

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS METANO MEDIANTE EL EMPLEO DE SIMULADORES COMERCIALES DE PROCESOS.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mujica C. Ángela G.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS METANO MEDIANTE EL EMPLEO DE UN SIMULADOR COMERCIAL EN PROCESOS.

Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez.

Co-Tutor Académico: Prof. Leonardo Oropeza.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mujíca C. Ángela G.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

Caracas, 01 de Noviembre de 2010

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Ángela Gabriela Mujica Cortéz, titulado:

**“EVALUACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS
DE GAS METANO MEDIANTE EL EMPLEO DE SIMULADORES
COMERCIALES DE PROCESOS”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Alfredo Vilorio

Jurado

Profa. Alejandra Meza

Jurado

Prof. Francisco Yáñez

Tutor

Profa. Leonardo Oropeza

Co-Tutor



DEDICATORIA

*A mi madre por siempre creer en mí, por hacer de mí lo que hoy en día soy,
porque sin su apoyo no estuviera aquí, y con mucho esfuerzo me ha dado todo
lo que he requerido para culminar mi carrera.*

¡Por eso mi éxito te lo dedico a ti mamá!



AGRADECIMIENTOS

A Dios que todo lo puede, grande y poderoso, por llenarme de fuerza y valentía y permitirme seguir adelante en todo momento y alcanzar una de mis grandes metas.

A mi mamá, quien me ha enseñado que con esfuerzo, optimismo y entusiasmo, todo se puede alcanzar. Siempre teniendo las palabras precisas para animarme ¡hija no te aflijas que tú puedes! o ¡sigue adelante que todo te saldrá bien! y hoy en día con lágrimas en los ojos le digo: ¡Mami lo logré! ¡Gracias por tu apoyo! ¡Ya me comí las verdes, ahora vendrán las maduras! ¡¡¡TE AMO!!!

A mi hermanito, mi amigo, por ser como es, por su apoyo y por esos consejos que más de una vez me ha dado, por ser mi confidente, ¡TE QUIERO MANITO!

A mi Ale, mi gran amigo, mi compañero de estudios y de vida, gracias por tu apoyo y comprensión sobre todo en mis momentos de amargura, siempre haciéndome reír y regalándome momentos llenos de alegrías y felicidad, mi logro también es tuyo mi bello. Un sueño hecho realidad y lo logré contigo... El Aula Magna nos espera mi bello... ¡¡¡AMO MUCHO!!!

A mis tíos, Mundito y Sonia por siempre estar pendiente de mí y ser como unos padres para mí, con sus sabios consejos de vida y universitarios, gracias por abrirme las puertas de su casa. **Carlos Javier, Ramón y Lorena**, que desde lejos me brindaron su apoyo y me llenaron de bendiciones.

A mis primitos, Sofía, Rafael Alejandro, José Humberto, Luis Humberto y Julia Victoria, que me han brindado el cariño y afecto familiar. Mi princesa Sofía, siempre me alegra la vida y me hace sonreír.

A mis más que amigas, hermanas: Milagros, mi compinche desde tercer grado, siempre brindándome su mano amiga incondicionalmente y apoyándome, ¡gracias chochita! **Mafamalavé**, mi confidente, amiga incondicional, mi hermanita de toda la vida, celebrando conmigo mis triunfos y apoyándome en mis caídas, gracias amita. **Marianna** (Mi Enku, I Wish) mi diario personal, quien sabe todo de mí porque se lo he contado o porque simplemente me conoce, mil gracias por estar ahí en la buenas y en las malas. Finalmente pero no menos importante, **Eve**, a quien debo gran parte de la responsabilidad de haber elegido ésta carrera, gracias ami bella por apoyarme y alentarme con tus palabras, siempre has estado ahí para mí sin importar el qué, cómo, ni cuándo, ¡gracias mi psicologa! ¡¡¡LAS AMO!!!

A la Sra. Amparo y a Johnny, por abrirme las puertas de su casa y recibirme como una más de la familia. ¡Muchísimas gracias!



A mis hermanitas de la UCV: Denise y Dayenni, con quienes compartí más de la mitad de la carrera y con ella muchas alegrías, tristezas, molestias y que hoy en día podemos festejar y dar gracias a Dios (y/o a Krishna) porque todo el esfuerzo y los sacrificios ya están siendo recompensados, ¡gracias tontas!

A mis amigos y compañeros de la UCV, de la básica, Volcán, Fava, Tomas Z, Marianela, Eliana y a los que ya no están con nosotros Miku y Joel, gracias por los momentos compartidos. A mis amigos de la escuela, Ángela L, Benito, Cindy, Marianinha, Jean, Tere, Francisco, Richard, Ramón, Husse, José A, Miguel y Barbara, con quienes compartí muchas horas de clases, estudios y largos e incomprensibles parciales y hoy en día compartimos el cielo del Aula Magna.

A Leudith, por la amistad y asesoría incondicional que siempre me brindó y por considerarme como una más de sus apreciados pasantes ¡Muchísimas gracias!

A mis profesores de la UCV, quienes contribuyeron en mi formación como Ingeniero Químico, llenos de experiencias y muchos conocimientos, Prof. Humberto Kum, Prof. Leonardo Oropeza, Prof. Moreno, Prof. Jesús Hernández, Prof, Armando Vizcaya, Profa, Lucy Monsalve, Prof. Wadú Baré y Profa. Jholiny.

A la Universidad Central de Venezuela, por brindarme en sus aulas, largos pasillos y hermosos jardines una acogedora estadía, una extensión de mi hogar, y permitirme vencer las sombras formándome como Ingeniero Químico en su casa.

A mi tutor Francisco Yánez (Yeyin), buen educador, excelente jefe, pero como amigo no hay quien le gane ¡Mi Papá de la UCV! siempre con muy buenas ideas académicas y sabios consejos de la vida, gracias por creer en mí y apoyarme a seguir adelante a pesar de las dificultades ¡lo logramos muchachón!

A Mary Llamedo, mi tutora Ad honorem, para quien no tengo palabras para describir el apoyo que me ha brindado, siempre pendiente y sacando un tiempito del que no tiene para asesorarme y ayudarme ¡Muchísimas Gracias Muchachita!

A la Sra. Yraida, a la Sra Beatriz y a Kisbeth, con las que siempre conté e innumerables veces me sacaron de apuros.

A el Ing. Edgar Chacón, quien me brindo gran ayuda durante la realización de éste trabajo de grado a través de sus grandes conocimientos y consejos profesionales.

Ángela G. Mujica C.

“Cada vez más alto y cada vez más lejos” ¡Excélsior!

Rafael Martin Belmonte



Mujica C., Ángela G.

EVALUACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS METANO MEDIANTE EL EMPLEO DE SIMULADORES COMERCIALES DE PROCESOS

Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez. Leonardo Oropeza. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2010, 60 pág.

Palabras clave: Hidratos, Tuberías, Predicción de hidratos, Simuladores: Aspen Plus, Aspen Hysys, Pro II.

Resumen.

En la actualidad, los hidratos de gas son vistos como la mayor fuente potencial para cubrir los requerimientos energéticos del gas natural en un futuro no muy lejano. Pero no siempre se han visto desde esa perspectiva, y aun hoy en día siguen representando un importante problema en la industria gasífera y petrolera, en el área de aseguramiento de flujo, ya que son los principales causantes de las obstrucciones y bloqueos de las líneas de tuberías. Pero la realización de los estudios experimentales resulta ser muy costoso, por lo cual se recurre a la simulación de dicho proceso. En el presente trabajo se muestran los resultados del análisis y evaluación de los simuladores comerciales de procesos como Pro II, Hysys y Aspen Plus en la simulación de la formación de hidratos de gas metano en tuberías de transporte. En una primera etapa se evaluó la formación de los hidratos empleando el de equilibrio, de manera de representar las condiciones experimentales reportadas en la literatura, basándose en las condiciones de presión y temperatura de formación de éstos. Posteriormente se realizó la evaluación en un Reactor Flujo Pistón empleado para emular la reacción de formación de los hidratos, simular a una tubería de transporte de gas natural. Partiendo de los resultados cinéticos y termodinámicos arrojados por el reactor de equilibrio, a forma de evaluar la capacidad del simulador de modelar el proceso. Por último se realizó un análisis de sensibilidad de las variables involucradas en el RFP, tales como longitud del reactor, cinética de formación, diámetro del reactor, y composición de alimentación de la mezcla, de forma de establecer las de mayor influencia sobre el proceso en estudio. En la evaluación de los simuladores se obtuvo como resultado que Hysys y Aspen Plus bajo la metodología empleado no lograron simular la formación de hidratos de manera correcta. Sin embargo, Pro II si logró definirlos en su totalidad, por lo cual fue el simulador que se empleo para el resto del modelado.



ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
CAPÍTULO I.....	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.2.1. Objetivo General	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	4
CAPITULO II	5
MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. ASEGURAMIENTO DE FLUJO	5
2.2. HIDRATOS DE GAS	8
2.2.1. Depósitos de Hidratos de Gas	9
2.2.2. Zonas de Hidratos	10
2.2.3. Estructuras de los Hidratos de Gas Natural.....	11
2.2.4. Formación de Hidratos de Gas Natural.....	15
2.2.5. Equilibrio de Fase de los Hidratos de Gas	22
2.3. REACTORES (<i>Coronado, 2009</i>).....	23
2.3.1. Reactor de Gibbs.....	23
2.4. SIMULADORES (<i>Martínez S y col, 2003</i>).....	25
2.4.1. Descripción de los simuladores.....	27
2.4.2. Simuladores desarrollados para formación de Hidratos de Gas.....	33
CAPÍTULO III.....	34
METODOLOGÍA	34
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	34
3.1.1. Revisión de los Fundamentos de los Simuladores	34
3.1.2. Recopilación de Datos.....	35



3.2. DEFINICIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS METANO PARA CADA PAQUETE COMERCIAL	35
3.2.1. Elección del modelo termodinámico a emplear	35
3.2.2. Condiciones de operación	36
3.3. ESTABLECER EL MODELO DE REACTOR A EMPLEAR PARA CADA UNO DE LOS PAQUETES COMERCIALES.....	36
3.3.1. Reactor Gibbs.....	37
3.3.2. Reactor de Equilibrio	38
3.4. EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS EN TUBERÍAS DE TRANSPORTE	41
3.4.1. Reactor Flujo Pistón.....	41
3.5. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO	41
3.6. EVALUACIÓN Y VALORIZACIÓN DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS.....	42
3.7. VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN	42
4.1. DEFINICIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS METANO PARA CADA UNO DE LOS SIMULADORES.....	44
4.2. EMPLEO DEL REACTOR GIBBS.....	45
4.3. EMPLEO DEL REACTOR DE EQUILIBRIO	46
4.4. EMPLEO DEL REACTOR FLUJO PISTÓN.....	51
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	58
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
ANEXOS	61



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1 .- Comparación de los Aspectos Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.	29
Tabla N°2 .- Comparación de los Aspectos No Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.	31
Tabla N°3 .- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio. Para Distintas K_{eq}	38
Tabla N°4 .- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio. Variación de las condiciones de Presión y Temperatura.....	38
Tabla N°5 .- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para las distintas alimentaciones de agua	39
Tabla N°6 .- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para una alimentación de agua de 0,01 en fracción molar.....	39
Tabla N°7 .- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para la quinta prueba).....	40
Tabla N°8 .- Variación de las condiciones de Presión y Temperatura.	48
Tabla N°9 .- Efecto de la presencia de contaminantes en el gas sobre la conversión.	54
Tabla N°10 .- Potenciales termodinámicos empleados para caracterizar los hidratos.	61
Tabla N°11 .- Propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleados para caracterizar los hidratos de gas metano en el reactor de equilibrio.....	61
Tabla N°12 .- Propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleados para caracterizar los hidratos de gas metano en el reactor flujo pistón.....	62
Tabla N°13 .- Composición típica de Gas Natural.....	63



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1.- Tipos de yacimientos.	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 2.- Fuentes de gas metano.	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 1.- Hidratos de Gas.....	9
Figura N° 2.- Balance del gas metano.....	10
Figura N° 3.- Distribución mundial de las acumulaciones de hidratos de gas.....	10
Figura N° 4.- Estructuras de las Celdas de los Hidratos de Gas	12
Figura N° 5.- Cavidades que conforman los Hidratos tipo I (sI)	13
Figura N° 6- Cavidades que conforman los Hidratos tipo II (sII)	14
Figura N° 7- Cavidades que conforman los Hidratos tipo H (sH).....	15
Figura N° 8.- Diagrama de comparación entre el tamaño de la molécula huésped, tipo de hidrato y cavidades ocupadas por los formadores de hidratos	17
Figura N° 9.- Mecanismo de formación de hidratos.....	19
Figura N° 10.- Formación de Hidratos de Gas en Tuberías.....	20
Figura N° 11.- Diagrama de fases de Hidratos de metano.....	22
Figura N° 12.- Datos de entrada y salida del Reactor	24
Figura N° 13.- Datos de Entrada y Salida del RFP.....	24
Figura N° 14.- Coeficiente de Actividad y Energía de Activación.....	41
Figura N° 15.- Conversión en función de la constante de equilibrio para $Z_{H_2O}=0,05$	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 16.- Efecto de la temperatura en la conversión.	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 17.- Conversión en función de la K_{eq} para $Z_{H_2O}=0,01$ ¡Error! Marcador no definido.	
Figura N° 18.- Conversión en función de la K_{eq} para $Z_{H_2O}=0,10$	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 19.- Conversión en función del agua de alimentación ...	¡Error! Marcador no definido.
Figura N° 20.- Variación de la conversión en función del flujo molar de hidratos ...	50



Figura N° 21.- Variación de la conversión en función de la energía de activación... 51	51
Figura N° 22.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 3.000 m ... 52	52
Figura N° 23.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 30.000 m . 52	52
Figura N° 24.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 300.000 m 52	52
Figura N° 25.- Conversión en función del diámetro del reactor. 53	53
Figura N° 26.- Tipos de yacimientos 66	66
Figura N° 27.- Fuentes de gas metano 67	67
Figura N° 28.- Comparación entre el tamaño de la molécula huésped, tipo de hidrato y cavidades ocupadas por los formadores de hidratos 70	70
Figura N° 29.- Disociación de hidratos de gas..... 75	75
Figura N° 30.-Métodos convencionales en la disociación de hidratos en tuberías ¡Error! Marcador no definido. 76	76
Figura N° 31.-Métodos no convencionales en la disociación de hidratos en tuberías ¡Error! Marcador no definido. 78	78



LISTA DE ABREVIATURAS

sI	Estructura de tipo I de hidratos
sII	Estructura de tipo II de hidratos
sIII	Estructura de tipo III de hidratos
n_i	número de aristas de cara del tipo i
m_i	cantidad de caras con n_i cantidad de lados
SC	cavidad pequeña
LC	cavidad grande
CH ₄	Metano
H ₂ O	Agua
CH ₄ ·6H ₂ O	Hidrato de Metano
H ₂ S	Sulfuro de Hidrógeno
N ₂	Nitrógeno
CO ₂	Dióxido de Carbono
C ₂ H ₆	Etano
GPSA	Gas Processors Suppliers Association
MPa	Mega Pascal
K	Grados Kelvin
RFP	Reactor Flujo Pistón
°C	Grados Centígrados
X _{H₂O}	Conversión de Agua



LISTA DE SIMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidades
P	Presión	MPa
T	Temperatura	°C
L	Longitud	pie
μ	Viscosidad	Pa.seg
V	Volumen	pie ³
N _H	Número de Hidratación	Adim.
K _F	Constante Cinética	lbmol/psi.pie ² .día
P _M	Peso molecular	lbmol
E _a	Energía de Activación	btu/lbmol
t	Tiempo	seg
H	Entalpía	btu/lbmol
K	Conductividad Térmica	btu/pie. ⁰ F.día
ΔH_R	Calor de reacción de disociación	btu/lbmol
K _{eq}	Constante de Equilibrio	lbmol/psi.pie ² .día
ΔH_f°	Entalpía de formación Estandar	btu/lbmol
ΔG_f°	Energía Libre de Gibbs de formación Estandar	btu/lbmol
P ^v	Presion de vapor	MPa
Z	Composición de alimentación	Adim.
C	concentración	lbmol/pie ³
R	Constante universal de gases	btu/lbmol. ⁰ F
σ	Tensión superficial	N/m
ρ	Densidad	lb/pie ³



INTRODUCCIÓN

El control de flujo es uno de los principales problemas técnicos que presenta la industria gasífera y petrolera, siendo los tapones de hidratos formados en la líneas de transporte y en los equipos de transmisión la mayor preocupación en orden de magnitud que se presentan, ya que estos cristales se forman de manera rápida y sin previo aviso y a diferencia de su formación, la remediación o mitigación de estos puede requerir semanas o meses.

En el área de aseguramiento de flujo, uno de sus principales objetivos es desarrollar métodos predictivos sobre donde y cuando podría ocurrir la formación de hidratos, a fin de lograr la garantía de flujo en las instalaciones gasíferas, manteniendo una mayor productividad y bajos costos de mantenimiento. Es por ello, que el presente Trabajo Especial de Grado plantea la evaluación de la formación de hidratos de gas metano en tuberías de transporte mediante el empleo de simuladores comerciales de procesos. Para ello se empleó un reactor de equilibrio de manera de evaluar la formación de los cristales bajo las condiciones de presión y temperatura experimentales reportadas en la literatura, del cual los resultados obtenidos se emplearon para la valorización de los simuladores mediante el empleo de un Reactor Flujo Pistón, el cual simula una tubería de transporte de gas natural para determinar el inicio y fin de la formación de hidratos emulando dicha formación como una reacción química más que un cambio de fase.

