y temperatura. Para ello se aplicaron diferentes métodos empíricos basados en correlaciones dependientes de presión, temperatura, gravedad específica y composición de los sistemas estudiados.

## HIDRATOS DE GAS NATURAL

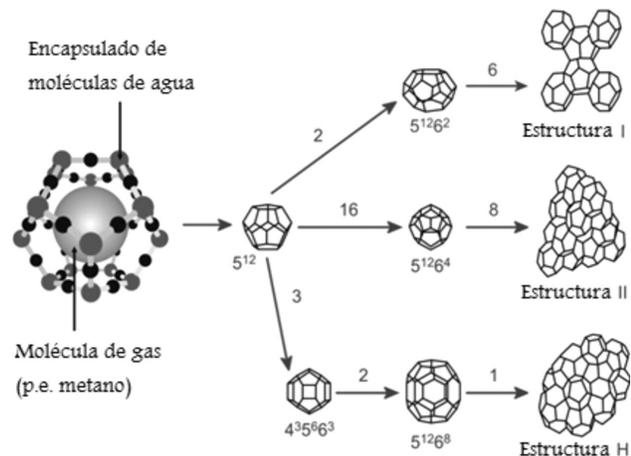
Los hidratos de gas natural representan una clase de compuestos conocidos como compuestos de inclusión o clatratos (Parrish & Prausnitz, 1972). De forma general, los hidratos son sustancias químicas que se forman cuando componentes de bajo peso molecular se encuentran en equilibrio con agua a ciertas condiciones de presión y temperatura. Las moléculas de agua se enlazan a través de puentes de hidrógeno permitiendo la formación de estructuras cristalinas que contienen cavidades capaces de alojar moléculas de gas y estabilizan así la estructura mediante fuerzas de van der Waals (Anderson & Prausnitz, 1986).

Existen gases capaces de formar hidratos, entre ellos se aprecian hidrocarburos ligeros, refrigerantes y hasta gases ácidos (Koh, 2002). Para lograr la formación y estabilidad adecuada del hidrato, son necesarias ciertas condiciones, entre ellas:

- La combinación adecuada de presión y temperatura. La formación de hidratos se favorece a bajas temperaturas, aproximadamente entre 275 y 285 K y a altas presiones, las cuales pueden ir desde 2500 hasta 11000 kPa (Koh, 2002). A medida que la presión aumenta, la temperatura de formación también aumenta.
- La presencia de agua libre, bien sea en estado líquido o vapor y de hidrocarburos livianos u otros gases capaces de formar los hidratos (Pickering *et al.* 2001).
- Altas velocidades de gas, así como también la agitación, ya que permite un incremento del área interfacial entre el gas y el agua (Zhang *et al.* 2004).

La unidad básica de un hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua que contiene una sola molécula de gas flotando en su interior. Existen tres tipos de estructuras de hidratos de gas, entre ellas se distinguen las estructuras I, II y H, las cuales difieren en el tipo y número de cavidades que contienen por unidad de celda (Thompson *et al.* 2006). El tamaño del gas ocupante generalmente determina el tipo de estructura que se forma (Song & Kobayashi, 1989). En la industria del gas, las estructuras I y II son las de mayor importancia, ya que ambas hospedan pequeñas moléculas de gas natural. A pesar de haberse comprobado la existencia de la estructura H, su formación es muy poco común, de hecho, no es utilizada en los estudios de equilibrio y formación de los hidratos de gas natural (Koh, 2002).

Cada una de las estructuras posee dos tipos de cavidades, una pequeña y una grande. Las moléculas de gas que ocupan las cavidades interactúan físicamente con las moléculas de agua que las rodean, lo que permite la estabilización de la estructura (Holder & Hand, 1982). La cavidad pequeña de los hidratos de estructura I es la pentagonal dodecahedral, la cual se denota  $5^{12}$  y contiene 12 anillos de agua pentagonales que comparten vértices y no poseen caras en común. Por su parte, la cavidad grande es una tetracaidecahedral, la cual se denota  $5^{12}6^2$ ; 12 anillos de agua pentagonales y 2 hexagonales (Koh *et al.* 2002); en la misma, los vértices se encuentran arreglados en columnas. Los hidratos de estructura II también poseen dos tipos de cavidades distintas, una cavidad pequeña  $5^{12}$  (igual que la estructura I) y otra cavidad hexacaidecahedral (grande), que se denota  $5^{12}6^4$  y a su vez contiene 12 pentágonos y 4 hexágonos (Koh *et al.* 2002). Se conoce también la estructura H, la cual a pesar de ser menos común, es capaz de hospedar las moléculas de mayor tamaño, ya que su estructura contiene una gran cápsula que se denota  $5^{12}6^8$  (12 pentágonos y 8 hexágonos). En la figura 1 se muestran ilustraciones de los tres tipos de estructuras que pueden formar los hidratos de gas natural.



