

EVALUACIÓN DE MODELOS RIGUROSOS PARA LA PREDICCIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

LUIS GUEVARA¹ Y ALEXIS BOUZA¹

¹Universidad Simón Bolívar. Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia. Caracas, Venezuela.

E-mail: luisfguevarab@yahoo.com, abouza@usb.ve

Recibido: mayo 2011

Recibido en forma final revisado: octubre 2012

RESUMEN

Los hidratos de gas natural son sólidos cristalinos formados por el contacto del agua con gases de bajo peso molecular, a bajas temperaturas y altas presiones. Estos compuestos son una fuente de problemas en la industria petrolera debido a que las condiciones en que el gas y el petróleo se producen, transportan y procesan, son con frecuencia adecuadas para la formación de estos compuestos de inclusión. Debido a ello, es necesario estudiar y desarrollar modelos que sean capaces de predecir bajo qué condiciones los hidratos se forman, con la finalidad de poder prevenir su formación. En la actualidad existen modelos de predicción de formación de hidratos empíricos, semi-rigurosos y rigurosos, siendo estos últimos los que manejan una amplia teoría termodinámica. En el presente trabajo se evaluaron siete modelos rigurosos para la predicción de formación de hidratos de distintos sistemas de hidrocarburos, desde mezclas con un solo hidrocarburo hasta mezclas multicomponentes en un amplio rango de temperatura y presión. Todo esto con la finalidad de poder evaluar los modelos rigurosos y determinar cuál arroja la menor desviación con respecto a los datos experimentales. El modelo riguroso que resultó con mejor desempeño para todas las mezclas estudiadas fue el presentado por Munck y el de mayor desviación fue el presentado por Parrish & Prausnitz.

Palabras Clave: Hidratos, Gas natural, Predicción, Modelo, Riguroso.

EVALUATION OF RIGOROUS MODELS FOR NATURAL GAS HYDRATES PREDICTIONS

ABSTRACT

Natural gas hydrates are crystalline solids formed by the contact of water with low molecular weight gases at low temperatures and high pressure conditions. These compounds are a source of problems in the oil industry, because the conditions of produced, transported and processed oil and gas, are often suitable for the formation of these include compounds. Due to this is necessary to study and develop models capable of predicting conditions under which hydrates form, in order to prevent their formation. Nowadays there are empirical, semi-rigorous and rigorous hydrate prediction models, those who handle a comprehensive thermodynamic theory formation of hydrates. This work evaluated seven rigorous models for prediction of hydrates for different systems of hydrocarbons, from mixtures with a single hydrocarbon to a multi-component mixture in a wide range of temperature and pressure. All this in order to evaluate which models yields to lower deviation compared to the experimental data. The rigorous model which turned out to have the best performance for all studied mixtures was submitted by Munck and the one which had the highest deviation was submitted by Parrish & Prausnitz.

Keywords: Hydrate, Natural Gas, Prediction, Model, Rigorous.

INTRODUCCIÓN

Los hidratos o clatratos son sólidos cristalinos compuestos por agua y gas. Las moléculas de gas, también conocidas como moléculas huésped, son atrapadas por cavidades de agua conformadas por puentes de hidrógeno que forman las moléculas de agua (Makogon, 1997). Las típicas moléculas

de gas natural que se encuentran en los hidratos de gas natural son las de metano, etano, propano y dióxido de carbono (Sloan & Koh, 2008).

A partir del siglo XIX, los hidratos han despertado una curiosidad intelectual, pero no es sino hasta 1934 que Hammerschmidt determinó que los hidratos eran la causa de

tener gasoductos tapados, volviéndose así un problema para la industria petrolera (Hammerschmidt, 1934). Todo esto conduce a que haya una regulación del contenido de agua en el gas y al desarrollo de mejores métodos de prevención de los tapones formados por los hidratos, incluyendo la inyección de metanol y otros inhibidores en el gas que fluye por las tuberías.

La industria petrolera gasta millones de dólares para combatir la formación de hidratos. Por lo tanto, la precisión en la predicción de la formación de los hidratos de gas natural es muy importante para optimizar el costo de los sistemas de tuberías y unidades de proceso. La comprensión de cómo, cuándo y dónde se forma el hidrato de gas, es la mejor opción para prevenir los posibles efectos negativos que estos puedan causar.

Existen distintas formas de predecir la formación de los hidratos de gas natural. La primera es de manera experimental, pero al ser un proceso largo y costoso, y que además sólo predice la formación de hidratos para un limitado rango de presión y temperatura, no es la más recomendada. Luego están los modelos empíricos que son excelentes para dar una rápida estimación de las condiciones de formación del hidrato. Desafortunadamente, estos modelos no son tan precisos para determinados rangos de presión y temperatura (Nardone et al., 2009).

Uno de los mejores métodos que reporta la literatura para la predicción de hidratos de gas natural, es el empleo de modelos rigurosos, pues permite predecir las condiciones de formación de los hidratos de manera precisa y más cercana a los valores reportados experimentalmente (Sloan & Koh, 2008). Es por esto que el presente trabajo se planteó como objetivo evaluar distintos modelos rigurosos de predicción de hidratos de gas natural para diferentes mezclas de hidrocarburos, en amplios rangos de presión y temperatura. Para ello se estudiaron siete modelos rigurosos de mayor renombre en la literatura especializada.

Los modelos evaluados fueron los siguientes:

- 1) Van der Waals & Platteuw (1959). Este modelo es estrictamente el más riguroso de todos y representa la base de la teoría termodinámica de la mayoría de los modelos rigurosos, desarrollados posteriormente para la predicción de formación de hidratos de gas natural.
- 2) Parrish & Prausnitz (1972). Representa una simplificación práctica del modelo propuesto por Van der Waals & Platteuw (1959).
- 3) Munck et al. (1988). Este modelo representa una de las primeras mejoras en el modelo propuesto por Van der Waals & Platteuw (1959).

- 4) Barkan & Sheinin (1993). Desarrollaron una técnica general mejorada sobre el modelo propuesto por Van der Waals & Platteuw (1959).
- 5) Chen & Guo (1996, 1998). Ambos modelos aportan una nueva concepción de la formación de hidratos de gas natural, presentando un procedimiento de cálculo novedoso y más corto que sus modelos antecesores.
- 6) Klauda & Sandler (2000). Fue el primer modelo en introducir la teoría clásica de equilibrio de igualdad de fugacidades entre las fases para el cálculo de la predicción de la formación de los hidratos de gas natural.

CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

Los hidratos de gas natural se forman gracias a la creación de los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua (Carroll, 2003). Los puentes de hidrógeno hacen que las moléculas de agua se alineen con orientaciones irregulares, formando estructuras tridimensionales en las cuales las moléculas de agua originan celdas que atrapan las moléculas de gas de bajo peso molecular.

Para que se dé la formación de los hidratos de gas natural se tiene que cumplir lo siguiente (Carroll, 2003):

- 1) Suficiente cantidad de agua presente en el medio, bien sea en estado líquido o de vapor.
- 2) Un formador del hidrato, que pueden ser gases de bajo peso molecular, refrigerantes y gases ácidos.
- 3) La combinación adecuada de temperatura y presión. La formación del hidrato de gas natural se verá favorecida por bajas temperaturas y altas presiones.