Adicionalmente se realiza un análisis de sensibilidad con el objeto de identificar los parámetros que afecten las condiciones operacionales y que producen un cambio apreciable con respecto al proceso real. Los parámetros a tomar en cuenta para la sensibilidad del proceso son: el diámetro y longitud del reactor, las composiciones de la alimentación, las condiciones de presión y temperatura y la cinética de la reacción.



CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan el planteamiento del problema y la importancia de la solución del mismo, el objetivo general y los objetivos específicos que se desean alcanzar con la realización de este Trabajo Especial de Grado.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los hidratos son estructuras cristalinas huecas compuestas por moléculas de agua, muy parecidas al hielo, que se forman por la combinación con moléculas gas natural, bajo condiciones de altas presiones y bajas temperaturas. Esta interacción del agua con una única molécula de gas sin enlace químico, contiene más carbono que los combustibles fósiles convencionales (*Corredor y Hernández, 2008*). Este efecto, es interesante en cuanto a la producción de gas, sin embargo, se convierte en un problema cuando se forma en tuberías o canales.

El problema de la obstrucción del flujo de hidratos en tuberías ha sido de gran importancia para la industria de la energía desde el descubrimiento de éstos en los gasoductos (*Lederhos y col., 1995*). Debido a que son inestables, cualquier cambio de presión y temperatura o estructura puede producir la disociación de los hidratos y escape violento del metano. Una formación excesiva también podría bloquear completamente las líneas de flujo cuestionando así el buen funcionamiento y el tiempo de vida de los equipos y tuberías en general, lo cual se traduce en incrementos de los costos de operación y disminución de la productividad de la industria. De ahí



radica la necesidad de prevenir la formación de los hidratos. Una manera muy sencilla para ello, no es más que la predicción de la formación de éstos, utilizando las herramientas disponibles que la tecnología puede brindar en la actualidad, como lo son el uso de simuladores comerciales, ya que éstos pueden ser empleados en el desarrollo de actividades de ingeniería, y hasta ahora no han sido empleados para dicho fin. Como ejemplos de dichas aplicaciones se pueden mencionar: la detección de cuellos de botella en la producción, optimización de variables de operación, análisis de procesos para nuevos productos, análisis de condiciones críticas de operación, y por supuesto la predicción de la formación de hidratos en tuberías de transporte.

La propuesta del presente Trabajo Especial de Grado se enmarcó en la Evaluación de la Formación de Hidratos de Gas Metano por Cambio de Fase en un Sistema de Tuberías de Transporte. Para lo cual, se realizó un estudio del comportamiento de la formación de hidratos en tuberías, evaluando las condiciones del medio (Presión, Temperatura, % de agua), de manera de detectar el inicio y fin de las obstrucciones que podrían presentarse. Para ello se aplicó una metodología para la valoración de simuladores comerciales PROII, HYSYS y ASPEN PLUS ampliamente empleados en la industria petroquímica, comparando los resultados obtenidos con datos reales sobre la formación de los hidratos.

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1. Objetivo General

Evaluar la Formación de Hidratos de Gas Metano por cambio de fase en un sistema de tuberías empleando simuladores comerciales, basándose en la validación con datos reales.



1.2.2. Objetivos Específicos

- Estudiar y comprender las bases teóricas que fundamentan el proceso de formación de los Hidratos de Gas.
- Estudiar la metodología de simulación de formación de hidratos de gas en tuberías de transporte.
- Establecer el modelo de reactor a emplear para cada uno de los paquetes comerciales.
- Evaluar la formación de hidratos de gas en tuberías de transporte, emulando una reacción química, mediante corridas de simulación con cada paquete comercial.
- Analizar la sensibilidad del proceso, con el objeto de identificar los parámetros donde una perturbación sobre las condiciones operacionales produce un cambio apreciable con respecto al proceso real.
- Evaluar y valorizar las capacidades de los simuladores comerciales PROII, HYSYS y ASPEN PLUS para el proceso en estudio.
- Validar y evaluar la precisión de los modelos de simulación en relación a la representación del comportamiento real.



CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

Luego de haber definido el planteamiento del problema y establecidos los objetivos generales y específicos que delimitan el Trabajo Especial de Grado, es necesario establecer los fundamentos teóricos que respaldan dicho estudio; es por ello que se presentan algunas definiciones relacionadas con el aseguramiento de flujo; hidratos de gas, formación, entre otros; así como la simulación de éstos y estudio de los parámetros que los afectan, de manera de entender los aspectos involucrados en este proyecto.

2.1. ASEGURAMIENTO DE FLUJO

El aseguramiento de flujo es un término relativamente nuevo en la industria de petróleo y gas, el cual tiene por finalidad asegurar el éxito económico y el flujo de hidrocarburos desde su origen hasta el punto de venta, considerando la predicción y disminución de fenómenos que pueden afectar el transporte continuo, eficiente y a bajo costo de estos fluidos de producción. El término fue atribuido por Petrobras a principios de 1990 en portugués como Garantía de Flujo, que significa literalmente "Garantizar el flujo", o de aseguramiento de flujo (*Schlumberger, 2009*).

Aseguramiento de flujo es muy diverso, abarca muchos temas discretos y especializados, a través de la gama completa de disciplinas de ingeniería. Además de modelado de redes y simulación de varias fases transitorias, la garantía de tratamiento eficaz de flujo implica muchos depósitos sólidos, como por ejemplo, los hidratos de gas, asfaltenos, la cera, la escala y naftenatos. Por lo tanto, el aseguramiento de flujo es la tarea más crítica y profunda durante la producción de agua de energía debido a las altas presiones y bajas temperaturas (aproximadamente 4 grados Celsius) que



participan. La pérdida financiera en la interrupción de la producción o el daño debido al flujo de activos de garantía de accidente pueden ser numerosos. Lo que agrava la tarea de aseguramiento de flujo aún más es que esos depósitos sólidos pueden interactuar entre sí y puede causar la formación de bloqueos catastróficos en las tuberías y provocar insuficiencia de flujo de seguros (*Schlumberger, 2009*).

Naturalmente muchos de los componentes que se encuentran presentes en el gas natural, en combinación con el agua están en forma de hidratos de gas; los cuales representan uno de los problemas en la producción, procesamiento y de transporte de gas natural y líquidos derivados del gas natural.

El descubrimiento y la importancia de los hidratos de gas no fue evidente en los inicios de la industria del gas, tiempo en el cual el gas natural fue producido y entregado a una presión relativamente baja, condiciones a las cuales no fueron encontrados los hidratos. Más adelante, con la expansión de la industria del gas natural, el negocio del gas se llevó a cabo con operaciones de alta presión, bajo la cual se descubrió que las tuberías y equipos de procesamiento se encontraban cada vez más en presencia de lo que parecía ser hielo, a condiciones que eran demasiado calientes para que éste se formara. Luego Hammerschmidt en 1930, demostró claramente que el "hielo" era en realidad hidratos de gas, adicionando que los hidratos son una mezcla de agua y los componentes del gas natural. En la industria del petróleo, el término hidrato se reserva generalmente para las sustancias que se encuentran en estado gaseoso y líquido a temperatura ambiente, éstos incluyen el metano, etano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, entre otros.

Debido a todos los problemas y/o inconvenientes causados por la presencia de los hidratos de gas, surge la necesidad de buscar una forma para garantizar principalmente el flujo y transporte del flujo continuo de los hidrocarburos, de allí el término de "aseguramiento de flujo", que no es más que el transporte exitoso de petróleo/gas/agua producidos, desde el pozo hacia las primeras instalaciones de tratamiento, sin problemas de taponamientos, ni fugas. El aseguramiento de flujo se



convierte en una etapa crítica de la producción y manejo de hidrocarburos, principalmente en proyectos en aguas profundas (Romero, 2006). El aseguramiento de flujo rige el éxito del transporte del fluido desde el yacimiento hasta el punto de venta, por lo cual es de vital importancia entender el concepto para garantizar que cualquier punto del proceso desde la explotación hasta el producto final, es técnicamente viable y diseñado para operaciones óptimas durante toda la vida en el campo (Schlumberger, 2009).

Implementar estrategias de garantía de flujo para reducir la acumulación de depósitos, mantener la integridad de gasoductos y optimizar la eficiencia del flujo son los objetivos para un funcionamiento eficiente de los ductos que transportan hidrocarburos líquidos o gaseosos. La garantía de flujo se centra en las formas de prevenir y controlar la acumulación de depósito que puede conllevar a bloqueos de tuberías y la corrosión de los materiales.

Aún cuando en la actualidad los hidratos de gas pueden ser un beneficio potencial y una importante fuente de energía de hidrocarburos, empleados como un medio de almacenamiento y transporte de gas natural, éstos representan un grave problema operativo, produciendo taponamientos y bloqueos de las líneas de tuberías, conexiones y equipos con la afectación de éstos y de la producción (Ming y col., 2006).

Adicionalmente, por la cantidad de energía que éstos pueden almacenar, un escape del gas contenido dentro de estas jaulas cristalinas producto de un gradiente de presión también puede causar daños considerables a las instalaciones de producción. Además, la rehabilitación de los taponamientos de hidratos puede presentar importantes dificultades técnicas con consecuencias financieras importantes (Mehta y col, 2001). Debido a estos problemas, el desarrollo en los sistemas de producción de gas de métodos para la prevención de hidratos ha sido de un considerable interés durante las últimas dos décadas (Bufton. 2003).



Por lo antes expuesto, la propuesta del presente trabajo de investigación se enmarcó en la simulación y evaluación de la formación de hidratos de gas metano por cambio de fase en un sistema de tuberías de transporte, a fin de obtener predicciones sobre la formación de éstos, que permita el mejoramiento y aseguramiento de flujo en los ductos de transporte, por ello a continuación se explicará al detalle cada uno de los términos que permiten un mejor entendimiento y aprendizaje sobre el tema en estudio.

2.2. HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas son estructuras cristalinas de moléculas de agua, muy parecidas al hielo, que se forman por la combinación de gas natural y agua, bajo condiciones de altas presiones y bajas temperaturas, en cuyo interior encierran una única molécula de gas sin enlace químico que contiene más carbono que los combustibles fósiles convencionales (*Corredor y Hernández, 2008*). En la figura N°3 se puede observar cómo están dispuestas las moléculas de gas dentro del enrejado de las moléculas de agua.

Los hidratos son compuestos de inclusión con un enrejado de moléculas de agua y moléculas huéspedes que ocupan las cavidades del enrejado proporcionando estabilidad al hidrato (*Sloan, 1998; Khashayar, 2001; Pérez, 2007*); son el resultado de los puentes de hidrógeno que el agua puede formar, donde las moléculas de agua se pueden alinear en orientaciones regulares, las cuales se conoce como moléculas "Jaulas" o estructuras clatráticas, y los otros compuestos que estabilizan el cristal, son llamadas moléculas "huéspedes". La estabilidad de la molécula huésped se debe a las fuerzas de van der Waals, que no es más que la atracción entre las moléculas; a diferencia de los puentes de hidrógeno que se debe a la atracción electrostática, aunque algunos los clasifican como una fuerza de van der Waals. Otra cosa que hace interesante los hidratos de gas, es que no hay enlaces entre la molécula huésped y la clatrática, siendo así las moléculas internas libres de girar dentro de la jaula construida a partir de las moléculas huéspedes (*Carrol, 2009*). Debido a éstas



características, los hidratos de gas son mayormente descritos como compuestos sólidos.

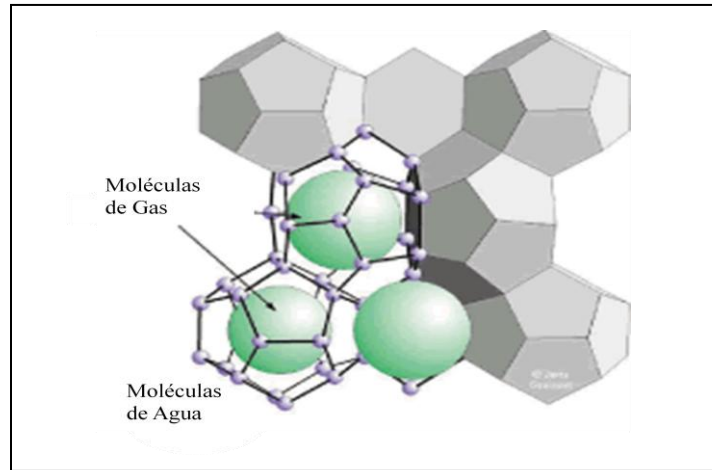


Figura N° 1.- Hidratos de Gas. (Bohrmann and Torres, 2006)

2.2.1. Depósitos de Hidratos de Gas

Las mayores concentraciones de gas natural se encuentran en yacimientos de hidratos de gas y pueden almacenar grandes porcentajes de gas por unidad de volumen. Las estimaciones de la cantidad de metano en forma de hidratos de gas son todavía especulativas e inciertas. Sin embargo se estima que los hidratos de gas se distribuyen en todo el mundo y el conocimiento geológico de los depósitos de hidratos de gas es aún bastante incompleto (González, 2002).

La naturaleza compacta de la estructura del hidrato contribuye una alta y eficaz compactación del metano, ya que un volumen cúbico de hidrato contiene gas que se expandirá entre 150 y 180 volúmenes cúbicos a presión y temperatura estándar (Collet, Lewis y Uchida, 2000). En la Figura N° 4, muestra en condiciones de presión y temperatura estándar, la descomposición de un metro cúbico (1 m^3) de hidrato de metano, el cual en condiciones de yacimiento produce 164 m^3 de metano gaseoso y $0,8 \text{ m}^3$ de agua (Sloan, 1998).

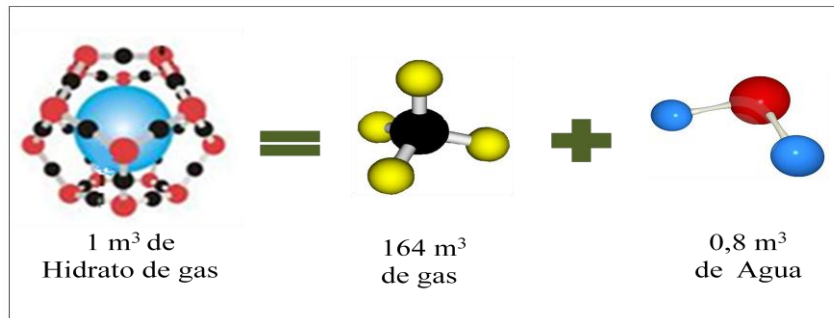


Figura N° 2.- Balance del gas metano (Collet 1998; Max y col, 1997).

2.2.2. Zonas de Hidratos

Los hidratos de gas existen en el mundo en numerosos ambientes, desde el Ártico a la Antártica. El hidrato de metano existe naturalmente en áreas de “*permafrost*” y en sedimentos marinos donde las condiciones de temperatura y presión son convenientes y donde suficiente metano llega a la zona de estabilidad del hidrato en los sedimentos. En tierra en las regiones con “*permafrost*” (donde la temperatura está bajo el punto de congelación permanentemente) en Alaska, Norte de Canadá y Siberia se encuentran ampliamente distribuidos en el margen continental externo, en sedimentos del fondo y subsuelo marino del talud y elevación continental, estabilizados “*in situ*” (González, 2002).

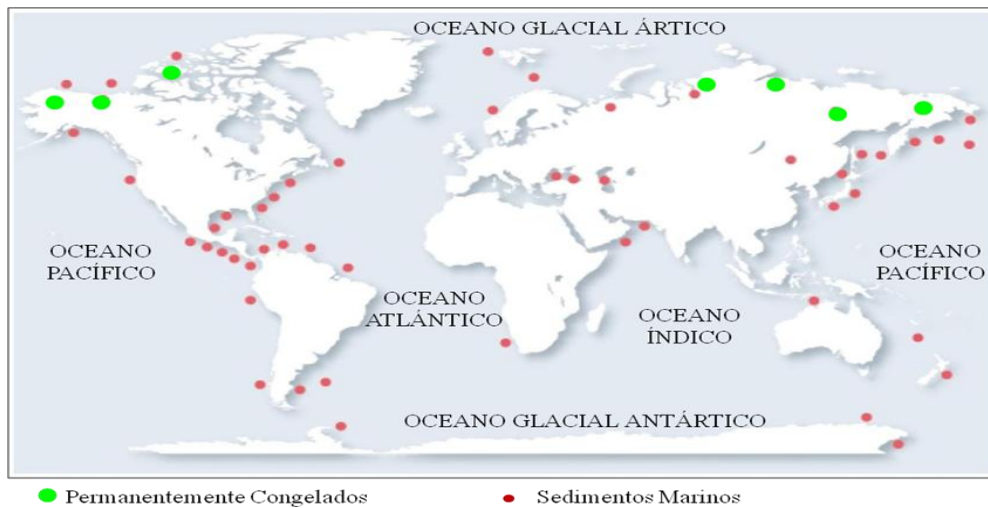


Figura N° 3.- Distribución mundial de las acumulaciones de hidratos de gas (Collet, Lewis y Uchida, 2000).



Los depósitos de hidratos de gas también ocurren en gasoductos en ambientes fríos y en las tuberías de producción petrolera usadas en operaciones profundas; son el resultado de la combinación de líquidos, y representan un problema importante de control de pozo. La alta presión hidrostática y la baja temperatura en el fondo del mar pueden ocasionar la formación de hidratos en fluido a base de agua, así como también la salmuera de lodos a base de petróleo y de lodos sintéticos (*Brandt W y col, 1998*). Las repercusiones de la formación de hidratos son el taponamiento de las líneas de estrangulación y de control de pozo, de los preventores de reventón, (BOP, por sus siglas en inglés), las dificultades en el monitoreo de la presión del pozo, la restricción del movimiento de la cadena de perforación y el deterioro en las propiedades del lodo debido a la deshidratación (*Barker, 1987*). En los taponamientos ocasionados por los hidratos se pueden encontrar diferentes tipos de estructuras cristalinas, las cuales dependen principalmente de la composición de la mezcla gaseosa que se esté transportando y de la cantidad de agua libre que ésta contenga.