**Figura 1.** Estructuras de los hidratos (Centre for Gas Hydrate Research, 2001).

## INHIBICIÓN DE HIDRATOS

Las estrategias para inhibir los hidratos generalmente consisten en modificar una o varias de las condiciones necesarias para su formación a fin de desestabilizar el hidrato (Pickering *et al.* 2001), entre ellas se encuentran:

- Control de temperatura. Uno de los métodos más empleados para prevenir la formación de los hidratos consiste en mantener la temperatura del fluido de producción por encima de la temperatura de formación del hidrato; ello se logra con el calentamiento o recubrimiento de tuberías en los procesos de operación o transporte.
- Control de presión. Para evitar el riesgo de la formación de los hidratos se debe mantener la presión de operación del sistema suficientemente baja; sin embargo, este método no resulta adecuado en condiciones normales de operación ya que las presiones que se requieren para el transporte de los fluidos de producción generalmente son bastante elevadas.
- Remoción de agua. Otro de los métodos empleados es la deshidratación o secado del gas, eliminando agua de las corrientes a partir de la reducción del punto de rocío del vapor de agua, en el flujo de gas, por debajo de la temperatura de operación.
- Adición de inhibidores químicos. Otro método adoptado especialmente por las industrias de gas y petróleo para prevenir o controlar la formación de los hidratos consiste en la inyección de inhibidores químicos (Koh *et al.* 2002). El inhibidor, al ser agregado en grandes cantidades, altera las condiciones de formación de los hidratos hacia mayores presiones y menores temperaturas, por lo que se modifica el diagrama de fase del hidrato o su cinética de formación. Existen tres clases principales de inhibidores químicos: inhibidores termodinámicos, inhibidores cinéticos, e inhibidores antiaglomerantes. Estos dos últimos son también llamados inhibidores de dosis baja, pues la dosis necesaria es pequeña comparada con la de inhibidores termodinámicos (Pickering *et al.* 2001):
  - *Inhibidores termodinámicos*. Esta clase de inhibidores es capaz de alterar el potencial químico de la fase acuosa, de forma tal que la curva de equilibrio de disociación se desplace hacia temperaturas aun menores y presiones mayores. Los mismos se añaden en concentraciones relativamente altas, aproximadamente entre 10 y 60% en peso en fase acuosa (Lovell & Pakulski, 2003). Los inhibidores de este tipo más comúnmente usados son: metanol, el cual representa un inhibidor bastante demandado

debido a su efectividad y bajos costos; el monoetilenglicol (MEG), así como también algunas sales inorgánicas que se forman de manera natural en agua de mar (Pickering *et al.* 2001). Los mismos actúan disminuyendo la fugacidad del agua en sus fases coexistentes, lo que hace que el hidrato se forme a temperaturas menores y presiones mayores.

- *Inhibidores cinéticos*. Este tipo de inhibidores no altera la termodinámica de formación del hidrato, por el contrario, modifica la cinética de formación y se basa en la inyección de productos químicos a base de polímeros (Huo *et al.* 2001). Su efecto depende del tiempo de residencia, pues los hidratos se formarán y bloquearán las tuberías únicamente si el tiempo de paso por la tubería es suficientemente largo. A diferencia de los inhibidores termodinámicos, estos se agregan en bajas concentraciones, generalmente menos de 1% en peso en fase acuosa (Pickering *et al.* 2001).
- *Anti-aglomerantes*. Esta clase de productos químicos no previene la formación de los hidratos de gas; sin embargo, buscan evitar la aglomeración de los cristales que podrían bloquear las tuberías. Estos químicos se adhieren al cristal del hidrato y lo estabilizan. Se aplican en dosis bajas, típicamente menor a 1% en peso en la fase acuosa, así como también se requiere de la existencia de una fase condensada (Pickering *et al.* 2001).

## MODELOS EMPÍRICOS PARA LA PREDICCIÓN DE CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

Los modelos empíricos se basan en correlaciones o métodos gráficos sencillos de manejar que permitan obtener estimados iniciales de las condiciones de formación de hidratos. En la literatura consultada para la realización de este trabajo se encontraron diversos métodos empíricos aplicables para gases dulces y gases ácidos, entre ellos, el método de Hammerschmidt (1934), el método de K-valores (Carson & Katz, 1942), el método de McLeod-Campbell (1961), el método de Berge (1986), el método de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), y finalmente, el método de Motiee (1991).

Es importante destacar que para este trabajo se parte de las condiciones de presión y composición así como también de las gravedades específicas (en caso de ser necesario) para verificar la temperatura de formación.

### Modelos empíricos composicionales

Los modelos composicionales dependen directamente de la composición del gas puro o mezcla de gases a tratar. Se dis-

tinguen los dependientes e independientes de la gravedad específica.