Además existen otros fenómenos que pueden favorecer la formación del hidrato, tales como las altas velocidades de flujo y turbulencia en la tubería.

Los hidratos de gas natural son clasificados por el arreglo que tienen las moléculas de agua en su estructura cristalina. Existen dos tipos de hidratos que se encuentran en la naturaleza, los llamados hidratos tipo I y tipo II, a veces referidos como estructuras I y II, respectivamente. Hay un tercer tipo de hidratos que es el tipo H o estructura H, pero no son tan comunes (Sloan, 2000). Estas estructuras son diferentes en tamaño y en el número de cavidades que contienen, dependiendo del tipo y cantidad de moléculas que forme la fase hidrato (Thompson et al., 2006).

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). Esta estabilización se debe a las fuerzas de Van der Waals que utilizan las moléculas de gas para unirse con las moléculas de agua.

Los hidratos tipo I se caracterizan por ser los más simples en cuanto a su estructura. Éstos pueden formar dos tipos de celdas: una en forma de dodecaedro que tiene doce caras en forma de pentágono y una de tetradecaedro en la cual de sus catorce caras, doce son pentágonos y dos son hexágonos. Tiene en total 46 moléculas de agua (Englezos, 1993).

Los hidratos tipo II se caracterizan por ser algo más complicado en su estructura que los hidratos tipo I. Éstos también puede formar dos tipos de celdas, una en forma de dodecaedro, que tiene doce caras en forma de pentágono y una de hexadecaedro; de sus dieciséis caras, doce son pentágonos y cuatro son hexágonos. En la Figura 1 se muestran ilustraciones de los tipos I y II de los hidratos que se pueden formar.

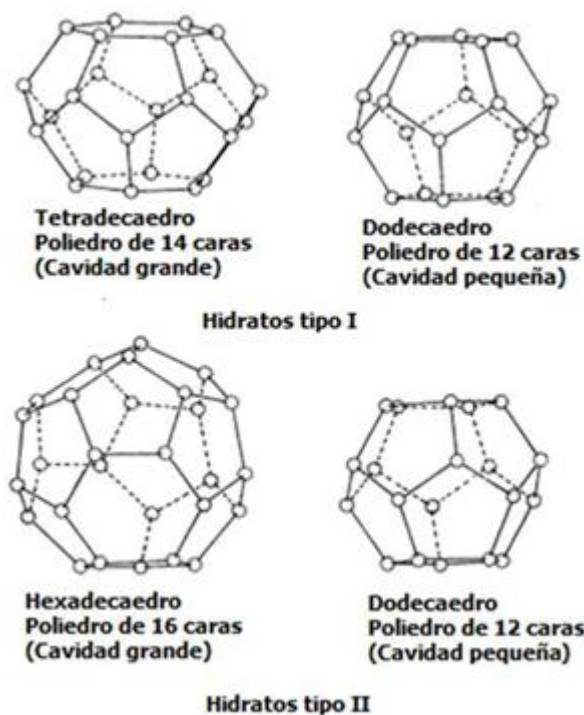


Figura 1. Estructuras de los hidratos Tipo I y Tipo II (Carroll, 2003)

Los hidratos tipo H son los menos comunes y para que se formen requieren de una pequeña molécula, como el metano (Mehta & Sloan, 1994). Éstos puede formar tres diferentes formas de celda, una en forma de dodecaedro, donde tiene doce caras en forma de pentágono; otra como un dodecaedro irregular con tres caras en forma de cuadrado, seis caras en forma de pentágono y tres caras hexagonales; y, finalmente, una figura de veinte caras donde doce son pentágonos y las otras ocho son hexágonos.

MODELOS RIGUROSOS PARA LA PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

Los modelos rigurosos son modelos termodinámicos que se fundamentan en el cálculo de la diferencia de potencial químico entre el agua, el gas y la fase de hidrato. Van der Waals & Platteuw en 1959, derivaron las ecuaciones termodinámicas básicas para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos utilizando un modelo similar al de la adsorción de gases de Langmuir (Van der Waals & Platteuw, 1959).

A través de los años se han llevado a cabo varias modificaciones de este modelo, de las cuales se pueden mencionar los modelos propuestos por Parrish & Prausnitz (1972), Munck et al. (1988), Barkan & Sheinin (1993), Chen & Guo (1996, 1998) y Klauda & Sandler (2000).

Desde el punto de vista termodinámico, el proceso de formación de hidratos puede ser modelado en dos pasos. El primer paso consiste en la formación de la cavidad vacía debido al alineamiento de las moléculas del agua pura. Este paso es ficticio, sin embargo, es de utilidad para el modelaje del proceso de formación. El segundo paso es el llenado de la cavidad con las moléculas de gas, tal y como se observa en la Figura 2 (Carroll, 2003).



Figura 2. Proceso de formación de hidratos

A continuación se presentan los modelos evaluados:

Modelo de Van der Waals & Platteuw (1959)

Este modelo es la aproximación más estricta desde el punto de vista teórico y es la base de casi todos los modelos rigurosos que se han desarrollado hasta el momento, y parte de las siguientes suposiciones:

- Las interacciones entre las moléculas de gas son despreciables y, por lo tanto, se puede suponer un comportamiento de gas ideal.
- La molécula de gas se mueve en la cavidad del hidrato de la misma forma en que se mueve en la fase de gas.
- No existe interacción entre las moléculas ocupantes que se encuentren en cavidades distintas.
- Cada cavidad contiene como máximo una molécula de gas ocupante debido a las dimensiones de la misma.
- La interacción entre las moléculas de agua y las moléculas de gas ocupantes puede ser descritas como

una función potencial, y la cavidad puede ser tratada como una esfera.

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij}f_i}{1 + \sum_{j=1}^C C_{ij}f_i} \quad (10)$$

Van der Waals & Platteuw (1959) partieron del criterio de equilibrio de fases siguiente:

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^{hielo(liq)} \quad (1)$$

La condición de equilibrio puede ser reescrita como:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H \quad (2)$$

$$\Delta\mu_w^{hielo(liq)} = \mu_w^\beta - \mu_w^{hielo(liq)} \quad (3)$$

La diferencia de potencial químico del agua en la fase líquida o hielo se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_w^{hielo(liq)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{273.2}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V}{RT} dP - \ln \gamma_w w_w \quad (4)$$

La diferencia de entalpía viene dada por:

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{273.2}^T \Delta C p_w dT \quad (5)$$

La diferencia de capacidad calórica entre la cavidad vacía del hidrato y el agua se puede obtener a partir de:

$$\Delta C p_w = \Delta C p_w^0 + \alpha'(T - 273.2) \quad (6)$$

La diferencia de volumen molar se calcula a partir de:

$$\Delta V^{hielo}(T, P) = \Delta V_0(T_0, 0) \quad (7)$$

$$\Delta V^{liq}(T, P) = \Delta V_0(T_0, 0) + \Delta V_w \quad (8)$$

Dicha diferencia puede tomarse constante en la Ec. (4) debido al rango de presión de trabajo.