2.2.3. Estructuras de los Hidratos de Gas Natural

Los hidratos se clasifican según su estructura cristalina, esto es, la forma en la cual se disponen las moléculas de los cristales de agua. Las estructuras de éstas formas hidratadas se diferencian de las estructuras cristalinas del hielo común por sus características clatráticas, las cuales toman tres formas de redes cristalinas distintas, que están compuestas de cavidades esféricas y asimétricas de moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno. Se conocen tres formas o estructuras de hidratos: la estructura tipo I, tipo II y tipo H, abreviadas en inglés respectivamente como sI, sII y sH, ésta última menos común. En la figura N°6 se muestra las tres estructuras de las celdas formadas por los hidratos de gas.

Jeffrey (1984) sugirió una nomenclatura para describir las cavidades poliédricas formadas al unirse las moléculas de agua, donde se define según la fórmula $(n_i^{m_i})$, donde n_i es el número de aristas de cara del tipo “i” y m_i es la cantidad de caras con n_i cantidad de lados (*Sloan, 1998*).

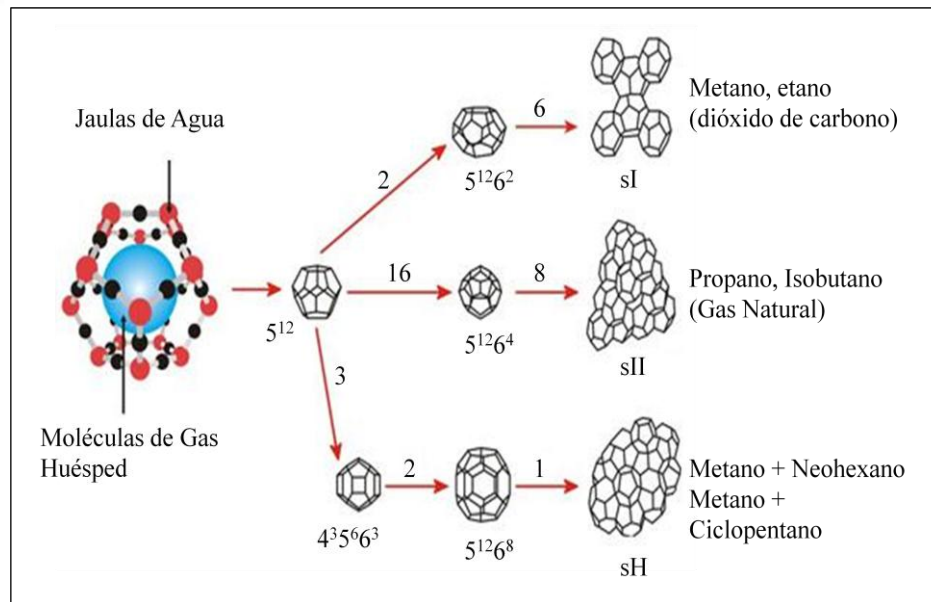


Figura N° 4.- Estructuras de las Celdas de los Hidratos de Gas

http://cienciaescolar.net/proyectos/wp-content/uploads/2009/09/structures_e-copy.jpg

- **Estructura Tipo I (sI)**

Es la más simple de todas las estructuras, la cual consta de 46 moléculas de agua y un máximo de 8 moléculas de gas, que constan de una unidad de celda cristalina cúbica de cuerpo centrado de 12 Å. distribuida por moléculas de agua organizadas en 8 cavidades poliédricas de distinto tamaño, 2 pequeñas (SC) en forma de dodecaedros pentagonales, llamada (5^{12}), siendo casi esféricas, y 6 cavidades grandes (LC) en forma tetradecaedral, con 12 caras pentagonales y 2 hexagonal, llamada ($5^{12}6^2$), creando una cavidad ligeramente ovalada. Estas pueden contener moléculas de hasta 6,0 Å de diámetro, por esto, el etano generalmente es el que logra estabilizar las cavidades grandes (Sloan, 1998). Si una molécula huésped ocupara cada una de las jaulas, la formula teórica para éste tipo de hidratos seria: $X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$; donde: X es el formador de hidrato.

El tamaño de las cavidades es relativamente pequeño, es por ello que las moléculas huésped presentan un tamaño limitado, esencialmente metano, que ocupa tanto las cavidades grandes como las pequeñas estabilizando las mismas (Bourry, 2009; Sloan,



1998). Por otra parte, las moléculas de etano ocupan sólo las cavidades grandes (Carroll, 2009). Otras moléculas como Dióxido de Carbono (CO₂) y Sulfuro de Hidrógeno (H₂S) cristalizan en forma cúbica de cuerpo centrado, es decir como estructuras de tipo I (Collado y col, 2004). En la figura N° 7 se muestran la forma de las cavidades que componen los hidratos de tipo I.

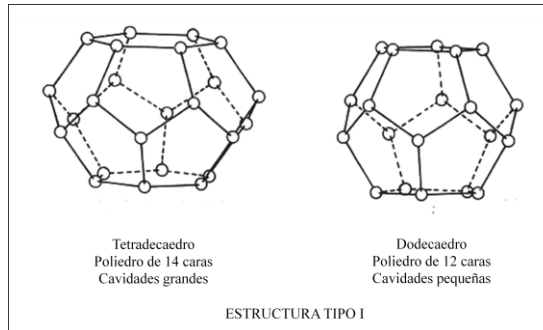


Figura N° 5.- Cavidades que conforman los Hidratos tipo I (sI) (Carroll, 2009).

- **Estructura Tipo II (sII)**

Son significativamente más complicadas que las estructuras tipo I e igualmente están constituidas por dos tamaños de jaulas, se componen de 136 moléculas de agua y 24 moléculas de gas por celda. Consiste de una unidad cristalina cúbica de cuerpo centrado de 17,3 Å, organizadas en 24 cavidades poliédricas de distinto tamaño, 16 pequeñas (SC) en la misma forma de dodecaedros pentagonales (5¹²) y 8 cavidades grandes (LC) en forma hexacaidecahedral, con 12 caras pentagonales y 4 hexagonal, llamada (5¹²6⁴), la cual forma una cavidad ligeramente ovalada, que pueden tener diámetros de hasta 6,6 Å. Las cavidades más grandes son capaces de enjaular moléculas como propano, isobutano y benceno. No obstante, en la estabilidad de estas estructuras juega un papel importante la existencia de moléculas pequeñas como metano, que puedan ocupar las cavidades de menor tamaño. Se puede observar en la figura N°8, la forma de las cavidades que presentan los hidratos de estructuras tipo II.

Si una molécula huésped ocupara todas las jaulas, la composición teórica para éste tipo de hidratos sería: X · 5 2/3 H₂O; donde: X es el formador de hidrato. También se



podría dar el caso de que las moléculas huésped ocupen solo las cavidades de mayor tamaño, en ese caso la composición teórica sería de la siguiente forma: $X \cdot 17 H_2O$; donde: X es el formador de hidrato.

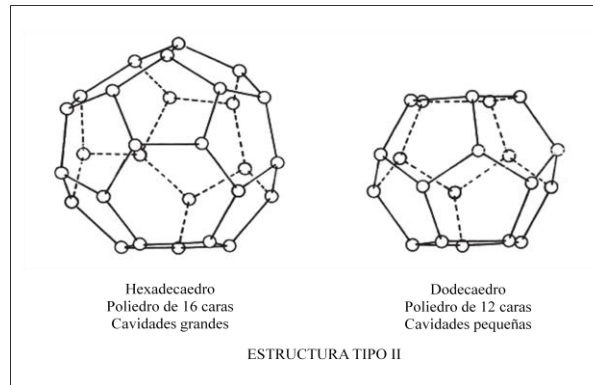


Figura N° 6.- Cavidades que conforman los Hidratos tipo II (sII) (Carroll, 2009).

Normalmente se pueden formar hidratos del tipo sI y sII con diámetros de entre 3,8 Å y 6,5 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10}$ metros) y dependiendo de los tamaños de las moléculas de gas se ocupan solamente las cavidades grandes o ambas grandes y pequeñas (Sloan, 1998).

En la presencia de agua libre, temperatura y presión también puede gobernar el tipo de estructura de hidrato, donde la estructura del hidrato puede cambiar de la estructura II a bajas temperaturas y presiones a la estructura hidrato I en alto presiones y temperaturas (GPSA, 1998).

- **Estructura Tipo H (sH)**

Son menos comunes que las dos estructuras antes mencionadas, la unidad de cristal se compone a partir de tres tipos de jaulas las cuales son: un dodecaedro (pequeña), poliedro de doce caras donde cada cara es un pentágono regular, un dodecaedro irregular (medio), con tres caras cuadradas de seis caras pentagonales y tres caras hexagonales, y un icosaedro irregular (grande), poliedro de veinte caras con doce caras pentagonales y ocho caras hexagonales (Carroll, 2009). Para su formación y



estabilidad requiere de la presencia de moléculas de un gas liviano; como mezclas de metano, y moléculas más pesadas tales como el 2-metil-butano, metil-ciclo-pentano, metil-ciclo-hexano y ciclo-octano (Sloan, 1998). Está constituida por 34 moléculas de agua que forman las cavidades clatráticas y 6 moléculas de gas atrapadas en su interior. La figura N° 7, muestra la forma de las cavidades de los hidratos que forman estructuras tipo H.

Las moléculas huéspedes pequeñas, como metano ocupan las jaulas pequeñas y medianas de la estructura, mientras que las moléculas de mayor tamaño ocupan las jaulas grandes. Una vez más la estabilidad de la estructura depende de la existencia de las pequeñas moléculas. La presencia de más de un gas formador para dar origen a la estructura tipo H dificulta la obtención de una fórmula teórica por la cual se pueda regir. Sin embargo, asumiendo que las moléculas ocupan las jaulas según la descripción anterior, la fórmula teórica queda de la siguiente manera: $Y \cdot 5 \cdot X \cdot 34 \text{ H}_2\text{O}$; donde: X es la molécula pequeña; Y es la molécula grande.

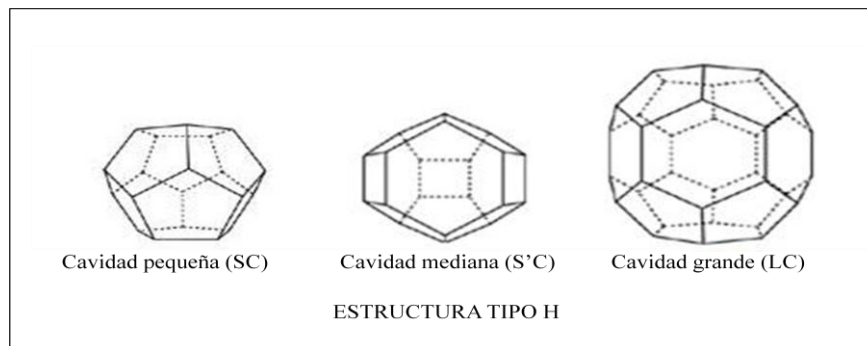


Figura N° 7.- Cavidades que conforman los Hidratos tipo H (sH) (Carroll, 2009).

2.2.4. Formación de Hidratos de Gas Natural

Para que un hidrato se forme requiere de tres factores principales, como lo son: En primer lugar condiciones de presión y temperatura adecuadas, siendo la formación de hidratos favorecida por bajas temperaturas y altas presiones. Seguidamente, la presencia de especies formadoras de hidratos como el metano, etano y dióxido de



carbono, entre otros y por último una cantidad de agua suficiente para formarlos, no en exceso pero tampoco muy poco.

Las condiciones favorables de presión y temperatura necesarias son determinadas por la concentración de la mezcla. Los hidratos pueden formarse en cualquier mezcla de gas; gas natural, gas condensado y gas asociado; siempre y cuando se alcancen las condiciones de temperatura y presión necesarias (*Khashayar, 2001; Tecno. Ciencia Ed, 2005*).

La condensación del agua presente en el gas natural que se encuentra a presión, ocurre cuando la temperatura se encuentra en el punto de rocío o por debajo del mismo a esa presión. El agua libre obtenida a estas condiciones es esencial para la formación de hidratos, la cual ocurrirá a la temperatura de formación del hidrato o por debajo de ese punto a esa misma presión (*Guang y Tian, 1998; Takehito, 2006*). Pero correspondiendo con el equilibrio termodinámico.

La formación de hidratos es más de naturaleza física que química y la velocidad con que se forman estas estructuras está dada en las condiciones de equilibrio; temperatura, presión y composición, así como por el tamaño y volumen de la partícula que se forma en la interfaz entre el agua líquida y los sólidos cristalinos (*Refinación de Gas, 2009*).

A medida que aumenta la presión, la temperatura de la formación de hidratos también aumenta. En consecuencia, cuando la presión del gas aumenta el gas se vuelve más frío y la tendencia a formar hidratos aumenta (*GPSA, 1998*). Por lo tanto, para muchos sistemas de manejo de gas existe un riesgo significativo de formación de tapones de hidratos durante el cierre y subsiguiente iniciación de flujo (*Hunt, 1996; Ramachandran et al., 2000; Wilkens, 2002*).

A continuación se presenta la Figura N° 8, en la cual se representan las curvas de formación y disociación de los hidratos en función de la presión y de la temperatura.

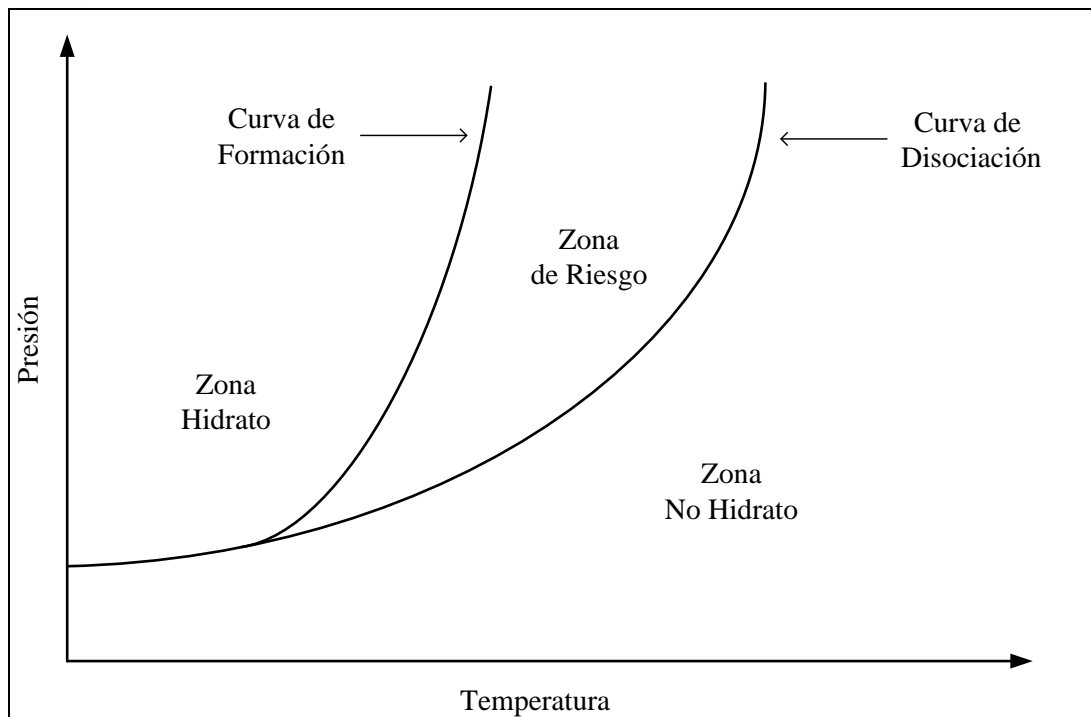


Figura N° 81.- Diagrama de Formación de Hidratos (Edmonds, 1998)

La Figura N° 8, muestra el diagrama de formación de hidratos en relación de presión-temperatura. Se observan tres zonas limitadas por las curvas de formación y disociación de los hidratos, distribuidas de la siguiente manera: la zona de Hidrato, la zona de Riesgo y la de No Hidrato.

En la zona de Hidrato, éstos se forman espontáneamente debido a las condiciones de presión y temperatura que se presentan, en las cuales los hidratos son termodinámicamente estables. Sin embargo, en la zona de No Hidrato, los cristales son termodinámicamente inestables, por lo tanto es una zona libre de hidratos, debido a las condiciones de presiones y temperaturas. Por otro lado, la región que se encuentra acotada entre las dos zonas mencionadas anteriormente, es donde se pueden comenzar a formar los hidratos estables, si ocurre alguna alteración de la presión y/o temperatura. No obstante, para que esto ocurra en la realidad es necesario que esté presente el mecanismo de nucleación y la cinética adecuada.



La predicción de la formación de hidratos en ésta última zona, tal como se mencionó anteriormente, se ve afectada principalmente por dos factores. El primero de ellos, los mecanismos que rigen la nucleación de los cristales de hidratos, que son esencialmente de naturaleza aleatoria y poco conocidos. El otro factor es la cinética de crecimiento de cristales, la cual es muy compleja y se rige por la velocidad a la cual el agua y las moléculas huésped pueden organizarse. (*Pickering et al.*, 2009)

A las condiciones mencionadas anteriormente se deben agregar otros fenómenos que podrían ayudar a la formación de hidratos: la turbulencia, zonas de nucleación y la presencia de cierto contenido de agua libre.

- **Turbulencia**

La turbulencia no es una propiedad del fluido, sino del flujo. Este fenómeno puede ser causado por varios factores como la irregularidad del flujo, la cual se manifiesta en la aparición de fluctuaciones de las variables termodinámicas (velocidad, presión, temperatura, concentración); siendo las válvulas de estrangulamiento una región particularmente susceptible a la formación de hidratos, ya que por lo general hay una significativa disminución de la temperatura cuando el gas se expande por estrangulamiento a través de ésta debido al efecto Joule-Thomson. Adicionalmente, la velocidad es alta al pasar el cambio o expansión en la válvula. La turbulencia también puede ser causada por la agitación de la mezcla en las tuberías de transporte, equipos de proceso, intercambiadores de calor, entre otros.