### 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):

- *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:

$$T = -96,03 + 25,37 \cdot \ln P - 0,64 \cdot (\ln P)^2 + \left[ \frac{\gamma_g - 0,555}{0,025} \right] \cdot [80,61 \cdot P + 96,03 - 25,37 \cdot \ln P + 0,64 \cdot (\ln P)^2] \quad (1)$$

Para gravedad específica entre 0,580 y 1,000:

$$T = \left[ 80,61 \cdot P - 2,1 \cdot 10^4 - \frac{1,22 \cdot 10^3}{\gamma_g - 0,535} - \left[ 1,23 \cdot 10^4 + \frac{1,71 \cdot 10^3}{\gamma_g - 0,509} \right] \cdot \left[ P + 260,42 + \frac{15,18}{\gamma_g - 0,535} \right]^{-1} \right] \quad (2)$$

- *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.

$$T = 1 / \left[ c_1 + c_2 \cdot \ln P + c_3 \cdot \ln \gamma_g + c_4 \cdot (\ln P)^2 + c_5 \cdot \ln P \cdot \ln \gamma_g + c_6 \cdot [\ln \gamma_g]^2 + c_7 \cdot (\ln P)^3 + c_8 \cdot \ln \gamma_g \cdot (\ln P)^2 + c_9 \cdot [\ln \gamma_g]^2 \cdot \ln P + c_{10} \cdot [\ln \gamma_g]^3 + c_{11} \cdot (\ln P)^4 + c_{12} \cdot \ln \gamma_g \cdot (\ln P)^3 + c_{13} \cdot [\ln \gamma_g]^2 \cdot (\ln P)^2 + c_{14} \cdot [\ln \gamma_g]^3 \cdot \ln P + c_{15} \cdot [\ln \gamma_g]^4 \right] \quad (3)$$

- *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.

$$T = b_1 + b_2 \cdot \log P + b_3 \cdot (\log P)^2 + b_4 \cdot \gamma_g + b_5 \cdot \gamma_g^2 + b_6 \cdot \gamma_g \cdot \log P \quad (4)$$

### 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:

- *Modelo de K-valores* (Carson & Katz, 1942). Este modelo fue uno de los primeros modelos empíricos y que 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:

$$\frac{y_i}{x_{i(s)}} = K_{i(v-s)} \quad (5)$$

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

Para el metano:

$$K_{vs-c_1} = 1,0 - (0,014 + 15,38 / P) \cdot [54,81 - 21,37 \cdot \ln(P) + 2,95 \cdot (\ln P)^2] + (0,014 + 15,38 / P) \cdot T \quad (6)$$

Si  $K_{vs-c_1}$  es mayor a 1, se aplica la siguiente ecuación:

$$K_{vs-c_1} = 1,01 + 9,31 / T - 1614,16 / T^2 + \\ + [625,57 - 3,31 \cdot T + 0,023 \cdot T^2] / P + \\ + [-3,79 \cdot 10^4 + 2,09 \cdot 10^6 / T - \\ - 9,82 \cdot 10^7 / T^2 + 1,54 \cdot 10^9 / T^3] / P^2 \quad (7)$$

Para el etano:

$$K_{vs-c_2} = \exp(-29,91 + 2779,25 / P - \\ - 60251,4 / P^2) \cdot T^{(6,94 - 471,93 / P)} \quad (8)$$

Para el propano:

$$K_{vs-c_3} = -0,094 + 21,76 / P - \\ - 4039,38 / P^2 + 2,44 \cdot 10^5 / P^3 \quad (9)$$

Para el iso-butano, se tienen tres ecuaciones distintas según la presión:

Para  $P \leq 4,1$  MPa:

$$K_{vs-ic_4} = [2,22 \cdot 10^{-6} + 6,99 \cdot 10^{-3} / P + \\ + 0,74 / P^2] \cdot \exp[T \cdot (0,14 + 1,88 / P)] \quad (10)$$

Para  $P \geq 5,5$  MPa:

$$K_{vs-ic_4} = 6,66 \cdot 10^{-6} \cdot \exp[4,72 \cdot 10^{-4} \cdot P] \cdot \\ \cdot \exp[T \cdot (0,16 - 1,24 \cdot 10^{-5} \cdot P)] \quad (11)$$

Para  $4,1$  MPa  $\leq P \leq 5,5$  MPa:

$$K_{vs-ic_4} = 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(T \cdot 0,146) + \\ + (P - 600) / 200 \cdot [9,72 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(T \cdot 0,145) - \\ - 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(T \cdot 0,146)] \quad (12)$$

Para n-butano, se tienen tres ecuaciones distintas según la presión:

Para  $P \leq 4,1$  MPa:

$$K_{vs-c_4} = 0,25 - 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot P + \\ + [-6,85 \cdot 10^{-4} + 3,34 \cdot 10^{-5} \cdot P] \cdot T \quad (13)$$

Para  $P \geq 4,8$  MPa:

$$K_{vs-c_4} = 1,67 - 0,092 \cdot T + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \quad (14)$$

Para  $4,1$  MPa  $\leq P \leq 4,8$  MPa:

$$K_{vs-c_4} = -0,768 + 1,93 \cdot 10^{-2} \cdot T + (P - 600) / \\ / 100 \cdot [2,44 - 0,11 \cdot T + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot T^2] \quad (15)$$

Para el dióxido de carbono:

$$K_{vs-co_2} = -0,025 + 194,99 / P - \\ - 1,08 \cdot 10^5 / P^2 + (-4,29 + 269,82 / P - \\ - 2,38 \cdot 10^6 / P^2) / [T + (-57,03 - \\ - 4,99 \cdot 10^{-3} \cdot P)] \quad (16)$$

Para el nitrógeno:

$$K_{vs-N_2} = 0,823 + 530,65 / (P - 478,637) \quad (17)$$

Una vez obtenido el valor de las constantes de equilibrio sólido-vapor de todos los componentes presentes en la mezcla y despejando de la ecuación (5) se obtiene que:

$$\sum_{i=1}^N x_{i(s)} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_{i(v-s)}} = 1 \quad (18)$$

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

- *Modelo de McLeod-Campbell* (1961). En 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.

$$T = A \cdot C^{0,5} \quad (19)$$

$$C' = \sum y_i \cdot C_i \quad (20)$$

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).