La diferencia de potencial químico del agua en la fase de hidrato puede ser calculada a partir de:

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = - \sum_{j, \text{cavidades}} \vartheta_j \ln(1 - \sum_i \theta_{ij}) \quad (9)$$

Para el cálculo de la fracción de las cavidades tipo j que está ocupada por las moléculas de gas tipo i se usa la siguiente expresión:

La constante de Langmuir es determinada por la integración de la función del potencial gas-agua sobre todo el volumen de una cavidad esférica, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$C_{ij} = \frac{1}{kT} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R e^{-\frac{w_{ij}(r)}{kT}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (11)$$

Suponiendo una interacción del tipo Kihara (Avlonitis, 1994) entre las moléculas de gas y las moléculas de agua más cercanas y que la cavidad es perfectamente esférica, el potencial de una celda puede obtenerse de la siguiente manera:

$$w_{ij}(r) = 2Z_j \epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11} r} (\delta^{10} + \frac{a}{Rc} \delta^{11}) - \frac{\sigma^6}{Rc^5 r} (\delta^4 + \frac{a}{Rc} \delta^5) \right] \quad (12)$$

El parámetro que es dependiente de la estructura, la cavidad y del componente, se calcula a través de:

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc} - \frac{a}{Rc}\right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc} - \frac{a}{Rc}\right)^{-n} \right] \quad (13)$$

donde: n = 4,5,10 y 11.

La condición de equilibrio se alcanzará cuando las Ecs. (4) y (9) satisfagan la condición propuesta en la Ec. (1).

Modelo de Parrish & Prausnitz (1972)

Este modelo es realmente la primera simplificación práctica del modelo propuesto por Van der Waals & Platteuw (1959). Su principal diferencia radica en el cálculo de la constante de Langmuir y la diferencia del potencial químico del agua en la fase líquida o hielo.

Partiendo del criterio de equilibrio de fases propuesto en la Ec. (1) y haciendo uso de las Ecs. (2) y (3), la diferencia de potencial químico del agua se puede escribir como:

$$\Delta\mu_w^{hielo} = \Delta\mu_w^0 + \Delta V_0 * (P - Pr) \quad (14)$$

$$\Delta\mu_w^{liq} = \Delta\mu_w^0 + (\Delta V_0 + \Delta V_w) * (P - Pr) \quad (15)$$

La presión de referencia es calculada mediante una correlación parecida a la ecuación de Antoine:

$$\ln Pr = Ar + \frac{Br}{T} + Cr \ln(T) \quad (16)$$

donde: Ar , Br y Cr son constantes específicas para cada componente.

La constante de Langmuir es calculada utilizando la teoría de celda de Lennard-Jones-Devonshire, cuya expresión es:

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{ij}} e^{-\frac{w_{ij}(r)}{kT}} r^2 dr \quad (17)$$

Sin embargo, el modelo propuesto por Parrish & Prausnitz (1972) emplea una correlación para el cálculo de las constantes de Langmuir en el rango de temperaturas de 260 a 300 K, que se escribe a continuación:

$$C_{ij}(T) = \frac{Am}{T} e^{Bm/T} \quad (18)$$

donde: Am y Bm son constantes específicas para cada componente.

El potencial de una celda se calcula a partir de la Ec. (12) y el parámetro que es dependiente de la estructura de la cavidad y del componente se estima a través de la Ec. (13). La diferencia de potencial químico del agua en la fase hidrato se calcula utilizando las Ecs. (9) y (10).

Modelo de Munck et al. (1988)

Este modelo fue el primero en mejorar la precisión de la predicción en las condiciones de formación de los hidratos de gas natural, del modelo de Van der Waals & Platteuw (1959).

La única diferencia que tiene con este modelo es el cálculo de la constante de Langmuir, ya que se utiliza una expresión parecida a la Ec. (18). Aquí los autores correlacionaron las constantes Am y Bm de manera empírica para varios componentes, y de diversas mezclas en distintas condiciones. Este modelo arroja predicciones precisas para diferentes mezclas a condiciones de presión y temperatura fuera de los rangos en los que fueron correlacionadas las constantes.

Modelo de Barkan & Sheinin (1993)

En este modelo se plantea una mejora en la técnica del cálculo para la predicción de las condiciones de formación

de los hidratos de gas natural propuesto por el modelo de Van der Waals & Platteuw (1959).

Se parte de la igualdad de la diferencia de potenciales químicos del agua en fase "hidrato" ($\Delta\mu_w^H$) con la diferencia del potencial químico del agua en sus fases coexistentes, bien sea líquido o hielo ($\Delta\mu_w^{hielo(liq)}$), tal como se ve en la Ec. (1).

La primera modificación que estos autores realizan es en el cálculo de la diferencia de potencial químico en la fase de hidratos, cuya ecuación propuesta es la siguiente:

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = \sum_{j=1}^2 v_j \ln \left(1 + \sum_{i=1}^N \frac{C_{ij} * f_i}{1 + \sum_{j=1}^C C_{ij} * f_i} \right) \quad (19)$$

La segunda modificación que estos autores realizan al modelo de Van der Waals & Platteuw (1959), está en el cálculo de la diferencia de potencial químico del agua en cualquiera de sus fases coexistentes, que se aprecia en la Ec. (4), al eliminar el último término de la expresión quedándose con:

$$\frac{\Delta\mu_w^{hielo(liq)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{273.2}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (20)$$

La tercera modificación que se aprecia en este modelo es el cálculo de la diferencia de entalpía molar entre la cavidad vacía del hidrato y las fases del agua coexistentes para el desarrollo de la Ec. (20), resultando la siguiente expresión:

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 - L - \int_{273.2}^T \Delta C_{p_w} dT \quad (21)$$

La cuarta modificación que hace diferente al modelo de Barkan & Sheinin (1993), es el cálculo del potencial esférico de la celda necesario para calcular la constante de Langmuir por la expresión de Lennard-Jones-Devonshire (Ec. 17). Aquí Barkan & Sheinin plantearon correcciones en las cuales consideraron la energía de interacción entre la molécula de gas y las cavidades de la segunda y tercera celda, quedando:

$$W_{ij}(r) = W_{ij}^1(r) + W_{ij}^2(r) + W_{ij}^3(r) \quad (22)$$

Esto hace necesario el cálculo del potencial de interacción de la molécula del gas de inclusión con la molécula de agua en la cavidad, para cada una de las celdas. Para ello se partirá del potencial de Kihara, teniendo una leve modificación de la Ec. (12), quedando:

$$W_{ij}^c(r) = 2Z_j \epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{2a}{Rc} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{Rc^5r} \left(\delta^4 + \frac{2a}{Rc} \delta^5 \right) \right] \quad (23)$$

También, al parámetro dependiente de la estructura, la cavidad y el componente, los autores le hicieron una leve modificación, obteniendo esta nueva expresión:

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc} - \frac{2a}{Rc} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc} - \frac{2a}{Rc} \right)^{-n} \right] \quad (24)$$

Modelo de Chen & Guo (1996)