- **Nucleación**

La nucleación es un fenómeno microscópico de decenas de miles de moléculas muy difícil de observar experimentalmente (*Mullin, 1993*). Por otro lado, la nucleación de hidratos, es el proceso durante el cual los pequeños cristales de hidratos (núcleos) crecen y se dispersan en un intento de alcanzar el tamaño crítico para el crecimiento continuo. Se puede observar en la Figura N° 9, éste proceso causa que la formación



de los hidratos no dependa solamente de la temperatura y presión sino también de la disponibilidad de la superficie donde se encuentre (Mork, 2002).

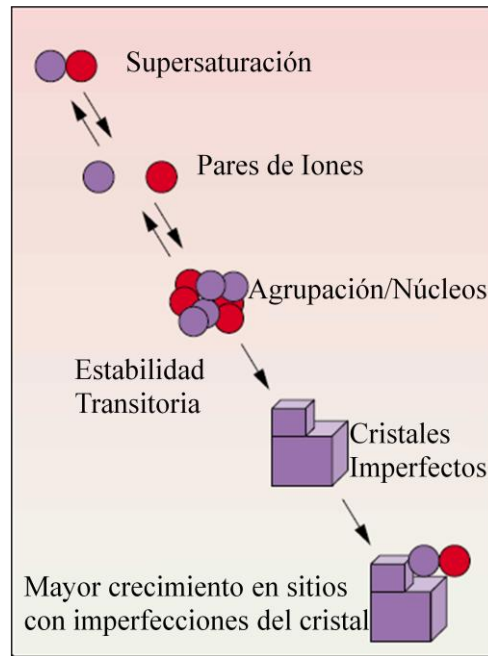


Figura N° 9.- Mecanismo de formación de hidratos (Oilfield Review, 1999).

Se puede observar en la figura N° 9, el mecanismo de formación de los hidratos por nucleación homogénea, donde la agrupación de pequeños cristales independientes que han alcanzado el grado de saturación comienzan la formación incipiente de los hidratos, los cuales empiezan a aglomerarse para dar origen a un núcleo y sobre éste se formarán otros núcleos hasta llegar al tamaño crítico de crecimiento y así poder anclarse en algún sitio de la tubería, como se puede observar en la figura N° 10, donde estos cristales se van adhiriendo a las paredes o superficies de la tubería, en donde se encuentren asperezas y / o imperfecciones, las cuales actúan como un catalizador a la hora de la formación de hidratos. Esto es lo que se conoce como nucleación heterogénea.

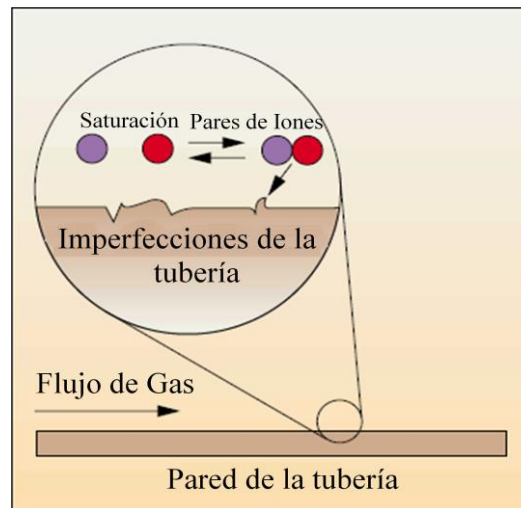


Figura N° 10.- Formación de Hidratos de Gas en Tuberías (*Oilfield Review*, otoño 1999).

Para efectos de éste trabajo, en la simulación se asumió que no había imperfecciones en las tuberías por lo tanto la nucleación que se tomó en cuenta fue la homogénea.

El calor de formación y de disociación del hidrato son iguales en magnitud absoluta pero son de signos opuestos. Cuando se forma hidrato se desprende calor desde el sistema (exotérmico) y cuando el hidrato se disocia, el sistema absorbe calor (endotérmico). La zona de nucleación, en términos generales es un punto donde una fase de transición se ve favorecida. En el caso de los hidratos, la formación de un sólido en una fase fluida, siendo los sitios óptimos para la formación de éstos las imperfecciones en las tuberías, un punto de soldadura, o un montaje de tuberías (codos, estaciones de flujo, conexiones, válvulas, entre otros), limo, suciedad y arena (*Carrol, 1958*).

- **Agua Libre**

Como se mencionó anteriormente, la presencia de agua en una cantidad adecuada no es condición necesaria para la formación de hidratos de gas, pero promueve la formación de éstos, debido a que la interfaz agua-gas es una óptima zona de nucleación.

- **Número de hidratación**



A temperaturas suficientemente bajas y altas presiones, las moléculas del gas “huésped”, G, reaccionan con agua para formar hidratos según la Ecuación N° 2.1, donde N_H representa el número de hidratación el cual depende de la estructura del hidrato (*Sloan, 1998; Walsh y col., 2009; Collett, 2000*).



La reacción anterior permite obtener la fórmula teórica de la celda unitaria de cada estructura, la cual se define dependiendo de los gases huéspedes contenidos en las celdas cristalinas.

El número de hidratación ideal de la molécula se calcula por la Ecuación N° 2.2, de la siguiente manera:

$$N_H = \frac{\text{moléculas_agua}}{\text{moléculas_gas}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Los hidratos son compuestos clatráticos no estequiométricos, debido a que en la realidad no todas las cavidades se encuentran ocupadas por moléculas de gas. La cantidad de cavidades llenas depende en gran parte de las condiciones que estén presentes en el sistema; es imposible obtener un cristal perfecto si todas las cavidades están ocupadas, esto se debe a que el número de hidratación real es mayor al número de hidratación ideal calculado (*Mork, 2002*).

En la detección y evaluación de los intervalos que contienen hidratos de gas en los yacimientos de gas, intervienen una cantidad de estudios vinculados en su mayoría a información geofísica que incluyen no sólo los datos de líneas sísmicas sino también el estudio de perfiles de pozo, transientes electromagnéticos, flujo calórico, batimetría, gravedad, magnetismo, y sismometría de fondo marino (*Pérez, 2007*).



2.2.5. Equilibrio de Fase de los Hidratos de Gas

Para que un hidrato se forme se requiere la presencia especies formadoras de hidratos y una cantidad de agua suficiente para formarlos. Adicionalmente, también se requiere de un equilibrio entre ellos a condiciones de presión y temperatura, las cuales están definidas por una curva de equilibrio de hidrato para una composición de gas y agua. En la figura N° 11, que se presenta a continuación, muestra el diagrama de fase y el equilibrio termodinámico entre el gas metano libre y el hidrato de metano para el sistema de agua pura y metano puro.

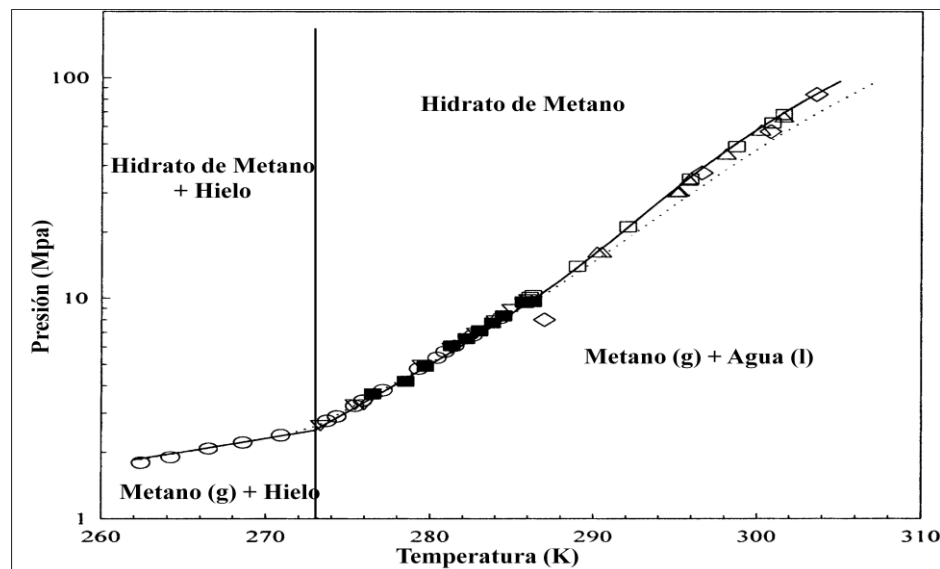


Figura N° 2.- Diagrama de fases de Hidratos de metano (Romero, 2006).

Se puede observar en la figura N°11, que los cristales comienzan a formarse establemente a una temperatura de 270 K y una presión de 3 o más MPa. La curva de equilibrio puede ser predicha utilizando estadísticas termodinámicas basadas en el modelo de Van der Waals y Platteeuw con algunas modificaciones u otros métodos más simples (Sloan, 1998). A pesar de sus limitaciones y suposiciones simples, este primer modelo ha proporcionado la base de todos los subsiguientes modelos desarrollados para predecir las propiedades de la fase de equilibrio de los hidratos de gas. Por otro lado, distintas organizaciones y grupos de investigación han



desarrollado programas de cómputo para predecir la formación de hidratos (*Collet, Lewis y Uchida, 2000*). También se puede observar la ubicación de las zonas o fases de cada uno de los compuestos, donde la zona de riesgo, se encuentra dispuesta sobre la línea curva a lo largo de todo el diagrama.

2.3. REACTORES (*Coronado, 2009*)

2.3.1. Reactor de Gibbs

El *Reactor de Gibbs* calcula las composiciones de las corrientes de salida correspondiente a las del equilibrio químico del sistema reaccionante y, además, calcula las composiciones en estado de equilibrio de las fases líquido y vapor correspondientes.

En la simulación de este tipo de reactor, el cálculo de las composiciones de la corriente de salida, se realiza aplicando la condición termodinámica de que el cambio de energía libre de Gibbs de un sistema reaccionante debe ser un mínimo en el estado de equilibrio químico y que el equilibrio de fases se alcanza con un cambio mínimo en el cambio de energía libre de Gibbs entre las fases.

Esto hace que no sea completamente necesaria la especificación de la estequiometría de la reacción para la determinación del mínimo de energía libre de Gibbs para el cálculo de las respectivas composiciones en el estado de equilibrio.

2.3.2. Reactor de Equilibrio

Un *Reactor de Equilibrio* es un recipiente en el que se modelan reacciones en equilibrio. Las corrientes de salida del reactor se encuentran en estado de equilibrio químico y físico.

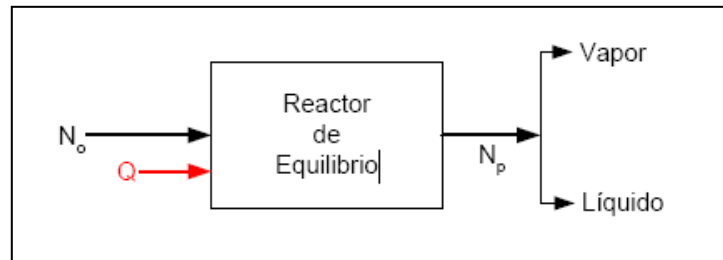


Figura N° 12.- Datos de entrada y salida del Reactor (Coronado, 2009)

En la Figura N°12 se representa un reactor de equilibrio, en el que la corriente “ N_p ” presenta las concentraciones correspondientes a cada uno de los componentes de la reacción en el estado de equilibrio químico y las corrientes “Vapor” y “Líquido” son las respectivas fracciones en estado de equilibrio físico.

2.3.3. Reactor de Flujo Pistón o Tubular

Un reactor RFP es básicamente un tubo donde se realiza una reacción con cambios en la concentración, la presión y la temperatura, en la dirección axial. Los reactores RFP, a menudo, se construyen de muchos tubos de pequeños diámetros y de grandes longitudes y se emplean con fluidos a grandes velocidades y pequeños tiempos espaciales. Esto minimiza el mezclado axial del fluido, limita los perfiles radiales de temperatura y provee el área de transferencia de calor necesaria. Los tubos se arreglan en un banco como en los intercambiadores de calor. Si no se desea intercambio calórico en la zona de reacción, puede utilizarse uno o una serie de lechos empacados de diámetros más grandes. La Figura N°13 muestra un esquema de un reactor RFP.

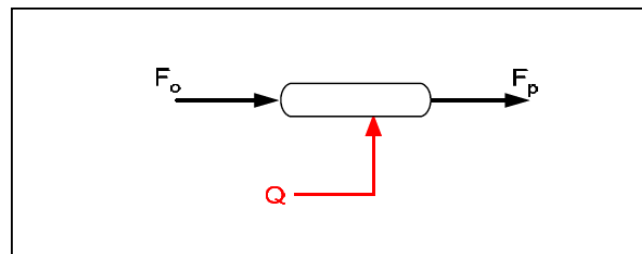


Figura N° 13.- Datos de Entrada y Salida del RFP (Coronado, 2009)



El volumen de un tubo se calcula como un cilindro y tratándose de un reactor con flujo pistón a través de un lecho poroso se requiere de la especificación de la porosidad para la determinación del volumen real de reacción. Si el volumen total requerido se construye con varios tubos se requiere la fijación del número de ellos.

La conversión que se alcanza en un reactor depende del volumen, el tiempo espacial y la velocidad de reacción en el reactor, además del flujo y la concentración del alimento. Estos factores están relacionados en la ecuación de diseño propia de este tipo de reactor y que se escribe, más adelante, en el planteamiento del modelo.

A continuación, se desarrollará la teoría necesaria para el entendimiento de los simuladores de procesos, en que se basan, como funcionan, los beneficios que se pueden obtener en relación a la identificación temprana de la formación de hidratos y la importancia que tienen para la realización de éste trabajo especial de grado.

2.4. SIMULADORES (Martínez S y col, 2003).

La simulación de procesos es la etapa en la cual se requiere solucionar balances de materia y energía, calcular dimensiones y costos de los equipos y efectuar una evaluación económica preliminar de los equipos, entre otros. También, puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso basado en una representación del mismo, mediante un modelo matemático.

El uso de simuladores permite la representación matemática de un hecho físico, efectuada con el fin de visualizar las relaciones de causa-efecto para poder realizar predicciones para el futuro. Además, permiten manejar, resolver con rapidez y precisión diversos sistemas de ecuaciones de forma gráfica y analítica a fin de aportar respuestas, sin necesidad de incurrir en lentos y tediosos cálculos manuales. A nivel industrial, los simuladores de procesos representan una gran herramienta y un avance tecnológico, ya que permiten realizar modelos en estado estático y/o dinámico de un proceso y lograr la evaluación efectiva basándose en variaciones de las condiciones de operación del proceso en estudio.



En los últimos años, la simulación de procesos ha llegado a ser una herramienta de apoyo para el diseño de procesos químicos y además su uso se está extendiendo en las instituciones de formación de Ingenieros Químicos. La simulación de procesos está jugando un papel importante en la industria química como una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de los procesos industriales. Aun cuando en sus inicios la simulación de procesos estuvo enfocada principalmente a la industria petroquímica y de refinación del petróleo, hoy en día su aplicación se ha ido extendiendo a otras industrias tal como la industria gasífera, entre otras, manejando de forma integrada desde el proceso de explotación y producción, el subsuelo, hasta los sistemas de interconexión en la instalaciones de superficie.

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, algunos de los cuales son poderosas herramientas de cálculo en procesos industriales, con enormes bases de datos y un fuerte respaldo de librerías para cálculos de equipos y librerías de modelos para cálculos termodinámicos, que le dan al simulador la ventaja de una gran versatilidad. Algunos de estos simuladores en procesos de propósitos generales son: Aspen Plus y Speedup (de Aspen Technology, USA), Pro II (de Simulations Sciences, USA), Hysys (Hyprotech, Canadá), Chemcad (de Chemstations, USA), entre otros. Aspen Plus, Pro II y Chemcad son simuladores de procesos en estado estacionario, Speedup es un simulador de procesos dinámico y Hysys es útil para los dos tipos de simulación.

El presente trabajo está enfocado principalmente en evaluar las potencialidades para la simulación de la formación de hidratos de gas en ductos y tuberías, utilizando los simuladores de procesos Hysys, Aspen Plus y Pro II. Con la finalidad de familiarizar al lector con estos simuladores, se realizó una reseña de las características generales de los mismos la cual se muestra a continuación.



2.4.1. Descripción de los simuladores

- **Aspen Plus** (*Aspen Plus user's guide, 2006*).

ASPEN PLUS es un simulador de estado estacionario, opera de modo secuencial modular, es decir, que cada unidad realiza los cálculos por separado y existe un orden respecto a los procesos. Modela y simula cualquier tipo de proceso en el cual existe un flujo continuo de materia y energía entre una unidad de proceso y otra. Es una herramienta para el diseño conceptual, optimización y monitoreo del desempeño de los procesos para la industria química, de polímeros y productos químicos especiales, metales, minerales, y las industrias eléctricas de carbón. Contiene una gran librería de datos de componentes químicos puros y métodos predictivos de propiedades termodinámicas con la más avanzadas y flexibles técnicas de operaciones unitarias. Además, permite la introducción de diferentes componentes y propiedades básicas de éstos como: densidad, peso molecular, punto de ebullición, punto de fusión, entre otras.

En general, el programa permite la regresión de datos experimentales, el diseño preliminar de los diagramas de flujo usando modelos de equipos simplificados, realizar rigurosos balances de materia y energía usando modelos de equipos detallados, dimensionar piezas clave de los equipos, optimización “on-line” de unidades de proceso completas o plantas. Adicionalmente, dispone de una amplia gama de modelos termodinámicos que se emplean en el cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte de los componentes; así como la selección depende básicamente de los componentes involucrados en el sistema que se va a simular.