### Modelos empíricos no composicionales

Los modelos no composicionales no dependen directamen-

te de la composición del gas puro o mezcla de gases a tratar. En este trabajo se presenta el modelo propuesto por Hammerschmidt (1934):

- *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.

$$T = 8,9 \cdot P^{0,285} \quad (21)$$

Para determinar la temperatura de formación se aplica la ecuación (21) una vez conocida la presión de formación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudiaron ocho mezclas distintas para el desarrollo de los modelos empíricos, entre ellas se presentan mezclas con composición constante, así como también composición variable para el rango estudiado de presión y temperatura. A continuación se presentan los sistemas empleados, mostrando el número de puntos (NP), los rangos de presión (P) y temperatura (T), así como la fuente bibliográfica (tabla 1).

Es importante destacar que el análisis de los resultados obtenidos al aplicar los modelos empíricos se enfocan en los rangos de temperatura, presión y gravedad específica, ya que los mismos son independientes de las estructuras, las cavidades y los componentes presentes en la mezcla. En las tablas 2 y 3 se muestran los errores porcentuales promedios al aplicar los modelos empíricos a las distintas mezclas.

**Tabla 1.** Datos experimentales empleados para el cálculo de modelos empíricos.

Sistema	Número de puntos	Rango de P (MPa)	Rango de T (K)	Referencia
Metano	18	0,4 - 6,8	272,1 - 288,6	Fattah (2004)
Metano, propano	32	0,2 - 4,5	275,2 - 278,2	Thakore & Holder (1987)
Metano, etano	15	1,8 - 3,0	283,9 - 287,0	Holder & Grigoriou (1987)
Metano, n-butano (1)	18	2,3 - 13,7	276,0 - 288,5	Ng & Robinson (1976)
Metano, n-butano (2)	40	0,4 - 2,6	256,2 - 273,0	John & Holder (1982)
Etano, propano	67	0,4 - 1,0	273,4 - 288,2	Holder & Hand (1982)
Metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono	15	1,6 - 22,9	277,7 - 297,7	Wilcox <i>et al.</i> (1941)
Metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, dióxido de carbono	16	0,6 - 3,5	273,7 - 282,0	Adisasmito & Sloan (1992)

**Tabla 2.** Errores porcentuales promedios al aplicar los modelos empíricos de Berge (1986), Motiee (1991) y Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) a las distintas mezclas.

Sistema	Berge (%)	Motiee (%)	Sloan (%)
Metano	18,79	0,48	1,19
Metano, propano	323,14	0,24	0,06
Metano, etano	54,24	0,03	0,33
Metano, n-butano (1)	2,76	0,09	0,71
Metano, n-butano (2)	3,79	2,72	1,05
Etano, propano	28,83	0,29	0,42
Metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono	1,38	0,05	1,77
Metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, dióxido de carbono	17,84	0,21	0,67
Promedio de los errores (%)	<b>56,35</b>	<b>0,51</b>	<b>0,78</b>

**Tabla 3.** Errores porcentuales promedios al aplicar los modelos empíricos de Hammersmidt (1934), McLeod-Campbell (1961) y K-valores (Carson & Katz, 1942) a las distintas mezclas.

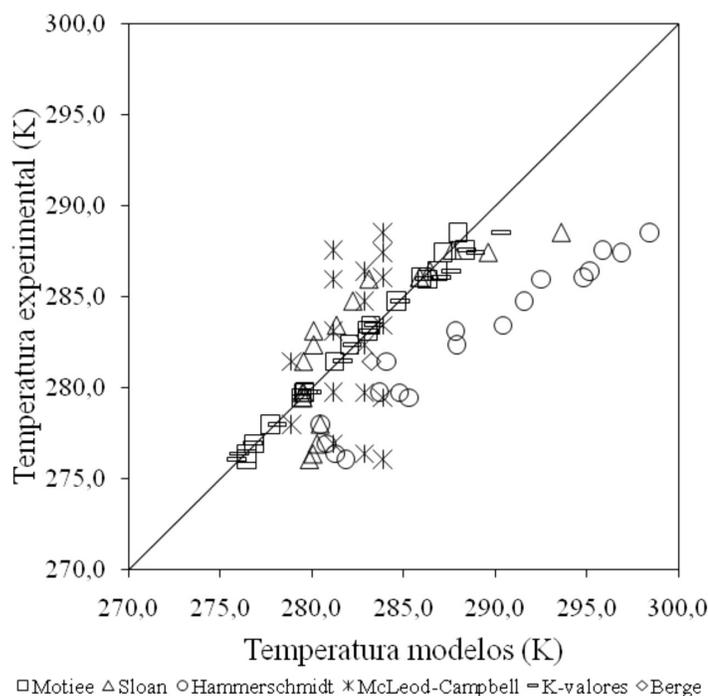
Sistema	Hamm (%)	McL-C (%)	K-valores (%)
Metano	1,22	1,66	2,54
Metano, propano	1,98	0,49	0,85
Metano, etano	1,43	2,41	0,19
Metano, n-butano (1)	2,17	1,20	0,16
Metano, n-butano (2)	4,57	2,19	1,73
Etano, propano	0,79	0,83	1,64
Metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono	1,38	1,77	0,18
Metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, dióxido de carbono	0,79	1,00	0,77
Promedio de los errores (%)	<b>1,79</b>	<b>1,44</b>	<b>1,01</b>