Este modelo plantea la introducción de nuevos conceptos en el mecanismo de formación de los hidratos, que permitieron el desarrollo de un nuevo modelo para la predicción de las condiciones de su formación. Estos autores derivaron las ecuaciones termodinámicas para los hidratos de gas, suponiendo que la formación de dichos hidratos puede ser descrita por un modelo de adsorción de gas del tipo Langmuir. Chen & Guo describen el proceso de formación de los hidratos de la siguiente manera:

- La cavidad vacía del hidrato y la molécula de gas ocupante son independientes entre sí en el proceso de formación de los hidratos.
- La estructura y la estabilidad del hidrato formado dependen del tamaño de la molécula gaseosa ocupante. Si la misma es muy pequeña, no será posible la formación de un hidrato estable, aún cuando las cavidades estén completamente ocupadas.
- Se considera que la formación de los hidratos no es estequiométrica, es decir, no necesariamente se cumple la ley de conservación de la masa en la reacción de formación del hidrato.
- La distribución de las moléculas gaseosas dentro de las cavidades también puede afectar la estabilidad local del hidrato. Es decir, si la distribución del gas dentro de la cavidad no es uniforme, y hay sitios más ocupados localmente que otros, el hidrato puede ser inestable y en ciertos casos colapsar.

Según estos autores la formación de los hidratos puede ser descrita en dos pasos:

1) La formación de un hidrato básico estequiométrico mediante una reacción cuasi química, lo que quiere decir que las moléculas de agua rodean a las moléculas de gas como una especie de cápsulas, donde se van asociando una a una hasta formar lo que se conoce como el hidrato básico.

Las cavidades unidas permanecen vacías.

2) La adsorción de las moléculas de gas por parte de las cavidades unidas del hidrato básico.

Estos autores aplican el modelo de manera diferente según el número de componentes que tenga la mezcla de hidrocarburos que formen el hidrato. Para predecir las condiciones de formación de hidratos de gas natural para gases puros, los autores realizan los siguientes cálculos.

Para determinar la probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para el caso de hidratos de gases puros, realizan una leve modificación de la Ec. (10), quedando:

$$\theta_j = \frac{C_j f_i}{1 + C_j f_i} \quad (25)$$

La constante de Langmuir la calculan a partir de la Ec. (17), modificando el potencial de celda y el parámetro dependiente de la estructura, la cavidad y la composición, resultando:

$$W_{ij}(r) = 2Z_j \epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11}r} (\delta^{10}) - \frac{\sigma^6}{Rc^5r} (\delta^4) \right] \quad (26)$$

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc} \right)^{-n} \right] \quad (27)$$

donde: $n = 4$ ó 10 .

La fugacidad del componente i puro en fase gas se calcula de la siguiente manera:

$$f_i^0 = e^{\left(\frac{\Delta H_{w,hid(i)g}}{RT\lambda^2} \right)} \left(\frac{1}{C_2} \right) (1 - \theta_1)^\alpha \quad (28)$$

El parámetro α depende de la estructura y se halla a partir de la ecuación:

$$\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (29)$$

La diferencia del potencial químico de la cavidad vacía del hidrato y el agua, se determina con las Ecs. (20), (5), (6) y (7) si es hielo; si es agua líquida se emplea la Ec. (8) en lugar de la Ec. (7).

Para determinar las condiciones de equilibrio, la fugacidad de la especie calculada por la Ec. (28) debe coincidir con la fugacidad calculada a través de cualquier Ecuación de Estado.

Para predecir las condiciones de formación de hidratos en mezclas multicomponentes, realizaron los siguientes cálculos.

Se calcula el parámetro de probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para cada uno de los componentes que forman la mezcla, utilizando las Ecs. (10), (17), (26) y (27). Después se calcula la fugacidad de cada uno de los componentes que conforman la mezcla, utilizando una modificación de la Ec. (28) que toma en cuenta la composición del componente en la fase hidrato, resultando:

$$f_i = x_i e^{\left(\frac{\Delta U_{\text{hidro}}}{RT\lambda^2}\right)} \left(\frac{1}{C_{2i}}\right) \left(1 - \sum_{i=1}^c \theta_{1i}\right)^{\alpha} \quad (30)$$

Al igual que en el caso de un solo componente, la diferencia del potencial químico de la cavidad vacía del hidrato y el agua se determina con las Ecs. (20), (5), (6) y (7) si es hielo; u (8) si es agua líquida.

Finalmente, se despejan las composiciones de los gases presentes en las mezclas a partir de la Ec. (30), y se verifica la formación del hidrato de gas cuando la sumatoria de dichas composiciones resulte igual a la unidad.

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (31)$$

Modelo de Chen & Guo (1998)

Este modelo se fundamenta bajo la misma teoría que le da base al modelo de Chen & Guo (1996). Sin embargo, para este último trabajo se realizaron ciertas simplificaciones que mejoran el procedimiento para predecir las condiciones de formación del hidrato. Para este modelo se obvia el cálculo de la diferencia del potencial entre la cavidad vacía del hidrato y el agua. En sustitución a esto, se desarrollaron correlaciones para estimar las fugacidades que dependen de diversos parámetros tales como la temperatura, la presión y la actividad del agua.

Al igual que su modelo antecesor (Chen & Guo, 1996), la metodología de cálculo va a depender del número de componentes que tiene la mezcla. El procedimiento adoptado por ambos autores para predecir las condiciones de formación de hidratos de gas natural para gases puros es el siguiente.

La probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para el caso de hidratos de gases puros se determina utilizando la Ec. (25), y el cálculo de la constante

de Lagmuir se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$C = X e^{\left(\frac{Y}{T-Z}\right)} \quad (32)$$

donde: Y , X y Z son constantes de la correlación.

Sin embargo, esta correlación no abarca todos los posibles componentes formadores del hidrato de gas, por lo que también se puede utilizar la correlación propuesta por el modelo de Munck et al. (1988).

La fugacidad del gas constituido por un solo componente se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$f_i^0 = f_i^0(T) f_i^0(P) f_i^0(a_w) (1 - \theta_1)^k \quad (33)$$

donde: k es 1/3 para estructuras tipo I, y 2 para estructuras tipo II.

Para poder resolver la Ec. (33) hay que calcular los aportes de las fugacidades dependientes de la presión, la temperatura y la actividad del agua, teniendo las siguientes expresiones matemáticas:

$$f_i^0(P) = e^{\frac{\beta P}{T}} \quad (34)$$

$$\beta = \frac{\Delta V}{\lambda^2 R} \quad (35)$$

También β se puede considerar constante e igual a $4,242 \times 10^{-6}$ K/Pa para hidratos Tipo I y $1,0224 \times 10^{-5}$ K/Pa

$$f_i^0(a_w) = a_w^{-1/\lambda^2} \quad (36)$$

$$f_i^0(T) = A e^{\frac{B}{T-C}} \quad (37)$$

Para hielo se tiene:

$$f_i^0(T) = e^{\frac{D(T-273.2)}{T}} A e^{\frac{B}{T-C}} \quad (38)$$

donde: A , B y C son constantes. La constante D vale 22,5 para estructuras tipo I, y 49,5 para estructuras tipo II.

Para determinar las condiciones de formación del hidrato, la fugacidad de la especie i calculada a partir de la Ec. (33) debe coincidir con la fugacidad calculada a través de una ecuación de estado.