- **Pro II** (*Pro II user's guide, 2009*).

PRO/II es un simulador de estado estacionario que realiza balances de masa y energía rigurosos para una amplia gama de procesos que van desde la separación de petróleo y gas hasta la destilación reactiva. El simulador combina los datos de una gran librería de componentes químicos y métodos termodinámicos de predicción. Posee



herramientas de cómputo para realizar todos los cálculos de balance de materia y energía necesarios para modelar en condiciones estables los procesos químicos, petróleo, gas natural, procesamiento de sólidos y polímeros. PRO / II, se ejecuta en un entorno basado en Windows interactivo.

- **Hysys (*Aspen Hysys user's guide, 2009*).**

Aspen HYSYS es una herramienta para modelar el diseño conceptual, optimización, planificación comercial, gestión de activos y control de rendimiento de la producción de petróleo y gas, procesamiento de gas, refinación de petróleo, y las industrias de separación de aire. Permite evaluar rápidamente diseños más seguros y rentables por medio de la creación rápida de modelos interactivos para estudios predictivos y análisis de sensibilidad.

Cuenta con un entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. Posee la opción de integrar una aplicación programada con VISUAL BASIC. Adicionalmente, es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información va en dos direcciones (hacia delante y hacia atrás); es decir, se retroalimenta. De esta forma, puede calcular las condiciones de una corriente de entrada a una operación a partir de las correspondientes a la corriente de salida sin necesidad de cálculos iterativos.

A continuación se presenta la tabla N° 2, en la cual se muestran principales características técnicas y no técnicas de cada uno de los paquetes de simulación a emplear.



Tabla N° 1.- Comparación de los Aspectos Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.

	SIMULADOR	Aspen PLUS	Aspen HYSYS	Pro II
	Desarrollador	Aspen Technology	Hyprotech	Simulation Sciences
	Modo de Simulación	Estacionario	Estacionario / Dinámico	Estacionario
ASPECTOS TÉCNICOS	Base de datos	La más amplia del mundo en componentes puros y los datos de equilibrio de fases para los productos químicos convencionales, electrolitos, sólidos, y los polímeros.	Ofrece una base completa de la termodinámica cálculo exacto de las propiedades físicas, propiedades de transporte, y el comportamiento de fases para el petróleo y gas, y refinado de las industrias.	Posee una gran biblioteca de componentes químicos y extensas propiedades termodinámicas métodos de predicción con la más avanzada y flexible de la unidad de operaciones técnicas.
	Métodos Termodinámicos	Cuenta con una gran gama como: NRTL, Wilson, Redlich-Kwong, UNIFAC, UNIQUAC, entre otros. Los cuales se deben seleccionar directamente según lo que se desee modelar.	Posee una gran variedad de modelos termodinámicos comunes, entre ellos: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, SRK, Peng Robinson, Virial, entre otras.	Los métodos pueden ser seleccionados individualmente para la estimación de cada uno de las propiedades termodinámicas, para ello dispone de: SRK, PR, GS, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIFAC, BWR, BK10
	Propiedades Termodinámicas y de Transporte	Las propiedades termodinámicas más usadas son: coeficientes de fugacidad, Entalpías, Entropías, Energía libre de Gibbs y volumen. Las de transporte son: viscosidad, conductividad térmica, coeficiente de difusión y tensión superficial.	Densidad de líquido, densidad de vapor, viscosidad, conductividad térmica, tensión superficial, capacidad calorífica, flujos volumétricos, entre otros.	



Tabla N° 1.- (Continuación) Comparación de los Aspectos Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.

ASPECTOS TÉCNICOS	SIMULADOR	Aspen PLUS	Aspen HYSYS	Pro II
	Operaciones Unitarias	Mecánica de fluidos, Transferencia de calor, Transferencia de masa, Procesos de separación, etc.	Mecánica de fluidos, Transferencia de calor, Transferencia de masa, Procesos de separación, etc.	Mecánica de fluidos, Transferencia de calor, Transferencia de masa, Procesos de separación, etc.
	Equipos empleados	Divide los modelos en categorías como: Alimentaciones y productos, Mezcladores y separadores, Flashes e Intercambiadores, Reactores, Bombas y compresores, Tuberías, Sólidos, entre otros. Para cada modelo existen diferentes íconos.	Mezcladores y filtros, separadores, tanques intercambiadores de calor, reactores, bombas, compresores y turbinas, tuberías, columnas.	Hornos, reactores, intercambiadores de calor de aire, separaciones por membrana, electrolitos para polímeros y aplicaciones para simular columnas.
	Tipos de Reactores	Dispone de varias clases de modelos de reactores. Basados en el balance: RYield y RStoic; Basados en el equilibrio: REquil y RGibbs y Basados en la cinética: RCSTR, RSplug y RBatch.	Emplea dos clases de reactores, Los ideales: CSTR y PFR; Los generales: Gibbs, de equilibrio, de conversión y el de rendimiento.	Reactor de Equilibrio, Conversión, Gibbs, CSTR y PFR



Tabla N° 2.- Comparación de los Aspectos No Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.

ASPECTOS NO TÉCNICOS	SIMULADOR	Aspen PLUS	Aspen HYSYS	Pro II
	Procesamiento			
	Algoritmos de Resolución	Broyden, Wegstein, Newton, Secante, directo; SQP; Britt-Luecke, Deming (WLS)	BOX, SQP, Mixed, Fletcher Reeves y Quasi-Newton	FORTRAN
	Integración de Modelos de Simulación	Posee interacción con otros simuladores como Hextran, Batch plus, polymers plus y otros desarrollados por Aspentech.		Hextran, Datacon, Inplant, Visual Flow, pipephase, EUP, otros.
	Interfaz gráfica	Tiene un sistema experto que sirve de guía para la construcción de modelos. Cuenta con íconos que se identifican con los modelos de la librería. Además, posee un modo de dibujo en el cual se puede “adornar” la descripción del modelo (sin afectarlo).	Cuenta con una interfaz muy amigable para el usuario, además de permitir el empleo de operadores lógicos y herramientas que facilitan la simulación de diversos procesos.	Fácil de usar, incorpora la disposición de apuntar, hacer click y arrastrar las líneas de las corrientes y unidades de operación. Dispone de iconos y operadores lógicos para una fácil definición de los datos de entrada a la simulación.



Tabla N° 2.- (Continuación) Comparación de los Aspectos No Técnicos de los Simuladores de procesos a emplear.

	SIMULADOR	Aspen PLUS	Aspen HYSYS	Pro II
ASPECTOS NO TÉCNICOS	Ayuda, recomendaciones y manuales	Posee pantallas de ayuda en línea, de manera que accede de forma rápida a los diferentes menús.	Cuenta con un menú de ayuda dentro de la interfaz del programa y además dispone de la ayuda en línea, y manuales para cada uno de sus aplicaciones.	
	Reportes	Genera resultados de forma gráfica y en tablas. Igualmente puede ser vinculado a Microsoft Excel ® con Aspen Simulación libro o Visual Basic ® y se utiliza para automatizar el flujo de trabajo de ingeniería e implementar el modelo a una gama más amplia de usuarios finales en el campo.	Se puede vincular a Microsoft Excel ® o Visual Basic ® y se utiliza para automatizar el flujo de trabajo de ingeniería e implementar el modelo para una amplia gama de usuarios finales en el campo.	Dispone de la incorporación de muchas normas de Microsoft, con la automatización de OLE, que permite al usuario transferir rápidamente los gráficos y procesar los datos a otras aplicaciones de Windows y Excel.
	Experiencia de la compañía	Se ha empleado para modelar procesos en industrias: químicas y petroquímicas, petroleras, de gas y aceites, sintéticos, de energía, metalúrgicas, del papel, farmacéutica.	Amplia aplicación en la industria de procesamiento de Gas Natural y refinación del petróleo, en la de	Puede ser utilizado en: petróleo, refinería, petroquímica, polímeros, química fina y farmacéutica, construcciones, ingeniería, etc



2.4.2. Simuladores desarrollados para formación de Hidratos de Gas.

La determinación de la formación de hidratos tiene una complejidad cinética muy elevada que no ha sido resuelta adecuadamente, es por ello que el cálculo relacionado frecuentemente con la formación de los hidratos se limita en desarrollar modelos predictivos. El principal basamento de dichos estudios son las propiedades del equilibrio de fases acuosa-vapor-hidrato y las condiciones de presión y temperatura de formación experimentales. Estos parámetros se usan tanto para realizar pruebas en simuladores diseñados específicamente para dicho proceso, como también se emplean para validar los simuladores y permitir el estudio de la factibilidad del proceso, a fin de llevarse a cabo en un futuro de manera efectiva, segura y rentable.

Distintas organizaciones han desarrollado programas de cómputo para predecir la formación de hidratos para algunas composiciones químicas idealizadas. En el 2002, Ballard y Sloan Jr. realizaron un trabajo en el cual resumen y hacen la comparación de un programa desarrollado por ellos (CSMGem), con otros cuatro programas comerciales disponibles para la predicción de formación de hidratos (CSMHYD, DBRHydrate, Multiflash, y PVTsim). El trabajo puede ser considerado como un estado de arte sobre los programas para la predicción que realmente se encuentran disponibles. Sin embargo, en Venezuela se han comenzado a realizar estudios sobre los hidratos de gas natural en el modelado de la disociación de estos, más no en el área predictiva de la formación de los cristales.



CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Para lograr el cumplimiento de los objetivos propuestos, se planteó la siguiente metodología:

3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En ésta sección se realizó un estudio detallado sobre el proceso de formación de hidratos, el cual involucra la descripción general de las variables que afectan el proceso y comprensión del mismo. Para ello se consultó la literatura especializada, manuales de diseño de procesos, normas técnicas, artículos de investigación científica, guías de usuario de los manuales de cada paquete de simulación y otros materiales de apoyo para la obtención de toda la información teórica acerca del proceso en estudio, como sitios y páginas web.

3.1.1. Revisión de los Fundamentos de los Simuladores

Se realizó un estudio teórico de los simuladores **ASPEN PLUS**, **HYSYS** y **PRO II**, lo cual involucra un análisis de las ecuaciones termodinámicas que maneja cada uno, los equipos que pueden simular dichos paquetes, así como se determinaron las ventajas y desventajas teóricas de esta herramienta, respecto a limitaciones de operabilidad y razonamiento lógico.



3.1.2. Recopilación de Datos

Los datos a emplear para la validación de los modelos de simulación se obtuvieron de artículos y/o publicaciones en la literatura, como: condiciones de Presión y Temperatura de formación de hidratos, variación de la entalpía de formación (ΔH_f), variación de la energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f), entre otros. Estos parámetros permitieron establecer la cinética y termodinámica de formación de los hidratos (K_{eq} , E_a y K_{cF}).

3.2. DEFINICIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS METANO PARA CADA PAQUETE COMERCIAL

Tomando en cuenta que las moléculas de hidratos de gas no son compuestos predefinidos en ninguno de los simuladores comerciales empleados para este estudio, lo primero que se realizó fue la definición de éstos para cada uno de los simuladores, en los cuales se introdujeron datos característicos de la molécula hidrato en cuestión, tal como lo son: el cambio de entalpía de formación y de energía libre de Gibbs a condiciones de presión y temperatura estándar (1 atm, 25 °C). Así como también se fijaron los datos de viscosidad, densidad, entalpía, tensión superficial, conductividad térmica, fórmula molecular, peso molecular, entre otros, según fuese el caso en estudio. Dichas propiedades se muestran en el apéndice A en las tablas N° 10 y 11. Adicionalmente, se deben especificar y definir las ecuaciones termodinámicas a emplear según el proceso en estudio.

3.2.1. Elección del modelo termodinámico a emplear

Seguidamente se estableció el modelo termodinámico a emplear, tomando en cuenta que las ecuaciones de estado más utilizadas en el cálculo de la formación de hidratos son Soave (1972), Peng y Robinson (1976), Trebble y Bishnoi (1987) y otras más recientes como Mika (1989) que incluye además de las anteriores otras como Redlich y Kwong (1949), Patel y Teja (1982), Yu y Lu (1987), Valderrama y Cisternas (1986), Schmidt y Wenzel (1980), Adachi y col (1985) y Harmens y Knapp (1980).



Para efectos de éste trabajo se eligió la ecuación termodinámica Peng Robinson modificado basado en dos principales razones: en primer lugar los resultados reportados en el trabajo realizado por Castillo y Vázquez (2001), para la cual se obtuvo un error relativo de 3.33% en la predicción de la formación de hidratos de gas en tuberías que transportan gas húmedo y en segundo lugar las limitaciones presentadas por los simuladores respecto a las ecuaciones predefinidas disponibles para los cálculos termodinámicos y mantener la ecuación termodinámica como base de cálculo constante.

3.2.2. Condiciones de operación

Se establecieron como base las condiciones de Temperatura y Presión a las cuales se puede asegurar la presencia de agua en estado sólido, siendo las condiciones de operación 0 °C y 2,6 MPa, tomada del Sloan (1998). Para el flujo de operación de 100.000 gmol/h (220,60 Lbmol/h) y las composiciones de la corriente de alimentación para el metano y agua fueron de 95 y 5 % respectivamente.

3.3. ESTABLECER EL MODELO DE REACTOR A EMPLEAR PARA CADA UNO DE LOS PAQUETES COMERCIALES

Luego de establecerse las condiciones de operación, se procedió a definir el modelo del reactor a emplear, basándose en los criterios fundamentales para el proceso, principalmente el equilibrio termodinámico entre la fase hidrato y la fase gas. Considerando los factores que se deben tomar en cuenta y según la bibliografía consultada, se estudiaron dos tipos de reactores el reactor tipo Gibbs y el reactor de equilibrio, en los cuales se estimaron y compararon las condiciones de transporte para obtener las condiciones de entrada a emplear más adelante en el reactor flujo pistón. El reactor tipo Gibbs calcula la composición de equilibrio de la corriente de salida minimizando la energía libre de Gibbs de la corriente de entrada; por lo tanto solo se requiere especificar la estequiometría de la reacción. Por otro lado el reactor de equilibrio modela las reacciones en equilibrio, siendo necesario para su simulación



especificar completamente las reacciones reversibles para el cálculo de las conversiones de equilibrio.

Por otro lado es importante destacar que al emplear la regla de las fases de Gibbs (véase *Ec.3.1*) para describir el número de grados de libertad (L) de la formación de hidratos de gas en equilibrio, en términos del número de fases separadas (F), es decir, las fases líquida, vapor y sólida; el número de componentes químicos (C) del sistema metano-agua y (N) el número de variables no composicionales (presión o temperatura), queda por definir solamente un grado de libertad, que para efectos de este trabajo se definió la conversión de la formación de hidratos de gas, lo cual será explicado mas adelante.

$$L = C - F + N \quad \text{Ec. 3.1}$$

Seguidamente se procedió a realizar la simulación con el simulador Pro II evaluando el mejor desempeño de los reactores, de manera de determinar la mejor representación del proceso en estudio.

3.3.1. Reactor Gibbs

Para definir el Reactor Gibbs se estableció como fase inicial estimada vapor-líquido-sólido y los grupos atómicos constituyentes de cada compuesto. Adicionalmente se definió la unidad de reacción en la cual se introdujeron tanto la reacción de formación de los hidratos (reacción directa) como la reacción de disociación de éstos (reacción inversa) y la fase de operación del reactor se dejó a manera de cálculo del simulador.

Ec. 3.2

Por otro lado, se estableció la operación del reactor isotérmica. Las condiciones de la corriente de salida se dejaron a manera de cálculo del reactor.



3.3.2. Reactor de Equilibrio

Se estableció como fase de operación el estado vapor-líquido. En cuanto set de reacción se introdujo la reacción de formación de hidratos y el primer coeficiente (A) para el cálculo de la constante de equilibrio. Para la estimación de la conversión de equilibrio, se tomaron los valores reportados por Provero (2010) de las concentraciones de hidratos y de gas disociado iniciales y finales para determinar el porcentaje de conversión obtenida en el proceso de disociación de hidratos, de manera de establecer el valor obtenido como valor referencial o comparativo para el proceso de formación de hidratos, asumiendo que la misma cantidad de hidratos disociados es la misma cantidad de hidratos formados. La concentración inicial de los hidratos es 0,28 Lbmol/pie³ y la concentración final es 0,03 Lbmol/pie³ a partir de éstos valores se obtuvo una conversión de 89,28%. Luego se realizó una iteración de la constante de equilibrio hasta obtener la conversión deseada.

Para el reactor de equilibrio se realizaron diversas pruebas que generaran la determinación de la constante de equilibrio de la reacción de formación de hidratos de gas metano, a las condiciones bases que se definieron al inicio de la simulación. La primera prueba se baso en dar distintos valores de la constante de equilibrio hasta conseguir el valor de conversión deseado, bajo las condiciones de presión, temperatura y alimentación tomadas como base (ver tabla N°3).

Tabla N°3.- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio. Para Distintas Keq

T(°C)	T(K)	P(MPa)	Keq	Z _{H2O}
0,00	273,15	2,60	2,2026E+04	0,05
0,00	273,15	2,60	5,9874E+04	0,05
0,00	273,15	2,60	2,6834E+05	0,05
0,00	273,15	2,60	3,2690E+06	0,05
0,00	273,15	2,60	3,9825E+07	0,05
0,00	273,15	2,60	4,8517E+08	0,05
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,05
0,00	273,15	2,60	2,6881E+43	0,05



La segunda consta en variar las condiciones de presión y temperatura, manteniendo las condiciones de alimentación y la constante de equilibrio hallada en la primera prueba, de manera de analizar la influencia sobre la conversión. (Tabla N°4)

Tabla N° 4.- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio. Variación de las condiciones de Presión y Temperatura

T(°C)	T(K)	P(MPa)	Keq	Z _{H2O}
-10,75	262,4	1,78	2,5132E+11	0,05
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,05
2,5	275,65	3,31	2,5132E+11	0,05
5	278,15	4,26	2,5132E+11	0,05
7,5	280,65	5,53	2,5132E+11	0,05
10	283,15	7,25	2,5132E+11	0,05

Luego se realizó la variación de las composiciones de la alimentación de manera de determinar la presencia de algún reactivo límite, manteniendo de igual manera la constante de equilibrio hallada en el primer estudio. Los datos empleados se muestran en la tabla N° 5.