A continuación se presentan los diagramas de paridad y discusiones luego de aplicar los modelos propuestos por Hammersmidt (1934), K-valores (Carson & Katz, 1942), McLeod-Campbell (1961), Berge (1986), Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) y Motiee (1991) para las siguientes mezclas: i) metano y n-butano, y ii) metano, etano, propano, iso-butano, n-butano y dióxido de carbono.

#### Mezcla metano y n-butano

Para el sistema de metano y n-butano, se aprecia que las

menores desviaciones con respecto a las temperaturas experimentales se obtienen con la aplicación de los modelos Motiee (1991), K-valores (Carson & Katz, 1942) y Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), de hecho los dos primeros se superponen a la línea de paridad y presentan errores de 0,08% y 0,16%, respectivamente. Por su parte, el modelo de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) arroja un error promedio de 0,71%, seguido por el modelo de McLeod-Campbell (1961) con 1,20% (figura 2).



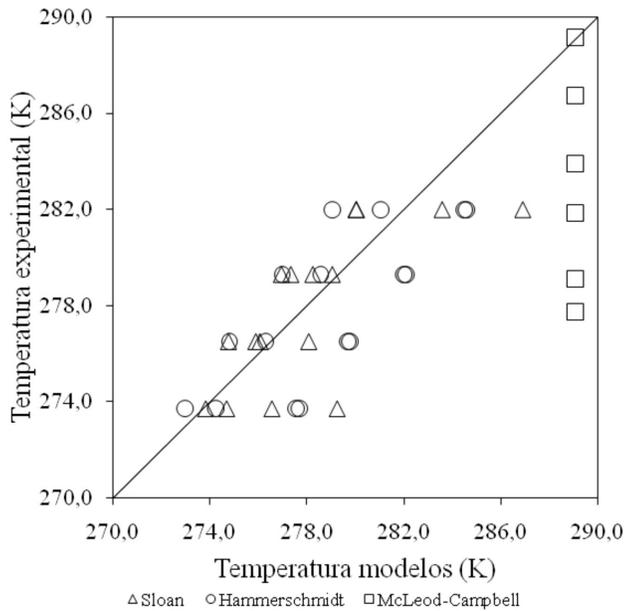
**Figura 2.** Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por Motiee (1991), Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), Hammersmidt (1934), McLeod-Campbell (1961), K-valores (Carson & Katz, 1942) y Berge (1986) para metano y n-butano (1).

El error promedio de Berge (1986) resultó ser de 2,76%, el cual se considera bajo con respecto al resto de los sistemas estudiados, ya que los rangos experimentales de presión y temperatura de este sistema concuerdan con los recomendados en la literatura, lo que evidencia la importancia de encontrarse dentro del rango de presiones y temperatura independientemente de los valores de la gravedad específica calculados.

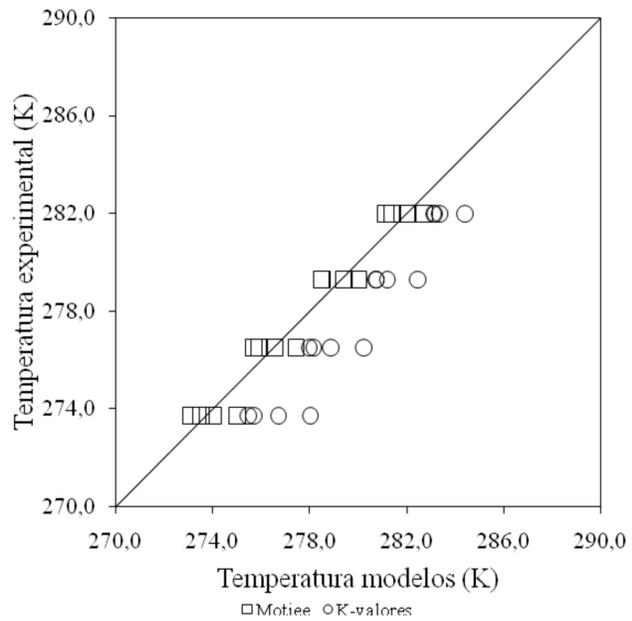
El error para el modelo de Hammerschmidt (1934) fue de 2,17%, que es un error bajo al ser comparado con el resto de los sistemas estudiados, ya que las presiones experimentales son elevadas, lo cual no es adecuado para el buen desempeño de este modelo.