Para el caso de mezclas multicomponentes se tiene que calcular la probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña utilizando las Ecs. (10), (32) o (18).

Luego la fugacidad del componente i en la mezcla de gases se calcula a partir de:

$$f_i^0 = x_i f_i^0(T) f_i^0(P) f_i^0(a_w) \left(1 - \sum_{j=1}^2 \theta_{ij}\right)^k \quad (39)$$

Para resolver la expresión (39) se debe hacer uso, para cada componente, de las Ecs. (34), (35), (36), (37) para agua líquida y (38) para el hielo.

Al igual que el modelo de Chen & Guo (1996), se despejan las composiciones de los gases presentes en las mezclas a partir de la Ec. (39), y se verifica la formación del hidrato de gas cuando la sumatoria de dichas composiciones resulta igual a la unidad, cuya expresión matemática es la Ec. (31).

Modelo de Klauda & Sandler (2000)

Este modelo usa la clásica condición de equilibrio termodinámico de la igualdad de fugacidades, para cada componente en cada fase. El punto de partida de este modelo es entonces:

$$f_w^H = f_w^{hielo(liq)} \quad (40)$$

La fugacidad en la fase hidrato se puede calcular como:

$$f_w^H = f_w^\beta e^{-\frac{\Delta H_w^H}{RT}} \quad (41)$$

Para el cálculo de la diferencia de potencial químico del agua en la fase hidrato, este modelo emplea las modificaciones propuestas por el modelo de Barkan & Sheinin (1993), utilizando las Ecs. (10), (17), (19), (22), (23) y (24).

La fugacidad de la cavidad vacía del hidrato, así como la fugacidad del hielo y del agua líquida, Klauda & Sandler proponen las siguientes expresiones para su cálculo:

Para la cavidad vacía:

$$f_w^\beta = P_w^{sat,\beta} e^{\left(\frac{V_w^{sat,\beta}(P - P_w^{sat,\beta})}{RT}\right)} \quad (42)$$

Para el hielo:

$$f_w^{hielo} = P_w^{sat,hielo} e^{\left(\frac{V_w^{sat,hielo}(P - P_w^{sat,hielo})}{RT}\right)} \quad (43)$$

Para agua líquida:

$$f_w^{liq} = x_w \gamma_w P_w^{sat,liq} e^{\left(\frac{V_w^{sat,liq}(P - P_w^{sat,liq})}{RT}\right)} \quad (44)$$

Para poder emplear las Ecs. (42), (43) y (44) se deben hallar las presiones de saturación y los volúmenes de cada fase. Este modelo plantea que para hallar los respectivos volúmenes se deben aplicar las siguientes ecuaciones:

Para cavidades vacías hidratos tipo I (P [MPa] y T [K]):

$$V_w^{sat,\beta} = \left(\begin{array}{l} 11,835 + 2,217 \times 10^{-5} T \\ + 2,242 \times 10^{-6} T^2 \\ - 8,006 \times 10^{-9} P + 5,448 \times 10^{-12} P^2 \end{array} \right) \frac{10^{-30} Na}{NI_w} \quad (45)$$

Para cavidades vacías de hidratos tipo I (P [MPa] y T [K]):

$$V_w^{sat,\beta} = \left(\begin{array}{l} 17,13 + 2,49 \times 10^{-4} T \\ + 2,013 \times 10^{-6} T^2 \\ + 1,009 \times 10^{-9} T^3 \\ - 8,006 \times 10^{-9} P + 5,448 \times 10^{-12} P^2 \end{array} \right) \frac{10^{-30} Na}{NI_w} \quad (46)$$

Para hielo (P [MPa] y T [K]):

$$V_w^{sat,hielo} = 1,912 \times 10^{-5} + 8,387 \times 10^{-10} T + 4,016 \times 10^{-12} T^2 \quad (47)$$

Para agua líquida (P [MPa] y T [K]):

$$\ln(V_w^{sat,liq}) = -10,9241 + 2,5 \times 10^{-4} (T - 273,15) - 3,532 \times 10^{-4} (P - 0,101325) + 1,559 \times 10^{-7} (P - 0,101325)^2 \quad (48)$$

La presión de saturación la hallan a partir de la siguiente correlación:

$$\ln(P_w^{sat,\beta(hielo/liq)}) = A \ln(T) + \frac{B}{T} + C + DT \quad (49)$$

donde: A , B , C y D son constantes.

La condición de equilibrio se alcanzará cuando las Ecs. (41) y (43) o (44) satisfagan la condición propuesta en la Ec. (40).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudiaron cuatro mezclas diferentes para la evaluación de los siete modelos rigurosos antes expuestos. Algunas mezclas tienen composición constante y otras composiciones variables, para el rango de presión y temperatura. En todos los modelos se utilizó la Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave (Soave, 1972), debido a la sencillez de su expresión y a la buena predicción de las propiedades de hidrocarburos puros y sus mezclas. Hay que resaltar que los

análisis que a continuación se presentan se enfocan en los rangos de presión y temperatura, ya que estas son variables independientes del tipo de estructura que forman el hidrato, así como las cavidades y componentes que conforman a la mezcla.

En la Tabla 1 se presentan los sistemas empleados, señalando el tipo de hidrato que se forma, el número de puntos (NP), los rangos de temperatura (T) y presión (P) con su respectiva referencia bibliográfica. Posteriormente en la Tabla 2, se presentan los errores relativos porcentuales promedios, obtenidos al aplicar los modelos rigurosos a las mezclas estudiadas.

Tabla 1. Datos experimentales empleados para el cálculo de los modelos rigurosos

Sistema	Tipo de Hidrato	NP	Rango de P (MPa)	Rango de T (K)	Referencia
Metano	I	15	1,8-9,8	262,4-285,9	Sloan & Koh (2008)
Etano-propano	I y II	67	0,4-1,1	273,4-288,2	Holder & Hand (1982)
Metano-n-butano	II	18	1,8-3,0	276,0-288,5	Ng & Robinson (1976)
Metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono	II	15	1,6-22,9	277,7-297,7	Wilcox et al. (1941)

Tabla 2. Errores relativos porcentuales promedio al aplicar los modelos rigurosos de Van der Waals & Platteuw (1959), Parrish & Prausnitz (1972), Munck et al. (1988), Barkan & Shenin (1993), Chen & Guo (1996; 1998) y Klauda y Sandler (2000)

Sistema	Van der Waals & Platteuw (1959) (%)	Parrish & Prausnitz (1972) (%)	Munck et al. (1988) (%)	Barkan & Shenin (1993) (%)	Chen & Guo (1996) (%)	Chen & Guo (1998) (%)	Klauda & Sandler (2000) (%)
Metano	1,44	80,99	2,08	14,29	8,93	1,08	19,16
Etano-propano	10,7	60,4	9,3	14,1	24,1	25,8	24,32
Metano-n-butano	7,77	88,50	6,65	12,10	39,16	24,82	22,43
Metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono	4,12	78,26	0,25	8,42	39,67	98,84	49,37
Promedio de errores (%)	6,01	77,04	4,57	12,23	27,97	37,64	28,82

A continuación, en la Figura 3, se presentan los diagramas de temperaturas de formación predichas por los modelos en función de la presión para cada uno de los sistemas estudiados.