Tabla N° 5.- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para las distintas alimentaciones de agua

T(°C)	T(K)	P(MPa)	Keq	Z _{H2O}
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,01
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,02
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,03
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,04
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,05
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,10
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,20

Adicionalmente, se realizaron varias corridas para distintas composiciones de alimentación de manera de alcanzar la conversión deseada y verificar la cantidad de hidratos formados.

La tabla N°6 muestra las constantes de equilibrio introducidas para la alimentación de agua de 0.01 en fracción molar.



Tabla N° 6.- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para una alimentación de agua de 0,01 en fracción molar

T(°C)	T(K)	P(MPa)	Keq	Z_{H2O}
0,00	273,15	2,60	2,2026E+04	0,01
0,00	273,15	2,60	5,9874E+04	0,01
0,00	273,15	2,60	2,6834E+05	0,01
0,00	273,15	2,60	3,2690E+06	0,01
0,00	273,15	2,60	3,9825E+07	0,01
0,00	273,15	2,60	4,8517E+08	0,01
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,01
0,00	273,15	2,60	9,61966E+14	0,01
0,00	273,15	2,60	2,6881E+43	0,01

La tabla N° 7 muestra las constantes de equilibrio introducidas para la alimentación de agua de 0.10 en fracción molar.

Tabla N° 7.- Datos de entrada al Reactor de Equilibrio empleados para la quinta prueba

T(°C)	T(K)	P(MPa)	Keq	Z_{H2O}
0,00	273,15	2,60	2,2026E+04	0,10
0,00	273,15	2,60	5,9874E+04	0,10
0,00	273,15	2,60	2,6834E+05	0,10
0,00	273,15	2,60	3,2690E+06	0,10
0,00	273,15	2,60	3,9825E+07	0,10
0,00	273,15	2,60	4,8517E+08	0,10
0,00	273,15	2,60	5,9105E+09	0,10
0,00	273,15	2,60	6,2136E+09	0,10
0,00	273,15	2,60	2,5132E+11	0,10
0,00	273,15	2,60	2,6881E+43	0,10



3.4. EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS EN TUBERÍAS DE TRANSPORTE

Una vez definidos los datos termodinámicos y cinéticos necesarios se procede a emplear el reactor flujo pistón en la simulación, seguidamente se describe la definición de éste en el modelado.

3.4.1. Reactor Flujo Pistón

Se estableció el estado líquido como fase de operación y como actividad básica de la reacción la concentración molar. Para definir el set de reacción, se introdujo la reacción de formación de hidratos. Así mismo los datos cinéticos iniciales fueron determinados por medio de un ajuste de la constante cinética de formación en función del inverso de la temperatura de formación de los hidratos del cual se obtuvo el valor de Energía de activación (E_a) y el factor pre exponencial (A_o), dejando el orden de la reacción en función de los órdenes de cada componente. En cuanto a las dimensiones del reactor, se tomó como referencia los valores del diámetro y la longitud reportados por Castillo y col. (2002) siendo la longitud 30.000 m y el diámetro 0,085 m. Se definió el número de tubos igual a 1 para lograr la semejanza del RFP a una tubería de transporte. Adicionalmente se estableció un número de puntos para el perfil de longitud igual a 10 de manera de observar la conversión en función de la longitud.

3.5. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO

Se realizó el análisis de sensibilidad de las principales variables que afectan la formación de hidratos en las tuberías (temperatura, presión, diámetro de la tubería y corte de agua), a manera de establecer los parámetros y rangos de valores que indican las mejores condiciones para que se dé la formación de los cristales. Se realizaron varias corridas bajo las mismas premisas de encontrar el valor deseado de la conversión de metano y agua. En este caso las variables tomadas en cuenta para la sensibilidad del RFP fueron la energía de activación y la longitud. Posteriormente, se realizó la simulación del proceso para diferentes longitudes de tuberías de manera de



determinar el camino de formación de los hidratos a lo largo de ésta a través del tiempo; es decir, desde el momento que se empieza a formar el primer cristal hasta que alcance su máxima conversión, esto es el taponamiento o bloqueo de la tubería en un punto dado. Las longitudes empleadas fueron 3.000 y 30.000 metros manteniendo las condiciones de operación de presión y temperatura y variando la energía de activación para cada longitud hasta alcanzar la conversión deseada y un gran flujo cristales de hidratos. Luego de establecer el valor de la energía de activación a emplear se realizó un barrido con distintas longitudes para observar el cambio de la conversión en función de la longitud. Una vez establecido el largo del reactor y manteniendo las condiciones iniciales de operación se realizó una corrida con diferentes diámetros de tuberías de transporte de manera de observar el comportamiento del proceso.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de formación de hidratos para este trabajo, se hizo una pequeña modificación en los componentes de la mezcla, a la cual se agregaron componentes contaminantes del gas natural como Sulfuro de hidrógeno (H_2S), Dióxido de Carbono (CO_2) y un componente típico del gas natural en menor proporción como lo es el etano (C_2H_6), de manera de observar el cambio en la conversión del proceso de formación de hidratos.

3.6. EVALUACIÓN Y VALORIZACIÓN DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS

La evaluación y valorización del proceso en estudio se basa en la capacidad del simulador de modelar la formación de los hidratos de gas. Para lo cual se evaluaron los diferentes simuladores a estudiar en esta investigación y se determinó la capacidad de modelar la formación de los cristales.

3.7. VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN

La validación de los modelos de simulación, es la parte fundamental e importante en el desarrollo de este trabajo, ya que por medio de ésta se determinó la exactitud con el



que el modelo representa el proceso real. Esta validación se realizó una vez obtenidos los resultados de la simulación, la cual consistió básicamente en el análisis y comparación de éstos con datos reales. Luego se pudo evaluar la capacidad del simulador para el proceso en estudio.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios en simulación realizados para alcanzar los objetivos propuestos y los análisis correspondientes de dichos resultados.

4.1. DEFINICIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS METANO PARA CADA UNO DE LOS SIMULADORES

El desarrollo de la primera actividad consistió en la definición de los hidratos de gas metano en los simuladores. Estos cuentan con una extensa base de datos de compuestos y componentes, a partir de los cuales por medio de aproximaciones y semejanzas permiten la definición de nuevos compuestos.

Los simuladores Hysys y Aspen Plus presentaron inconvenientes, debido a que estos no reconocieron la forma de definición de los hidratos en cuanto a su estructura y fórmula molecular. En el caso de Hysys, al momento de agregar el set de reacción al reactor se presentó un error de balance de átomos en el componente hipotético creado llamado hidrato. Esto se debe a que el simulador no reconoce la fórmula molecular, y por lo tanto no identifica las moléculas presentes en el componente “hidrato”. Aspen Plus por su lado, arrojó como error que el balance de masa no se cumplía y además las propiedades y características del componente, específicamente las entalpías de formación y la energía libre de Gibbs no logró reconocer que se encontraban definidas. Por otro lado, el simulador Pro II mostró capacidad para modelar el proceso, ya que se logró definir en su totalidad las moléculas de hidratos, los cuales



se definieron en su fase líquida y sólida; introduciendo datos de viscosidad, densidad, entalpía, tensión superficial, conductividad térmica, fórmula molecular, peso molecular, entre otros.

La definición del componente hidrato es de vital importancia, ya que es la base del presente trabajo. Por lo cual, fue un factor determinante en el momento de elegir el simulador comercial a emplear para la predicción de la formación de los hidratos. Siendo Pro II el simulador que cumplió con todos los requerimientos mínimos necesarios para definirlos. Es por ello que, para el cumplimiento de los siguientes objetivos específicos de esta investigación se trabajó únicamente con el simulador comercial Pro II.

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos empleando el simulador Pro II en la predicción de la formación de hidratos de Gas Metano. A continuación se analizarán los resultados arrojados empleando el Reactor Gibbs y el Reactor de equilibrio para la obtención de los datos termodinámicos y cinéticos que luego fueron empleados en el Reactor flujo pistón, el cual asemejara una tubería de transporte de gas natural.

4.2. EMPLEO DEL REACTOR GIBBS

El sistema definido evalúa la formación de hidratos de gas metano, considerando estos en fase Líquido/Vapor/Sólido definidos en el simulador Pro II. Se tomó como referencia los datos de presión y temperatura de formación reportados por Sloan (1998) para establecer las condiciones de operación del reactor.

Al igual que el reactor de Gibbs, el reactor de equilibrio también calcula el equilibrio químico. Sin embargo, para este reactor es necesario suministrar la ecuación estequiométrica como dato a consignar para completar un conjunto de reacción. Por tal motivo se realizó una corrida bajo las mismas condiciones empleando un reactor de equilibrio de manera de obtener la conversión de equilibrio, la cual permitió obtener los parámetros mínimos necesarios para el empleo del reactor flujo pistón,



que para efectos de este trabajo especial de grado caracteriza una tubería de transporte de gas natural.

4.3. EMPLEO DEL REACTOR DE EQUILIBRIO

Se definió el sistema de formación de hidratos de gas metano a las condiciones bases establecidas en el desarrollo de la metodología mostradas en la tabla N° 11 del apéndice A. Se realizó un estudio de sensibilidad de variables de entrada, tales como, la constante de equilibrio (K_{eq}), las composiciones de alimentación de la mezcla de agua y metano (Z_{H_2O} y Z_{CH_4} respectivamente), así como también de las condiciones de presión y temperatura, de manera de establecer y calcular parámetros necesarios para el empleo del RFP, como la constante cinética de formación de hidratos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas y las sensibilidades de las distintas propiedades del sistema en estudio.

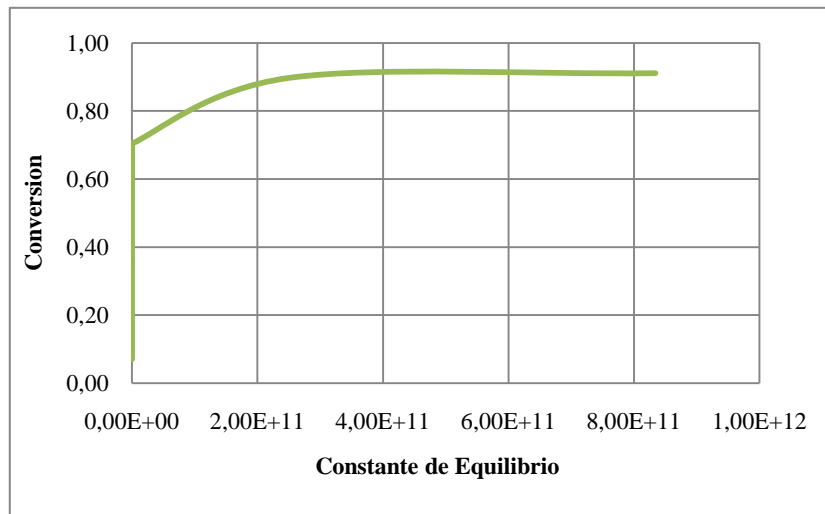


Figura N° 15.- Conversión en función de la constante de equilibrio para $Z_{H_2O}=0,05$

La gráfica N°15 muestra la variación de la conversión en función de la constante de equilibrio, se puede observar que a partir de valores de constante de equilibrio de $2,00 \times 10^8$ se obtienen conversiones mayores a 0,70 y a partir de $2,00 \times 10^{11}$, se obtienen conversiones máximas de 0,90. De igual manera se observa que los valores



de la constante de equilibrio están en el orden de magnitud de 10^{+11} tal como los obtenido por Provero (2010) por lo que éste comportamiento define una tendencia correcta.

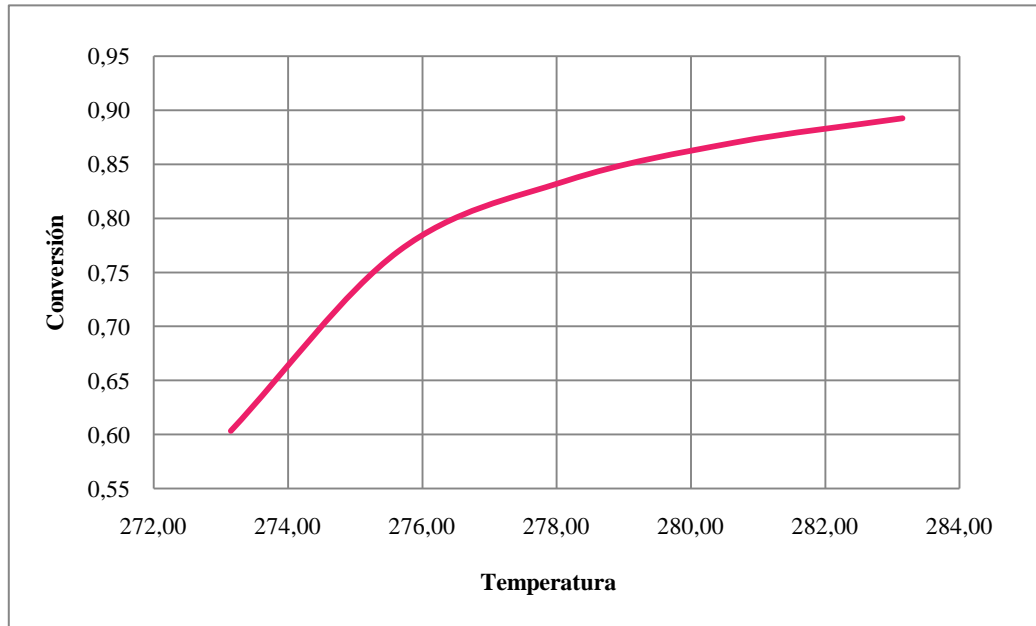


Figura N° 16.- Efecto de la temperatura en la conversión.

La gráfica N° 16 muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio manteniendo la presión del sistema constante. En cuanto al comportamiento termodinámico de formación de los clatratos de gas metano se puede observar que la reacción es endotérmica, lo cual concuerda con lo reportado por Provero (2010), donde la entalpía de reacción de disociación tiene un valor de $-22.340,43$ Btu/lbmol, obteniendo como resultado un proceso exotérmico. Siendo así el valor de la entalpía de formación igual en magnitud pero de signo contrario y validando los resultados obtenidos en la gráfica anterior. Adicionalmente se debe mencionar que tal como lo reporta la literatura, la constante de equilibrio no se ve afectada por la presión del sistema, pero sí con el cambio de la temperatura (*Levenspiel, 1976*).



Tabla N° 8.- Variación de las condiciones de Presión y Temperatura

T(°C)	P(MPa)	X _{H2O}	F _{Hidratos} (g/h)	F _{Hidratos} (mol/h)	K _{Formación}
-10,75	1,78	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23
0,00	2,60	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23
2,50	3,31	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23
5,00	4,26	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23
7,50	5,53	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23
10,00	7,25	0,8927	92343,42	743,90	2,09E+23

Como se muestra en la tabla N° 8 al variar las condiciones de presión y temperatura del reactor de equilibrio, no se observan cambios aparentes en la conversión ni en la constante cinética de formación, ni en ninguna otra variable del proceso. Por lo tanto se determinó que para la formación de hidratos de gas en el reactor de equilibrio la variación de las condiciones de presión y temperatura no son influyentes significativamente para un corto rango de temperatura y presión.

Adicionalmente se realizaron variaciones de la constante de equilibrio para cada uno de los valores de composición de alimentación estudiados a fin de encontrar el valor de la constante de equilibrio que arroja una conversión aproximada al 90%. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas N° 17 y 18.

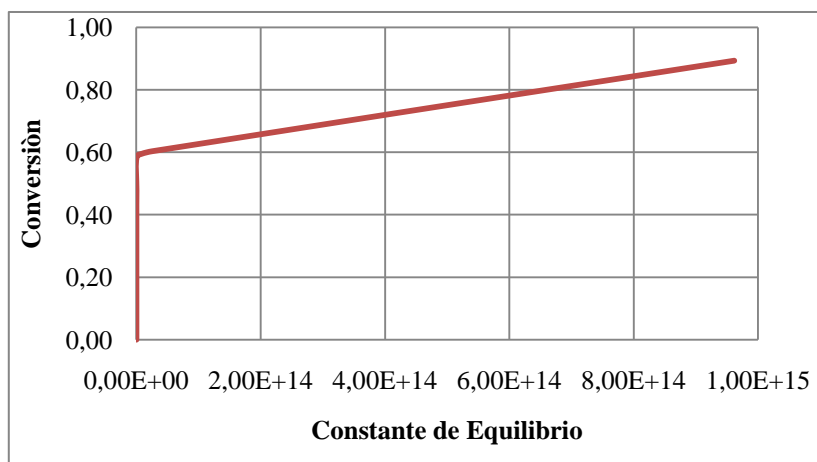


Figura N° 17.- Conversión en función de la Keq para ZH2O=0,01

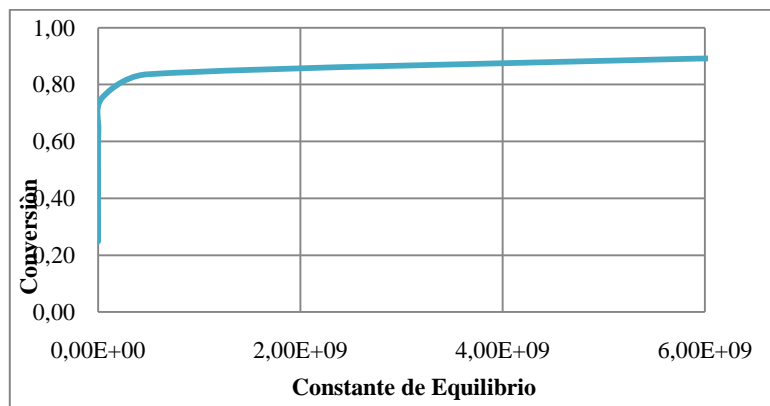


Figura N° 18.- Conversión en función de la Keq para ZH2O=0,10

La Gráfica N°17 muestra el efecto de la cantidad de agua alimentada sobre la constante de equilibrio, obteniéndose que para una alimentación de agua de 0,01 en composición molar se alcanza la conversión deseada con una constante de equilibrio de $9,62 \times 10^{14}$ y para una alimentación de 0,10 en composición molar de agua se alcanza para un valor aproximado de $6,21 \times 10^9$ según lo observado en la gráfica N° 18. Se puede decir, que la conversión se ve afectada de forma inversamente proporcional a la alimentación del reactor, ya que a menor alimentación la reacción requiere una mayor constante de equilibrio para alcanzar la misma conversión.