### Mezcla metano, etano, propano, iso-butano, n-butano y dióxido de carbono

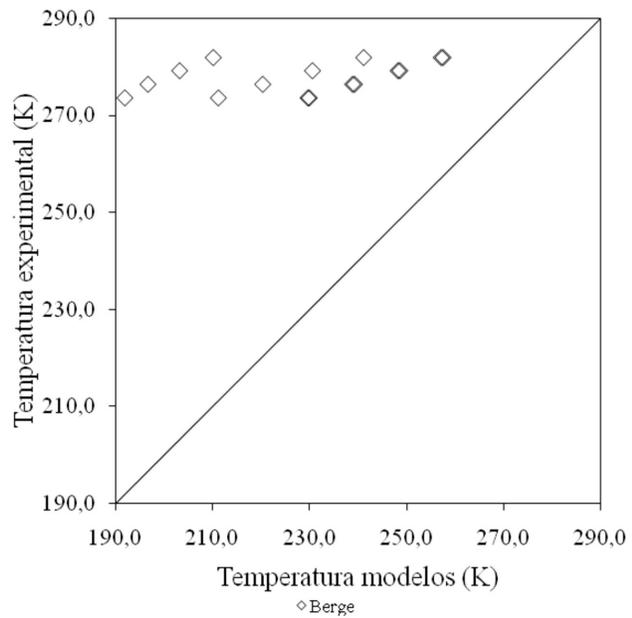
En las figuras 3, 4 y 5 se aprecian los modelos que mejor ajustan para este sistema, entre ellos se tiene: Motiee (1991), Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), K-valores (Carson & Katz, 1942), Hammerschmidt (1934) y McLeod-Campbell (1961). Motiee (1991) es el que presenta menores errores con respecto a la temperatura de formación experimental (0,21%). Los errores obtenidos para los modelos de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), K-valores (Carson & Katz, 1942), Hammerschmidt (1934) y McLeod-Campbell (1961) son similares entre sí y tienden a 1,00%.



**Figura 3.** Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), Hammerschmidt (1934) y McLeod-Campbell (1961) para metano, etano, propano, iso-butano, n-butano y dióxido de carbono.



**Figura 4.** Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por Motiee (1991) y K-valores (Carson & Katz, 1942) para metano, etano, propano, iso-butano, n-butano y dióxido de carbono.



**Figura 5.** Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por Berge (1986) para metano, etano, propano, iso-butano, n-butano y dióxido de carbono.

Para los modelos de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) y K-valores (Carson & Katz, 1942), se observa como tendencia general que a medida que el par temperatura-presión aumenta, los errores disminuyen, mientras que para los modelos de Hammerschmidt (1934) y McLeod-Campbell (1961) no se puede establecer una relación entre los errores y las

temperaturas, presiones y gravedades específicas.

El modelo de Berge (1986) arroja el mayor error promedio para este sistema, el cual es de 17,84% y se le atribuye al hecho de que las gravedades específicas calculadas para este sistema no se encuentra entre 0,555 y 1,000. Se observa como tendencia general que a medida que las gravedades específicas aumentan, los errores disminuyen.

#### **Evaluación del modelo de Hammerschmidt (1934)**

Al desarrollar el modelo de Hammerschmidt (1934) solo se tomaron en cuenta la presión y la temperatura como variables de formación de los hidratos de gas natural, como se observa en la ecuación (21). A partir de la tabla 3, se aprecia que los errores porcentuales son menores a los del modelo de Berge (1986), siendo estos dos métodos los únicos que no requieren de ajustes a partir de los datos experimentales, por lo que se puede decir que el modelo de Hammerschmidt (1934) representa el modelo predictivo más confiable de los estudiados a pesar de ser la primera aproximación empírica desarrollada. No es posible relacionar la exactitud del método con los sistemas estudiados ya que representa a un modelo no composicional, por lo que puede ser empleado de manera independiente a la proporción de los distintos hidrocarburos presentes en una mezcla.

#### **Evaluación del modelo de K-valores (Carson & Katz, 1942)**

El modelo de K-valores (Carson & Katz, 1942) arroja un error porcentual promedio de 1,01%, presentando un desempeño similar al modelo de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), pero alejado del modelo de Motiee (1991) ya que requiere del uso de constantes de equilibrio sólido-vapor que dependen de los componentes presentes en las mezclas, que a diferencia de los otros modelos no fueron ajustadas sino que se cuenta con correlaciones para cada componente que pueden variar según el rango de presión en la que se aplican. Como se observa en la tabla 2, la mayoría de los sistemas se encuentran dentro del rango de presión recomendado. Es importante mencionar que en la literatura no se recomienda un rango de temperatura para la aplicación del modelo de K-valores (Carson & Katz, 1942), pero, por inspección de los resultados de todos los sistemas estudiados, se observa como tendencia general que los errores aumentan a medida que la temperatura disminuye.

#### **Evaluación del modelo de McLeod-Campbell (1961)**

El modelo de McLeod-Campbell (1961), es un modelo composicional y por lo tanto requiere del ajuste de parámetros dependientes de la composición. El error promedio porcentual arrojado por este modelo fue de 1,44%, presen-

tando menores errores para aquellos sistemas cuyas presiones eran bajas. En este modelo el número de constantes a correlacionar depende directamente del número de componentes de la mezcla, sin embargo, no se puede establecer una relación de dependencia entre el número de componentes y los errores, pues, los sistemas binarios no presentan mayor error que los multicomponentes.