Es importante resaltar que para obtener los diagramas de temperatura en función de la presión se partió de la presión de formación y de la composición del gas natural reportada en la literatura, y se calculó la temperatura de formación a través de los modelos rigurosos a esas condiciones. Finalmente, se comparó la temperatura de formación experimental con la temperatura predicha por cada uno de

los modelos.

Sistema metano

En la Figura 3 se puede apreciar que las temperaturas predichas por los modelos de Van der Waals & Platteuw (1959), Munck et al. (1988) y Chen & Guo (1998) presentan menor desviación con respecto a la temperatura experimental, superponiéndose en la línea que los representa y obteniendo un error relativo promedio de 1,44 %, 2,08 % y 1,08 %, respectivamente.

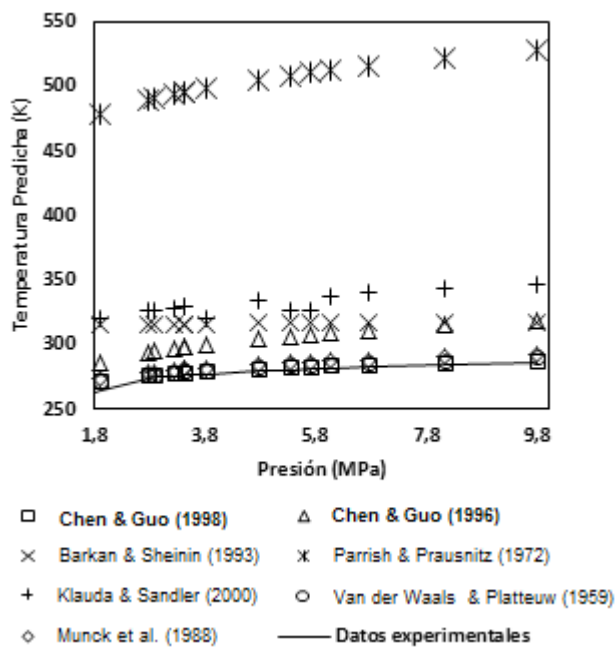


Figura 3. Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por modelos rigurosos para el sistema de metano

Por su parte el modelo de Parrish & Prausnitz (1972) presenta la mayor desviación con respecto a las temperaturas experimentales, estando muy alejado y con un error relativo promedio de 80,99 %.

El resto de los modelos evaluados, como el de Chen & Guo (1996) y el modelo propuesto por Klauda & Sandler (2000), no se encuentran tan distantes de la línea de los puntos experimentales. Sin embargo, presentan errores relativos promedios significativos de 8,93 % y 19,16%, respectivamente.

Sistema etano-propano

Para el sistema de etano-propano, se aprecia que las menores desviaciones con respecto a las temperaturas experimentales se obtienen con la aplicación nuevamente de los modelos de Van der Waals & Platteuw (1959) y Munck et al. (1988). Sin embargo, esta vez no se superponen con la línea experimental y los errores relativos promedio obtenidos fueron de 10,7 % y 9,3%, respectivamente, siendo éstos los errores más altos al ser comparados con los errores obtenidos para los otros sistemas estudiados.

El otro modelo cuyas temperaturas predichas se acercan bastante a las temperaturas experimentales es el modelo de Barkan & Sheinin (1993), con un error porcentual promedio de 14,1 %, mientras que las temperaturas predichas por el modelo de Parrish & Prausnitz (1972) siguen alejadas de

las temperaturas experimentales, con un error porcentual de 60,4 %, error que al ser comparado con los errores obtenidos para los otros sistemas estudiados, resulta ser el menor.

El modelo de Chen & Guo (1998) presenta una mayor desviación si se compara con el sistema de metano, con un error promedio de 25,8%, valor muy cercano al reportado por Chen & Guo 1996 que es de 24,1 %. Ambos modelos empeoran su desempeño a altas presiones (Figuras 3 y 4)

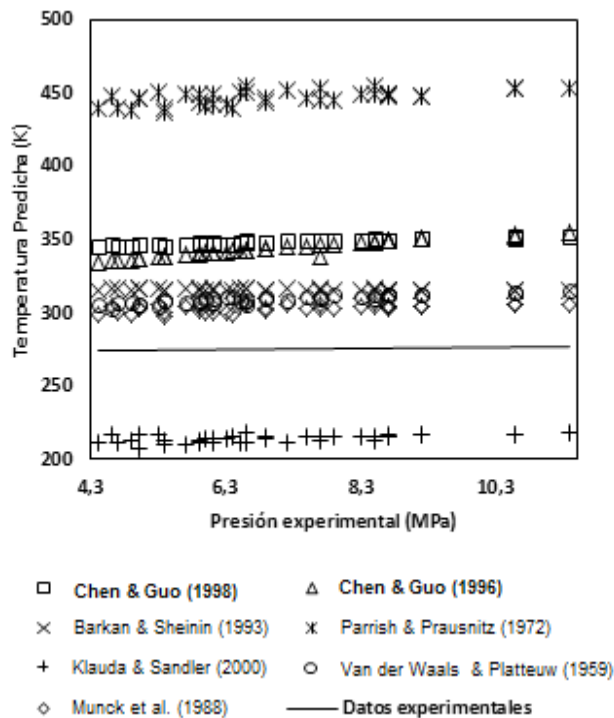


Figura 4. Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por modelos rigurosos para el sistema etano-propano

Sistema metano-n-butano

Los modelos de Van der Waals & Platteuw (1959), Munck et al. (1988), Barkan & Sheinin (1993) son los que predicen las temperaturas más cercanas a las experimentales, con errores relativos promedio de 7,77 %, 6,65 %, 12,10 %, respectivamente.

El modelo de Parrish & Prausnitz (1972) reporta el mayor error relativo promedio al compararlos con los demás sistemas estudiados con un 88,50%, mientras que los modelos de Chen & Guo (1996, 1998) mantienen las mismas tendencias presentadas en los sistemas estudiados anteriormente. En primer lugar, se obtuvo una pobre predicción a altas presiones y en segundo lugar, la presencia del butano que al ser un hidrocarburo un poco más grande que el propano, afectó notablemente el desempeño de todos los modelos (Figura 5).