Se realizó la variación de la alimentación al reactor a fin de determinar su influencia en la formación de los hidratos. Los resultados se muestran en la gráfica N° 19.

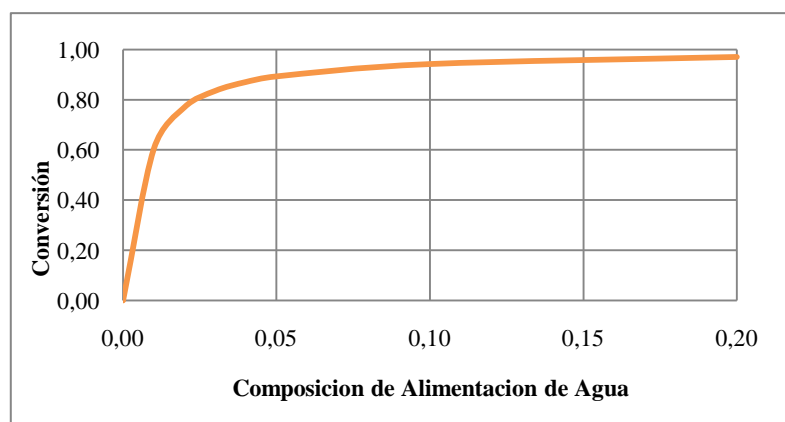


Figura N° 19.- Conversión en función del agua de alimentación



La grafica N° 19 muestra el efecto de la alimentación de agua sobre la conversión, donde se puede observar que a mayor cantidad de agua en la alimentación del reactor la conversión se incrementa. Esto resulta lógico, ya que al existir mayor flujo de la misma, el cambio de fase o la conversión de agua líquida en agua sólida, es mayor. De igual manera se observa que se obtiene una conversión de más de 90% a partir de composiciones de agua de 0,05 molar.

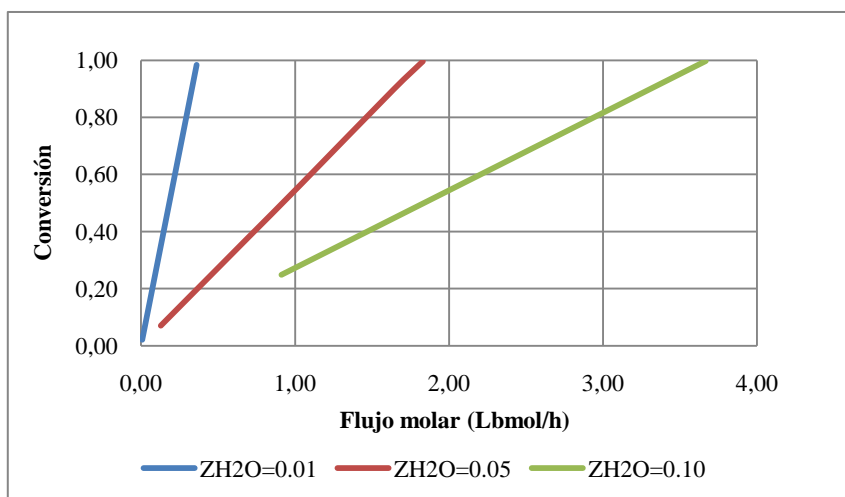


Figura N° 20.- Variación de la conversión en función del flujo molar de hidratos

Como se observa en la gráfica N°20 el flujo de hidratos producidos para las distintas alimentaciones de agua depende directamente de la composición molar de alimentación, lo cual resulta obvio, ya que a medida que se alimente menor o mayor cantidad del reactante limite se obtendrá menor o mayor cantidad de producto al final de la reacción.

4.3.1. Cálculo de la Energía de Activación (E_a) y el Factor Pre-exponencial (A_0).

Para el cálculo de la energía de activación se tomaron los datos del barrido arrojados por el reactor de equilibrio y de allí se calculó la constante cinética de formación de los hidratos bajo distintas condiciones de presión y temperatura. Luego se realizó un ajuste gráfico de esos datos mediante la representación del logaritmo neperiano de la constante de formación en función del inverso de la temperatura, de manera de



obtener la energía de activación y el factor pre exponencial para la reacción de formación de hidratos. El ajuste gráfico se muestra en la Gráfica N°14.

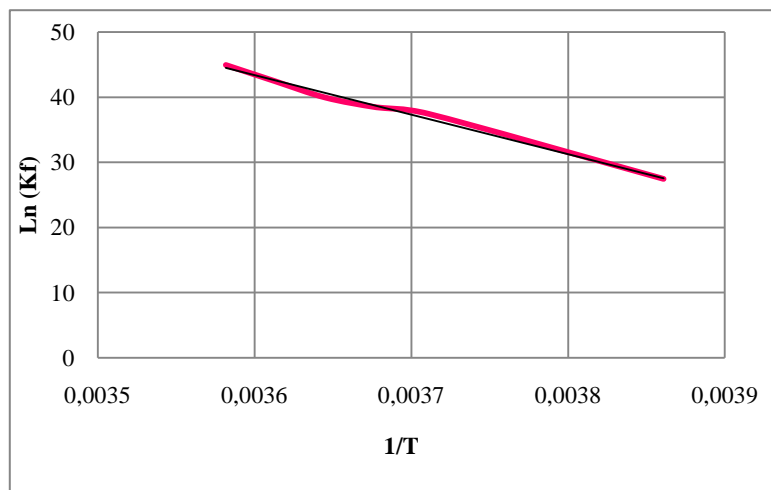


Figura N° 14.- Coeficiente de Actividad y Energía de Activación

Como se muestra en la Gráfica N°14, la representación del Ln (Kf) en función del inverso de la temperatura, mantiene la tendencia esperada según lo reportado por la literatura, (Levenspiel, 1976). El ajuste arrojó un R^2 igual a 0,992, lo cual indica que la desviación de los datos ajustado respecto a la línea de tendencia tiene una buena representación. En cuanto a los valores obtenidos a partir de dicho ajuste se tiene que el valor de la Energía de activación es de 50523,72 Btu/Lbmol y un factor pre-exponencial de 3,9948.

4.4. EMPLEO DEL REACTOR FLUJO PISTÓN

Para definir el reactor de flujo pistón, deben ser completados como mínimo las ecuaciones estequiométricas, el orden de reacción de la mezcla, y las reacciones de equilibrio, el factor pre-exponencial y la energía de activación en una expresión de tipo Arrhenius, y el tipo de concentración y las unidades. Seguidamente se presentan los resultados obtenidos al emplear un reactor tubular en el modelado de la formación de hidratos de gas metano.



En primer lugar se realizó una iteración de la energía de activación a fin de encontrar la conversión del 0,90 deseada para los reactores empleados de distintas longitudes. Los resultados se muestran en la grafica N° 21, donde se compara el comportamiento de dicho estudio para los tamaños de reactores.

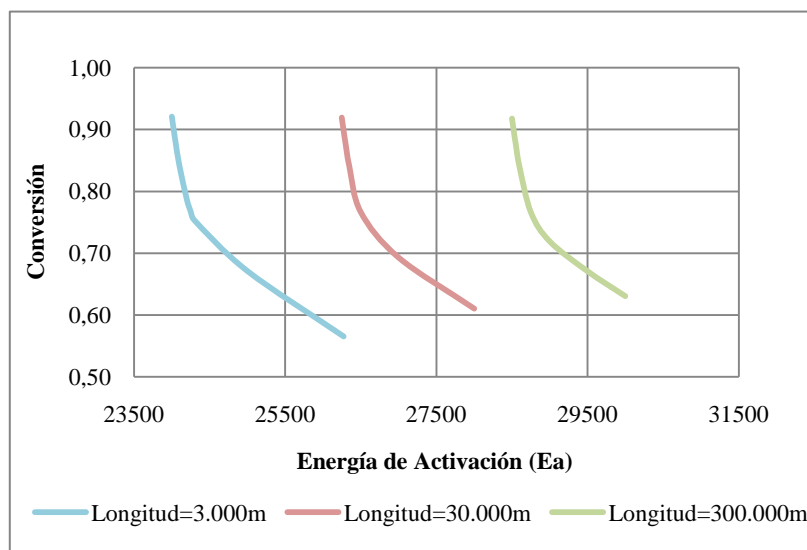


Figura N° 21.- Variación de la conversión en función de la energía de activación

En el gráfico N° 21 se puede observar que para alcanzar la misma conversión en los tres reactores empleados de diferentes longitudes, se necesita menor energía de activación para el reactor de menor tamaño, lo cual se transforma en un menor tiempo de residencia de los reactantes en equipos de menores dimensiones. También se puede apreciar que a menor valor de la energía de activación se consigue la conversión máxima en cada uno de los reactores empleados; es decir, la conversión es inversamente proporcional a la energía mínima necesaria para que ocurra la reacción de formación de los hidratos de gas metano.

Las gráficas N° 22, 23 y 24, muestran la variación de la concentración de los reactantes y productos en función del tiempo a lo largo del reactor.

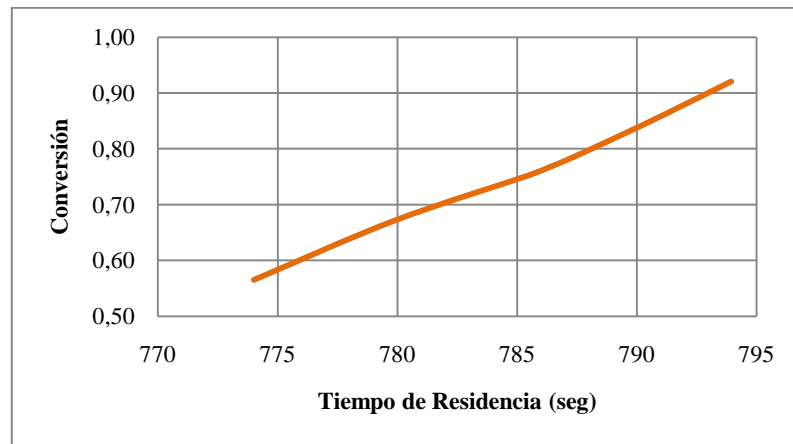


Figura N° 22.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 3.000 m

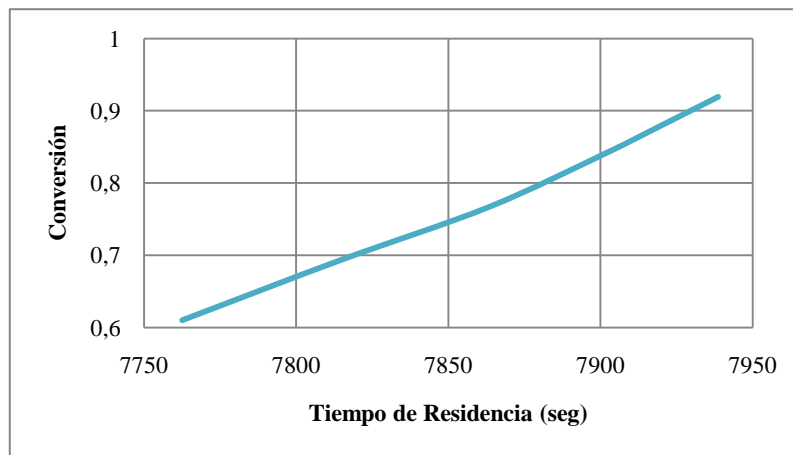


Figura N° 23.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 30.000 m

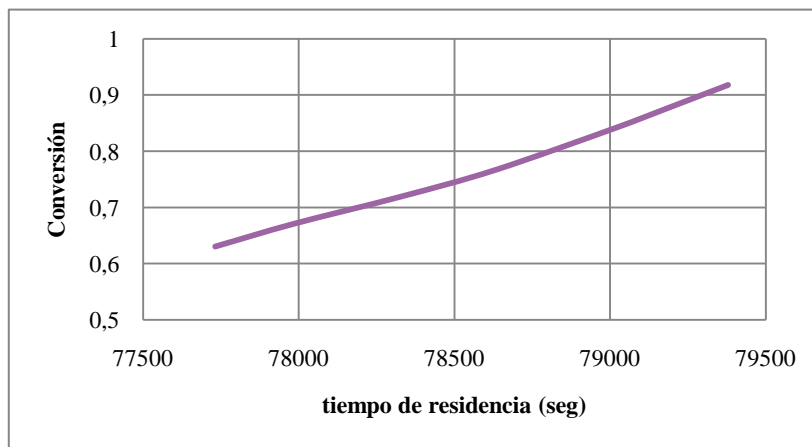


Figura N° 24.- Conversión en función del tiempo de residencia para L= 300.000 m



Las gráficas N° 22, 23 y 24, muestran la variación de la conversión en función del tiempo de residencia en el cual transitan los reactantes a lo largo del reactor. Observándose que para el reactor de mayor longitud se necesita un mayor tiempo de residencia para alcanzar la misma conversión que en los reactores de menor longitud, esto se debe que al ser un reactor más grande, el volumen de éste también es mayor por lo tanto hay mucho flujo en movimiento a lo largo del reactor y necesita mas tiempo para lograr la conversión deseada, ya que la conversión que se alcanza en el reactor depende del volumen, el tiempo espacial y la velocidad de reacción en el reactor, además del flujo y la concentración del alimento. Estos factores están relacionados en la ecuación de diseño propia de este tipo de reactor.

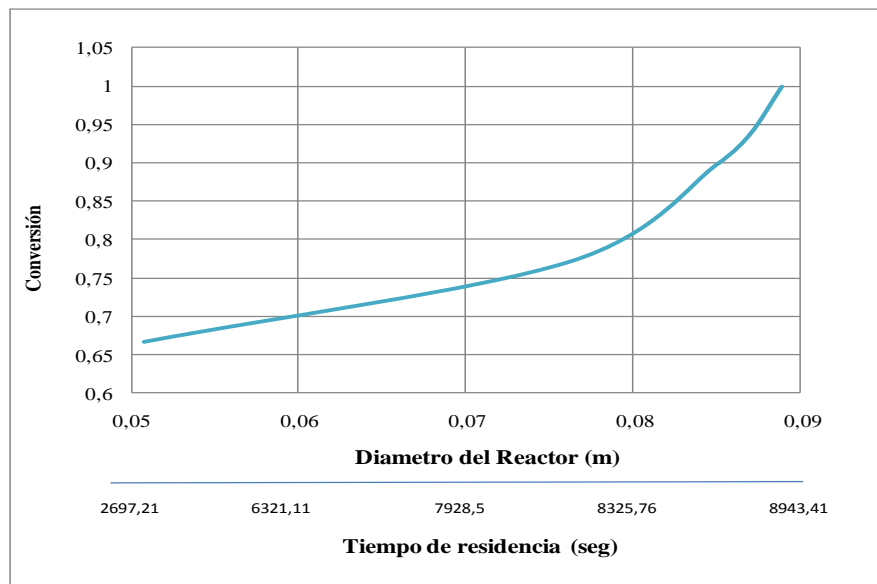


Figura N° 25.- Conversión en función del diámetro del reactor.

En cuanto al análisis de sensibilidad realizado para el diámetro del reactor, se varió el diámetro valores por debajo y por encima del diámetro establecido para este estudio. Encontrándose limitaciones respecto al margen superior de valores para el diámetro, ya que para valores mayores a 0,09m (3,8in) el proceso de formación de hidratos modelado en el reactor tubular no converge. En los resultados mostrados en la gráfica N° 25 se puede apreciar dicho comportamiento. De igual manera se puede observar que a medida que aumenta el diámetro del reactor aumenta el tiempo de residencia



para alcanzar la máxima conversión, al igual que como ocurre cuando se aumenta la longitud del reactor, ya que aumenta el volumen del reactor, el cual influye sobre la conversión de la reacción.

Adicionalmente se realizó un análisis de sensibilidad respecto a la composición de la alimentación de la mezcla del reactor agregando en un primer lugar a ésta 1% de H₂S, 1% de CO₂, 8% de C₂H₆ y cambiando la composición de la mezcla de metano y agua a 85% y 5% respectivamente. Y luego se agregó adicionalmente un 5% de Nitrógeno y se cambio la relación de metano y agua a 80% y 5%. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla N° 9.

Tabla N° 9.- Efecto de la presencia de contaminantes en el gas sobre la conversión

Mezcla	X _{H2O}	F _{Hidratos(g/h)}	F _{Hidratos(mol/h)}	t _{Res(seg)}
H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₆	0,9043	93543,1699	753,5624	8067,18
Sin contaminantes	0,8977	92866,5497	748,1117	7928,54
H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₆ y N ₂	0,8383	86717,8886	698,5795	7999,57

Como se muestra en la tabla N° 9, al agregar contaminantes a la mezcla tanto la conversión como el tiempo de residencia en el reactor se ven afectadas. Cuando se agrega solo H₂S, CO₂ y C₂H₆, la conversión aumenta, esto se puede deber a que el CO₂ actúa como un diluyente del gas natural y puede desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de hidratos. Sin embargo al mantener la misma composición de contaminantes y agua pero se agrega adicionalmente Nitrógeno, este ultimo actúa como un inhibidor de ésta acción y como resultado se produce la disminución de la conversión respecto al proceso inicial.