#### **Evaluación del modelo de Berge (1986)**

En la mayoría de los sistemas estudiados, el modelo de Berge (1986) es el que arroja errores porcentuales más elevados, siendo su promedio de 56,35%. Como se mencionó, este modelo delimita el rango de gravedad específica entre 0,555 y 1,000; sin embargo, la mayoría de las mezclas estudiadas presentan gravedades por debajo de este rango. A este hecho se le atribuye los elevados errores arrojados por este modelo para la mayoría de las mezclas estudiadas ya que el mismo es composicional y depende explícitamente de la gravedad específica.

Luego de realizar los ajustes de constantes para los métodos de Motiee (1991), Sloan (Kobayashi *et al.* 1987) y McLeod-Campbell (1961), se emplearon los valores que arrojaron menor error porcentual entre los datos experimentales y los calculados por estos métodos. La variabilidad de estas constantes entre los distintos sistemas estudiados hace presumir que las mismas son dependientes de la presión, temperatura y composición del gas. De lo anterior, se puede inferir que estos modelos no predicen una temperatura de formación sino que la ajustan en función del cálculo de las constantes, por lo que deben ser considerados como modelos evaluativos o demostrativos de condiciones de formación y no predictivos.

#### **Evaluación del modelo de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987)**

El modelo de Sloan (Kobayashi *et al.* 1987), al igual que el de Motiee (1991), arrojó resultados exactos en la mayoría de los sistemas. Es importante mencionar que este modelo requiere de la correlación de quince parámetros para su aplicación, los cuales fueron ajustados a partir de los datos experimentales de las distintas mezclas, por lo que los sistemas estudiados tenían más de 15 puntos experimentales para garantizar que, al regresionar las constantes, se obtuviera una solución única estadísticamente válida. Al igual que en el caso de Motiee (1991), el efecto de la gravedad específica sobre el modelo se ve disminuido por el ajuste de las constantes que resultaron distintas para cada mezcla, lo que las relaciona directamente con las composiciones de las mismas. Sin embargo, no fue posible establecer una dependencia entre los errores obtenidos y la presión y la temperatura. Debido a lo explicado anteriormente, se recomienda

la aplicación de este método con fines evaluativos de las condiciones de formación y no predictivos.

### Evaluación del modelo de Motiee (1991)

El modelo de Motiee (1991) arroja el menor error promedio total de los modelos aplicados con 0,51% (tabla 2). A pesar de que como se observa en la tabla 1 ninguno de los sistemas estudiados se encuentra en el rango de presión recomendado para este modelo, los sistemas que presentan las presiones más elevadas, como en el caso de las mezclas metano-etano y propano-nitrógeno-dióxido de carbono, son las que arrojan los menores errores porcentuales (0,03% y 0,05%). Igualmente, ninguno de los sistemas cumple con el rango de temperatura recomendado (superiores a 288,7 K); sin embargo, se observan mayores errores para los sistemas que tienen temperaturas menores a 270,0 K. Es importante destacar que la exactitud de los resultados se ve afectada por los valores de las constantes obtenidas mediante la regresión de los datos experimentales ( $b1 \dots b6$  de la ecuación (4)), por lo que las contribuciones de la presión, temperatura y gravedad específica se ven disminuidas.

### CONCLUSIONES

En cuanto al desempeño de los modelos empíricos, Motiee (1991) resultó ser el modelo demostrativo que arrojó los menores errores porcentuales para todas las mezclas estudiadas, siendo los menores para el sistema binario metano-etano. Por inspección del resto de los sistemas, el modelo de Motiee (1991) puede ser aplicado para presiones superiores a 1,6 MPa y temperaturas superiores a 277,7 K.

Al evaluar los modelos empíricos predictivos, Hammerschmidt (1934), arrojó las menores desviaciones para la mayoría de las mezclas evaluadas. Los sistemas de etano, propano y metano, etano, propano, n-butano, iso-butano y dióxido de carbono fueron los que arrojaron los menores errores porcentuales para este método, por lo que se puede ampliar su rango de aplicación a presiones superiores a 0,4 MPa y temperaturas comprendidas entre 273,4 K y 282,0 K.

Se obtuvo una mayor desviación en la aplicación de los modelos empíricos para sistemas binarios, disminuyendo a medida que el número de componentes en la mezcla aumentaba.

### ABREVIATURAS

$b1 \dots b6$ : Coeficientes calculados por métodos regresivos para Motiee (1991).

$c1 \dots c15$ : Coeficientes calculados por métodos regresivos para Sloan (Kobayashi *et al.* 1987).

$C'$ : Constantes dependientes de la composición para McLeod-Campbell (1961).

$K_{i(v-s)}$ : Constante de equilibrio sólido-vapor del componente  $i$ , [adimensional].

$P$ : Presión, [Pa].

$T$ : Temperatura de formación, [K].

$x_i$ : Fracción molar del componente  $i$ , [adimensional].

$x_{i(s)}$ : Fracción molar del componente  $i$  en el sólido en base seca, [adimensional].