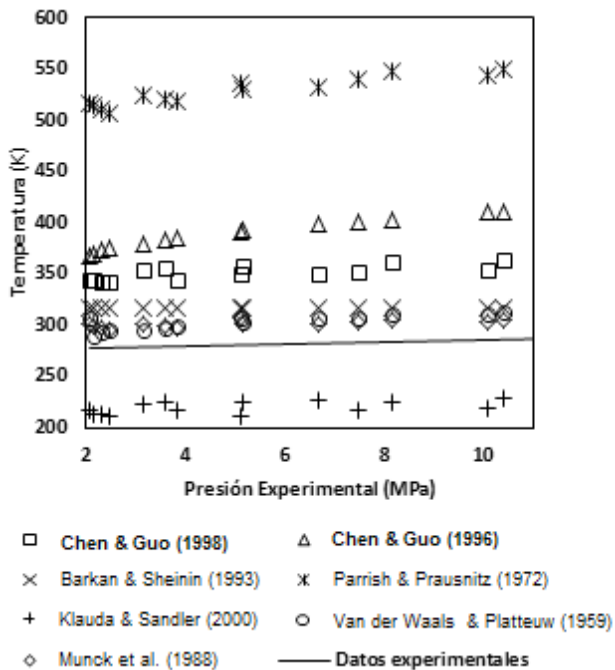


Figura 5. Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por modelos rigurosos para el sistema de metano-n-butano

Sistema metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono

En este sistema los modelos de Van der Waals & Platteuw (1959), Munck et al. (1988) y Barkan & Sheinin (1993) presentan la menor desviación con respecto a la temperatura experimental, cuyos errores relativos promedio obtenidos son 4,12 %, 0,25 % y 8,42% respectivamente, siendo estos los errores más bajos en comparación con los encontrados para los otros sistemas analizados.

Los modelos de Parrish & Prausnitz (1972), Chen & Guo (1998) y Klauda & Sandler (2000) presentaron una gran desviación con respecto a la temperatura de formación experimental, presentando errores relativos promedio de 78,26%, 98,84% y 49,37%, respectivamente (Figura 6).

Evaluación del modelo de Van der Waals & Platteuw (1959)

El modelo de Van der Waals & Platteuw (1959) presentó un error total promedio de 6,01%, cifra que permite concluir que es uno de los modelos rigurosos más confiables para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos.

A pesar de ser el primer modelo que se desarrolló para el modelaje de la formación de estos compuestos de inclusión, este modelo se puede utilizar tanto para

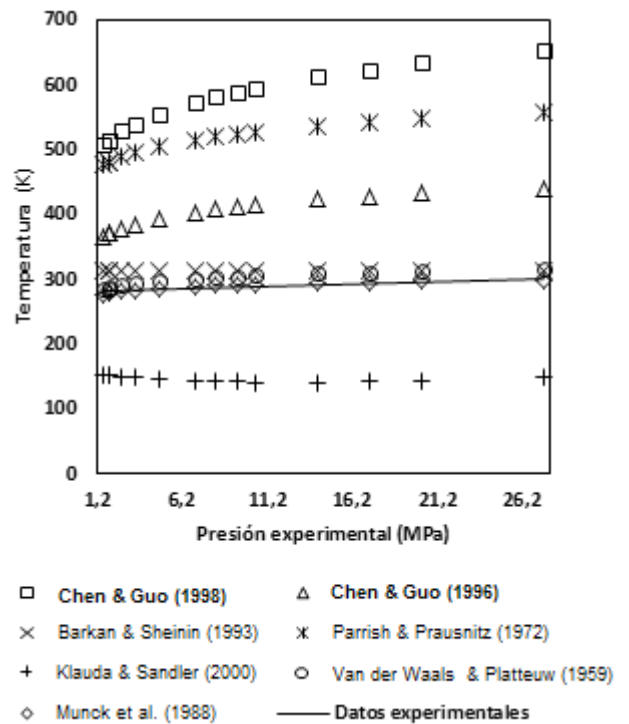


Figura 6. Temperaturas experimentales de formación de hidratos y las predichas por modelos rigurosos para el sistema de metano, etano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono

mezclas multicomponentes como para mezclas de un solo hidrocarburo. Sin embargo, presenta una menor desviación cuando el sistema está conformado por un solo hidrocarburo (p.e., metano). En términos generales, el error obtenido va disminuyendo a medida que aumenta la presión.

Evaluación del modelo de Parrish & Prausnitz (1972)

Este modelo es el que arroja errores porcentuales más elevados para todos los sistemas, obteniendo un error porcentual promedio de 77,04%. Sin embargo, el error disminuye a medida de que se baja la presión en el sistema. Investigaciones previas realizadas por Ng & Robinson (1976) y Schroeter et al. (1983) demuestran que este modelo, para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos tipo II, arroja errores de la temperatura predicha con respecto a la temperatura experimental entre 50 y 80%. Esto se debe a que las constantes de la correlación para la determinación de las constantes de Lagmuir fueron determinadas para un rango de presión entre 0 y 1 MPa. Al aumentar la presión del sistema por encima de este rango, el modelo presenta las desviaciones reportadas anteriormente.

Evaluación del modelo de Munck et al. (1988)

El modelo de Munck et al. (1988) arrojó resultados

bastantes cercanos a los valores experimentales en la mayoría de los sistemas estudiados, y casi resultados exactos para el sistema de metano, etano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. El error total promedio que obtuvo este modelo fue de 4,57 %, lo que lo convierte en el modelo más confiable de todos los modelos evaluados, tanto para mezclas multicomponentes como para sistemas de un solo hidrocarburo. A medida que se aumentan los valores de presión entre 5 y 20 MPa mejor se comporta el modelo. A presiones bajas, por debajo de 4 MPa, el modelo comienza a fallar, prediciendo temperaturas más alejadas a las experimentales. Esto se debe a que las constantes de la correlación para la determinación de las constantes de Langmuir, fueron determinadas para un rango de presión entre 5 y 20 MPa. Al disminuir la presión por debajo de este rango el modelo presenta las desviaciones señaladas anteriormente.

Evaluación del modelo de Barkan & Sheinin (1993)

Este modelo arrojó un error porcentual promedio de 12,23%, presentando menores errores para aquellos sistemas cuyas presiones se encontraban entre 10 y 22 MPa. A presiones más bajas, por debajo de los 3 MPa, el desempeño del modelo no es tan bueno.

Evaluación del modelo de Chen & Guo (1996)

El modelo de Chen & Guo, 1996; presentó un error porcentual promedio de 27,97 %, valor significativo en comparación con los demás modelos. Este modelo presenta desviaciones a elevadas presiones, entre 15 y 23 MPa. Sin embargo, a presiones bajas y moderadas entre 1 y 10 MPa, el error disminuye considerablemente. Esto es debido a que a medida que aumenta la presión, la suposición de volumen constante del hidrato pierde validez, afectando así el cálculo de los potenciales químicos entre la fase hidrato y las fases coexistentes.

Evaluación del modelo de Chen & Guo (1998)

Este modelo fue desarrollado como una simplificación del modelo del año de 1996. Para sistemas conformados por un solo hidrocarburo, el modelo resulta ser bastante preciso, presentado un error promedio para el caso del metano de 1,08 %. Sin embargo, para sistemas multicomponentes presenta desviaciones ya que el cálculo de la constante de Langmuir requiere del uso de una correlación que no está extendida para todos los componentes de interés. Por lo tanto, se tuvieron que estimar dichas constantes a través del método presentado por Munck et al. (1988). El error relativo promedio resultó ser 37,64 %, uno de los más altos que

han sido reportados en este trabajo. Este modelo presenta mayores desviaciones a altas presiones, entre 10 y 25 MPa. Sin embargo, cuando la presión es baja, entre 0 y 10 MPa y el sistema está conformado por los componentes cuyas constantes de Langmuir se pueden determinar a través de la correlación propuesta en el trabajo, las desviaciones son pequeñas, como es el caso del sistema con metano.