$y_i$ : Fracción molar del componente  $i$  en la mezcla gaseosa de hidrocarburos, [adimensional].

$\gamma_i$ : Gravedad específica del componente  $i$ , [adimensional].

$\gamma_g$ : Gravedad específica de la mezcla gaseosa, [adimensional].

Hamm: Hammerschmidt.

McL-C: McLeod-Campbell.

NP: Número de puntos.

PR: Peng-Robinson.

SI: Estructura I.

SII: Estructura II.

### REFERENCIAS

ADISASMITO, S., SLOAN, D. E. JR. (1992). Hydrates of hydrocarbon gases containing carbon-dioxide. J. Chem. Eng. Data. 37; 343-349.

ANDERSON, F. E., PRAUSNITZ, J. M. (1986). Inhibition of gas hydrates by methanol. AIChE J. 32(8); 1321-1333.

BERGE, B. K. (1986). Hydrate predictions on a microcomputer. Proceedings - Symposium on Petroleum Industry Applications of Microcomputers, 18-20 Junio, Silvercreek, Colorado, EEUU. SPE 15306-MS.

CARSON, D. B., KATZ, D. L. (1942). Natural gas hydrates.

- Trans. AIME. 146; 150-158.
- CENTRE FOR GAS HYDRATE RESEARCH (2001). What are Gas Hydrates? Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh. Recuperado el 08 de enero de 2008, de [http://ftp.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates\\_what.htm](http://ftp.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates_what.htm).
- FATTAH, K. A. (2004). Evaluation of empirical correlation for natural gas hydrates prediction. Oil Gas Bus. J. Recuperado el 8 de enero de 2007, de [http://www.ogbus.ru/eng/authors/Fatahh/Fatahh\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/eng/authors/Fatahh/Fatahh_1.pdf).
- HAMMERSCHMIDT, E. G. (1934). Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind. Eng. Chem. 26(8); 851-855.
- HOLDER, G. D., GRIGORIOU, G. C. (1980). Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water) existence of a locus of minimum pressures. J. Chem. Thermodyn. 12; 1093-1104.
- HOLDER, G. D., HAND, J. H. (1982). Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures. AIChE J. 28(3); 440-447.
- HUO, Z., LAMAR, M., SANNIGRAHI, B., KNAUSS, D. M., SLOAN, E. D. (2001). Hydrate plug prevention by anti-agglomeration. Chem. Eng. Sci. 56; 4979-4991.
- JOHN, V. T., HOLDER, G. D. (1982). Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates. J. Phys. Chem. 86; 455-459.
- KOBAYASHI, R., SONG, K. Y., SLOAN, E. D. (1987). Chapter 25: Phase behavior of water/hydrocarbon systems en Bradley, H.B., (ed.), Petroleum Engineers Handbook. Richardson, Texas, EEUU: Society of Petroleum Engineers.
- KOH, C. A. (2002). Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. Chem. Soc. Rev. 31; 157-167.
- KOH, C. A., WESTACOTT, R. E., ZHANG, W., HIRACHAND, K., CREEK, J. L., SOPER, A. K. (2002). Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. Fluid Phase Equil. 194-197; 143-151.
- LOVELL, D., PAKULSKI, M. (2003). Two low-dosage hydrate inhibitors. J. Petrol. Technol. 55(4); 65-68.
- McLEOD, H. O., CAMPBELL, J. M. (1961). Natural gas hydrates at pressures to 10.000 psia. J. Pet. Technol. 222; 590-594.
- MOTIEE, M. (1991). Estimate possibility of hydrates. Hydrocarb. Process. 70(7); 98-99.
- NG, H. J., ROBINSON, D. B. (1976). The role of n-butane in hydrate formation. AIChE J. 22(4); 656-661.
- PARRISH, W. R., PRAUSNITZ, J. M. (1972). Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. IEC Proc. Des. Dev. 11(1); 26-35.
- PICKERING P. F., EDMONDS, B., MOORWOOD, R. A. S., SZCZEPANSKI, R., WATSON, M. J. (2001). Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production. IIR Conference, Aberdeen, Escocia; 1-15.
- SONG, K. Y., KOBAYASHI, R. (1989). Final hydrate stability conditions of a methane and propane mixture in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol. Fluid Phase Equil. 47; 295-308.
- THAKORE, J. L., HOLDER, G. D. (1987). Solid-vapor azeotropes in hydrate forming systems. Ind. Eng. Chem. Res. 26(3); 462-469.
- THOMPSON, H., SOPER, A. K., BUCHANAN, P., ALDIWAN, N., CREEK, J. L., KOH, C. A. (2006). Methane hydrate formation and decomposition: Structural studies via neutron diffraction and empirical potential structure refinement. J. Chem. Phys. 124; 164508-1-11.
- WHISTON, C. H., BRULÉ, M. R. (2000). Phase behavior. Richardson, Texas, EEUU: Society of Petroleum Engineers, SPE Monograph 20, 233 pp.
- WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L. (1941). Natural gas hydrates. Ind. Eng. Chem. 33(5); 662-665.
- ZHANG, C. S., FAN, S. S., LIANG, D. Q., GUO, K. H. (2004). Effect of additives on formation of natural gas hydrates. Fuel. 83; 2115-2121.