Evaluación del modelo de Klauda & Sandler (2000)

El modelo de Klauda & Sandler (2000); reportó un error porcentual promedio de 28,82 % muy cercano al arrojado por el modelo de Chen & Guo, 1996. Este modelo es bueno a presiones bajas y moderadas, entre 5 y 15 MPa, y no puede ser empleado para todo tipo de compuestos ya que sólo fue desarrollado para un grupo de hidrocarburos, entre ellos el metano, etano, propano y n-butano. El modelo propuesto presenta desviaciones para las mezclas multicomponentes, ya que este modelo fue desarrollado para sistemas de un solo hidrocarburo, tal como se puede observar en el incremento de los errores para los sistemas etano-propano, metano-n-butano 24,32 y 22,43%, respectivamente. Para poder aplicarlo a los sistemas multicomponentes, hay que calcular las fugacidades como lo hacen los modelos de Chen & Guo (1996, 1998) para estos sistemas.

CONCLUSIONES

El modelo de Munck et al. (1988) y el de Van der Waals & Platteuw (1959) resultaron ser los modelos que tuvieron el mejor desempeño, reportando los errores relativos promedio más bajos para las mezclas estudiadas, reportando errores promedios globales 4,57 % y 6,01%, respectivamente. Estos dos modelos se comportan mejor a condiciones de alta presión.

El modelo de Parrish & Prausnitz (1972) presentó las mayores desviaciones para todos los sistemas, en el rango de temperatura y presión estudiado, reportando un error promedio global de 77,04%.

En líneas generales los modelos rigurosos presentan un mejor desempeño a altas presiones.

La mayoría de los modelos se basan en la teoría propuestas por Van der Waals & Platteuw (1959) y la mejoría en su desempeño depende de la manera como se estiman las constantes de Langmuir, las cuales afectan notablemente el cálculo los potenciales químicos entre la fase de hidrato y las fases coexistentes.

ABREVIATURAS

a	Radio de una cavidad [m]
a_w	Actividad del agua
c	Número total de componentes
C	Constante de Langmuir
C_p	Capacidad calorífica [J/molK]
f	Fugacidad [Pa]
h	Entalpía molar [J/mol]
k	Constante de Boltzmann
L	Calor de fusión del hielo a 273,2 K [J/mol]
Na	Número de Avogadro
NI_w	Número de moléculas de agua presentes en estructura tipo I (46 moléculas)
NII_w	Número de moléculas de agua presentes en estructura tipo II (136 moléculas)
P	Presión [Pa]
r	Distancia radial [m]
R	Constante de los gases
R_c	Radio de la celda[m]
T	Temperatura [K]
V	Volumen molar [m ³ /mol]
x_i	Fracción molar del componente i
$W_y(r)$	Potencial esférico a una distancia radial r del centro de la cavidad específico para la interacción de la molécula del gas de inclusión y la molécula de agua en la cavidad [J]
Z_j	Número de coordinación de la cavidad j
Δ	Cambio en alguna propiedad
α'	Parámetro que depende del tipo de estructura [J/molK]
ε	Energía característica [J]
δ	Parámetro dependiente de la estructura, cavidad y del componente
γ	Coefficiente de actividad
θ	Probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad j
ϑ	Número de cavidades por moléculas de agua presente en la fase hidrato. Para hidratos tipo I: $\vartheta_1=1/23$; $\vartheta_2=3/23$. Para hidratos tipo II: $\vartheta_1=1/17$; $\vartheta_2=2/17$
μ	Potencial químico [J/mol]
σ	Distancia entre los puntos más cercanos de las superficies de las moléculas de gas [m]
λ_1, λ_2	Número de cavidades por moléculas de agua presente en la fase hidrato. Para hidratos tipo I: $\lambda_1=1/23$; $\lambda_2=3/23$. Para hidratos tipo II: $\lambda_1=1/17$; $\lambda_2=2/17$

Superíndices y subíndices

H	Fase de hidrato
$hielo$	Fase hielo
liq	Fase líquido
β	Fase cavidad vacía del hidrato
w	Componente agua
o	Estado de referencia (273,2 K y 0 Pa)
j	Tipo de cavidad (grande o pequeña) j=1 para cavidad pequeña; j=2 cavidad grande
i	Componente i de la mezcla
sat	Condiciones de saturación
$1,2$	Tipo de cavidad 1=pequeña; 2=grande

REFERENCIAS

- AVLONITIS, D. (1994). The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data. Chem. Eng. Sci. 49 (8); 1161-1173.
- Barkan, E.S. & Sheinin, D.A. (1993). A general technique for the calculation of formation conditions of natural gas hydrates. Fluid Phase Equil. 86; 111-136.
- CARROLL, J. (2003). Natural gas hydrates: A guide for engineers. E.E.U.U: Editorial Elsevier. 1-100
- CHEN, G. & GUO, T. (1996). Thermodynamic modeling of hydrate formation based on a new concepts. Fluid Phase Equil. 122; 43-65.
- CHEN, G. & GUO, T. (1998). A new approach to gas hydrate modeling. Chem. Eng. J. 71; 145-151.
- ENGLEZOS, P. (1993). Clathrate Hydrates. Ind. Eng. Chem. Res. 32; 1251-1274.
- HAMMERSCHMIDT, E. G. (1934). Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind.Eng.Chem. 26(8); 851-855.
- 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.
- KLAUDA, J. B & SANDLER, S. I. (2000). A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. Ind. Eng. Chem. Res. 39; 3377-3386.
- MAKOGON, Y. F. (1997). Hydrates of hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Pennwell publishing. 1-200.

- MEHTA, A. & SLOAN, E. D. (1994). A thermodynamic model for structure-H Hydrates. *AIChE J.* 40 (2); 312-320.
- MUNCK, J., SKJOLD-JORGENSEN, S., RASMUSSEN, P. (1988). Computations of the formation of gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 43(10); 2661-2672.
- NARDONE, V., MÜLLER, M., BOUZA, A., SÁNCHEZ, Y., MONTBRUN, J. (2009). Evaluación de modelos empíricos para la predicción de hidratos de gas natural. *Revista de la facultad de Ingeniería (UCV, Caracas)* 24(3); 21-31.
- NG, H. J. & ROBINSON, D. B. (1976). The role of n-butane in hydrate formation. *AIChE J.* 22 (4); 656-661.
- PARRISH, W. & PRAUSNITZ, J. (1972). Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 11(1); 27-35.
- SCHROETER, J. P., KOBAYASHI, R., HILDEBRAND, M. A. (1983). Hydrate decomposition conditions in the H₂S-methane-water system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22; 361-364.
- SLOAN, E. & KOH, C. (2008). *Clathrate hydrates of natural gases*. (3ra edición), E.E.U.U: Editorial CRC Press. 1-679.
- SLOAN, E. JR. (2000). Clathrate hydrates: The other common solid water phase. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39; 3123-3129.
- SOAVE, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 27; 1197-1203.
- THOMPSON, H., SOPER, A. K., BUCHAMAN, 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.
- VAN DER WAALS, J. H. & PLATTEUW, J. C. (1959). Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2; 2-57.
- WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L. (1941). Natural gas hydrates. *Ind. Eng. Chem.* 33(5); 662-665.