Vale la pena destacar que el estudio realizado para la evaluación de la formación de hidratos de gas metano propuesta en este trabajo especial de grado, representa la valorización de la producción de los hidratos, mas no de la acumulación de éstos en las líneas de tuberías de transporte de gas natural.



CONCLUSIONES

Una vez obtenidos y analizados los resultados del presente trabajo especial de grado, se puede concluir:

- ✓ Los simuladores Hysys y Aspen Plus no representan la formación de hidratos de gas, debido a sus limitaciones en cuanto a la definición de la molécula.
- ✓ El simulador Pro II mostró capacidad para modelar el proceso, ya que logró definir en su totalidad las moléculas de hidratos.
- ✓ El Reactor Gibbs presentó errores al tratar de simular la formación de hidratos de metano en todos los simuladores, debido a las características propias del reactor.
- ✓ El Reactor de equilibrio logró emular la reacción de formación de hidratos, que permitió alcanzar la conversión establecida según los resultados obtenidos en trabajos anteriores.
- ✓ Se obtuvieron valores de la constante de equilibrio en el orden de magnitud reportado por la literatura.
- ✓ La conversión obtenida en el reactor de equilibrio depende proporcionalmente de la constante de equilibrio de la reacción.
- ✓ A mayor composición de agua en la alimentación se obtiene una conversión mayor.
- ✓ La conversión en el reactor flujo pistón es inversamente proporcional a la energía mínima necesaria para que ocurra la reacción de formación de los hidratos de gas metano.



- ✓ La conversión que se alcanza en el reactor depende del volumen, el tiempo de residencia, además del flujo y la concentración de la alimentación.
- ✓ Se encontraron limitaciones en cuanto a la variación del diámetro del reactor, estando éste acotado por el margen superior de valores igual a 0,09 m.
- ✓ Al aumentar el diámetro del reactor aumenta también el tiempo de residencia de los reactantes en el reactor, por lo tanto varían de forma proporcional.
- ✓ Al agregar contaminantes a la mezcla de metano y agua, tales como H_2S , CO_2 y C_2H_6 , la conversión aumenta respecto al proceso inicial. Sin embargo al agregarle N_2 además de los contaminantes antes mencionados la conversión disminuye.
- ✓ El simulador comercial Pro II, tal y como está estructurado para su uso comercial, tiene la capacidad de modelar de manera eficiente la formación de hidratos de gas, representando las condiciones de formación experimentales reportadas por la literatura.



RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de recomendaciones propuestas con la finalidad de dar mejoras a ésta investigación con la ejecución de trabajos posteriores.

- ✓ Modificar el código fuente de los simuladores comerciales, de manera que permita modelar las estructuras formadoras de hidratos, a fin de determinar cuál de éstas termodinámicamente se ve más beneficiada.
- ✓ Realizar la evaluación de la formación de hidratos considerando una caída de presión en la tubería, de forma de determinar la influencia de la variación de éste parámetro en el proceso.
- ✓ Evaluar el efecto de la adición de inhibidores termodinámicos en la mezcla de gas, mediante la programación de un método que emule el efecto de estos sobre los cristales de hidrato.
- ✓ Realizar las modificaciones pertinentes en el programa, de manera de poder definir los hidratos en fase sólida para cualquier equipo que modele el simulador.
- ✓ Evaluar la sustitución de CH_4 por CO_2 en la evaluación de la formación de hidratos de gas, debido a la competencia existente entre ellos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ballard y Sloan. The next generation of hydrate prediction IV. **A comparison of available hydrate prediction programs**. Center for Hydrate Research, Colorado School of Mines 1500 Illinois St., Golden. November 2003. Consultado en Junio de 2009.

Carroll, John J. **Natural Gas Hydrates: A guide for engineers**. Gulf Professional Publishing. 1958.

Corredor Jonamet, Hernandez Marianela. **Hidratos de Gas**. Pasantía de Investigación. Escuela de Ingeniería Química. Universidad central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. Noviembre 2008.

Gas Natural. (s.f). <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210> [consultado: Octubre de 2009]

González Pacheco, Eduardo. Ciencia y Tecnología, **Hidratos de Gas (Primera Parte)**. S/F

Guang-Jin Chen, Tian-Min Guo. **A new approach to gas hydrate modeling**. Chemical Engineering Journal, Volume 71, Issue 2, 2 December 1998, Pages 145-151

Guang-Jin Chen, Tian-Min Guo. **Modelling of the formation conditions of structure-H hydrates**. Fluid Phase Equilibria 204 (2003) 107–117.

J. P. Lederhos, j. P. Long, a. Sum, r. L. Christiansen and e. D. Sloan, jr. **Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates**. Center for Hydrate Research, Colorado School of Mines, Golden, co 80401, U.S.A. 1995.

Ju Dong Lee, Peter Englezos. **Enhancement of the performance of gas hydrate kinetic inhibitors with polyethylene oxide**. Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia. April 2005

Khashayar Nasrifar. **A model for prediction of gas hydrates formation conditions in aqueous solutions containing electrolytes and/or alcohol**. *J. Chem. Thermodynamics* 2001, 33, 999–1014.

Ming Wu1, Shumiao Wang, Hongbo Liu. **A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline** Department of Storage and Architecture Engineering, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Xinao Group and Petroleum Pipeline Engineering Corporation. China, 2006.



Ospino, V.(s.f), **Petróleo y Gas Natural**, http://html.rincondelvago.com/petroleo-y-gas-natural_2.html [Consultado: Octubre 2009]

Pérez Yaraixa. **Los hidratos de gas como alternativa energética. Petróleos YV. 2007**

Refinación de Gas, s.f.e, http://lectrodryer.com/es_refining.shtml [Consultado: Mayo 2009]

Rojey, A. **El Gas Natural, Producción, Tratamiento y Transporte**. Editorial Technip. Paris 1997.

Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J (2006) **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**.

Salako A. E. **Tracer Behaviour in Pipelines with Deposits and Analysis of Natural Gas Pressure Functions**.

Sloan, E.D. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. second ed. Marcel Dekker, New York. 1998

Takehito Kobayashi, Yasuhiko H. Mori. **Thermodynamic simulations of hydrate formation from gas mixtures in batch operations**. Department of Mechanical Engineering, Keio University. April 2006.

Tecno. Ciencia Ed. **Análisis de variables operativas y opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto. 2005**

Z. Huoa, E. Freera, M. Lamara, B. Sannigrahib;c; 1, D. M. Knaussc, E. D. Sloan Jr. **Hydrate plug prevention by anti-agglomeration**. Colorado School of Mines, with Clark Atlanta University, April 2001. Pag 4979- 4991.



Tabla N°10. Potenciales termodinámicos empleados para caracterizar los hidratos (Sholokhov y col, 2009).

Propiedad (unidades)	Valor
Entalpía de Formación ΔH_f° (J·mol ⁻¹)	-1.831.056
Energía Libre de Gibbs ΔG_f° (J·mol ⁻¹)	-1.470.018

En la tabla N° 10 se muestran las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleadas para caracterizar los hidratos en las fases solido-líquido en el reactor de equilibrio.

Tabla N°11. Propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleados para caracterizar los hidratos de gas metano en el reactor de equilibrio (Sloan, 1998).

Propiedad (unidades)	Valor
Densidad ρ_S (g/cm ³)	0,9130 (0°C)
	0,8950 (14,5°C)
Entalpía H_S (J/mol)	5241,0 (0°C)
	5399 (5°C)
Viscosidad dinámica μ (Pa·seg)	$1,59 \times 10^{-5}$ (25°C)
Conductividad térmica k (w/m·K)	0,5



Tensión superficial σ (dinas/cm)	17
---	----

En la tabla N° 12 se muestran las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleadas para caracterizar los hidratos en las fases vapor-líquido en el reactor de equilibrio.

Tabla N° 12. Propiedades fisicoquímicas y termodinámicas empleados para caracterizar los hidratos de gas metano en el reactor flujo pistón (Sloan, 1998).

Propiedad (unidades)	Valor*
Densidad ρ_M (g/cm ³)	0,00543
Entalpía H_M (J/mol)	2501,08
Viscosidad dinámica μ (Pa·seg)	$7,21 \times 10^{-5}$
Conductividad térmica k (w/m·K)	0,0104
Tensión superficial σ (dinas/cm)	0,0756

*Valores a condiciones normales de operación.

En la tabla N° 13 se muestra una composición típica de gas natural antes de ser procesado en una refinería.



Tabla N° 13.- Composición típica de Gas Natural. (*Handbook of Natural Gas Transmission & Processing, 2006*)

Nombre	Fórmula	Volumen (%)
Metano	CH ₄	>70
Etano	C ₂ H ₆	3-8
Propano	C ₃ H ₈	1-2
Butano	C ₄ H ₁₀	<1
Pentano	C ₅ H ₁₂	<1
Dióxido de Carbono	CO ₂	1-2
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	<1
Nitrógeno	N ₂	1-5
Helio	He	<0,5



3.1. GAS NATURAL

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos (como metano, etano, propano), no hidrocarburos (sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono, nitrógeno, etc.) y agua (*Carroll J, 2009*). Su producción puede estar asociada o no a la del petróleo, condensado u otras fuentes fósiles. El gas natural se forma por la degradación de la materia orgánica que se ha acumulado en los depósitos rocosos bajo tierra, en los últimos millones de años. Dos de los principales mecanismos responsables de esta degradación son los biogénicos y termogénicos (*Rojey, 1997*).

El principal uso del gas natural es como combustible y como materia prima en diversos procesos químicos e industriales. De manera relativamente fácil y económica puede ser convertido a hidrógeno, etileno, o metano, los cuales son materiales básicos para diversos tipos de plásticos y fertilizantes. En distintos procesos puede utilizarse tal cual como se extrae del yacimiento, dependiendo de su composición, en relación al contenido de agua y otras impurezas. Su empleo doméstico se destina principalmente a la calefacción de agua, cocinas y hornos; y en la industria como combustible, en la fabricación de ladrillos, cemento, hornos de cerámica, vidrios; para generar vapor en las calderas de agua y como fuente de calor limpio para la esterilización de instrumentos y procesamiento de alimentos. Otros usos industriales tales como la producción de hidrógeno, sulfuro de carbono y amoníaco. Es conocido como combustible “limpio” en el medio ambiente, ya que ofrece beneficios ambientales en comparación con otros combustibles fósiles; éste nombramiento se debe a que las emisiones de dióxido de azufre son insignificantes y a que los niveles de óxido nitroso y las emisiones de dióxido de carbono son bajas; reduciendo así los problemas de lluvia ácida, la capa de ozono y los gases de efecto invernadero.

El gas natural se encuentra, al igual que el petróleo, en yacimientos en el subsuelo como gas asociado o como gas no asociado, por lo tanto, su composición, su gravedad específica, su peso molecular y su poder calorífico son diferentes en cada



yacimiento. El rango de variación del poder calorífico está entre 900 y 1400 BTU/FT³ (*Ecopetrol S.A, 2009*).

El gas natural es una gran fuente de energía, por ello se debe tener en cuenta las condiciones óptimas de seguridad para su manejo, transporte y almacenaje. Generalmente su transporte se realiza a través de gasoductos en forma de gas licuado (GLN), transportándolo en estado líquido en buques metaneros y re-gasificándolo en el punto de destino. Uno de los problemas más importantes constituye el aseguramiento de flujo en las instalaciones de gas incluido desde la producción, procesamiento y transporte de gas natural. La formación de hidratos, en las tuberías de transporte puede presentar el mayor problema, debido a taponamientos y disminución de flujo, el cual podría llegar a ser casi nulo como consecuencia.

3.1.1. Composición del Gas Natural

Debido a que cada gas natural tiene su propia composición, no existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición, de hecho dos fluidos de pozos de un mismo yacimiento puede tener una composición diferente entre sí. También la composición del gas varía conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que se deberá hacer un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de producción a la nueva composición y evitar problemas operacionales (*Ospino V, s.f.*). El componente principal del gas natural es metano (CH₄), cuyo contenido varía generalmente entre 60 y 90 % en volumen, otros componentes son los hidrocarburos parafínicos, tales como el etano (C₂H₆), el propano (C₃H₈) y el butano (C₄H₁₀). Muchos gases naturales contienen nitrógeno, dióxido de carbono (CO₂) y sulfuro de hidrogeno (H₂S); así como trazas de argón (Ar), hidrógeno (H₂) y helio (He), que también pueden estar presente. La composición del gas natural puede variar ampliamente (*Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J, 2006*).

El gas natural puede contener otros contaminantes ácidos, tales como los mercaptanos -R-SH, sulfuro de carbonilo (COS), y disulfuro carbono (CS₂), pueden estar presentes



en pequeñas cantidades. El mercurio también puede estar presente ya sea como un metal en fase de vapor o como compuestos organometálicos en fracciones de líquido (*Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J, 2006*).

El gas natural es considerado "seco" cuando es metano casi puro, es decir, que no tiene presencia de los otros hidrocarburos condensables C_3^+ . Cuando otros hidrocarburos están presentes, el gas natural es "húmedo". La composición del gas natural varía en función del campo, la formación, o roca madre del que se extrae (*Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J, 2006*).

3.1.2. Clasificación de Yacimientos de Gas

El gas natural es producido a partir de formaciones geológicas y además posee una amplia variedad de composiciones en función del yacimiento o del pozo de donde sea extraído. Generalmente, el gas natural se encuentra asociado al petróleo, sin embargo, existen yacimientos donde el principal producto es el gas y a los cuales son conocidos como yacimientos de gas. En éstos últimos existe una mezcla de hidrocarburos, inicialmente en fase gaseosa dentro del medio poroso que se encuentra en el subsuelo, y pueden ser clasificados en yacimientos de: gas seco y gas húmedo dependiendo del gas contenido en ellos; si el gas contiene propano, butano y fracciones más pesadas, se le denomina gas húmedo, y si es mayormente gas metano, se le denomina gas seco (*Dake, 1978*).

En términos generales existen dos clases de yacimientos de gas: el **gas asociado** (gas asociado al Petróleo), que se encuentra en el subsuelo en estructuras geológicas donde el petróleo es el producto principal y el gas es un subproducto asociado. Y el **gas no asociado**, el cual es producido a partir de formaciones geológicas al igual que el gas asociado y no suele contener crudo asociado a él, donde el producto principal es el gas natural y solo pueden estar acompañados de agua. También es llamado gas libre o gas condensado.



La Figura N° 26, muestra los distintos tipos de yacimientos y la disposición del gas natural en los mismos.

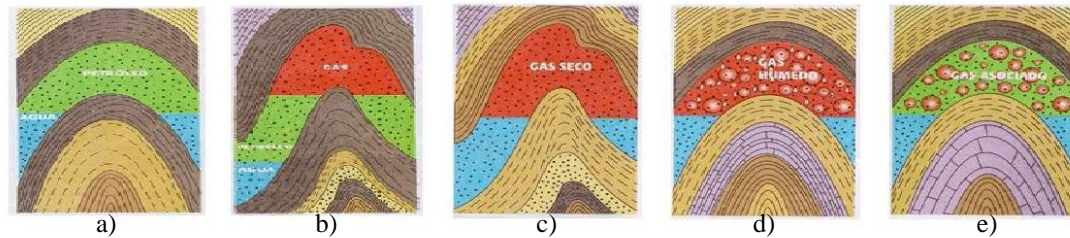


Figura N° 26.- Tipos de yacimientos: a) Yacimiento de petróleo; b) Yacimiento con una capa de petróleo; c) Yacimiento de gas seco d) Yacimiento de gas condensado y e) Yacimiento de gas asociado.

<http://www.tacarigua.com.ve/gas.htm>, 2009)

3.2. FUENTES DE METANO

Todo el petróleo y la mayoría del gas natural (un 80%) actualmente encontrados en cuencas sedimentarias se formaron por un proceso de degradación térmica o cracking muy posiblemente catalizados por ciertos minerales arcillosos, al cual se le denomina gas térmico o termogénico. Mientras que, el otro 20% restante del gas natural presente en los yacimientos, proviene de actividad bacteriana en medios donde inicialmente existía abundante oxígeno; finalmente anóxicos y se denomina gas biogénico. A diferencia del gas térmico, el biogénico es un gas seco; es decir, virtualmente metano puro (Lijo y Sotomayor, 2006).

3.2.1. Biogénica

El metano biogénico se forma en aguas pocas profundas y a bajas temperaturas por la descomposición bacteriana anaeróbica de los sedimentos de materia orgánica (Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J, 2006). Las bacterias obtienen su energía mediante la metanogénesis, donde producen gas metano por la transformación o degradación de la materia orgánica depositada en áreas cerca de la superficie terrestre a profundidades menores a 1 Km y temperaturas menores a 80°C (Camerlenghi, 2009).



3.2.2. Termogénica

El gas metano generado mediante el proceso termogénico se forma, en primer lugar en aguas más profundas por craqueo térmico de la materia orgánica en sedimentos de hidrocarburos líquidos y de gas, conocido como gas termogénico primario. Por otro lado, se puede formar por craqueo térmico del petróleo a altas temperaturas, éste se conoce como gas termogénico secundario y también se puede formar a partir de la maduración de carbón (Monkhatab, S., Poe, W. y Speight, J, 2006). Estos procesos ocurren generalmente a profundidades considerables (más de 2 Km) y donde las temperaturas exceden los 100°C.

La Figura N° 27, muestra las distintas fuentes de hidrocarburos según las profundidades a las que se encuentren los sedimentos (Camerlenghi, 2009). Se puede observar que la disposición de los depósitos de gas metano de origen termogénico se encuentra a profundidades mayores a 2 km, mientras que el metano biogénico se puede obtener a profundidades menores (aproximadamente 1 km).

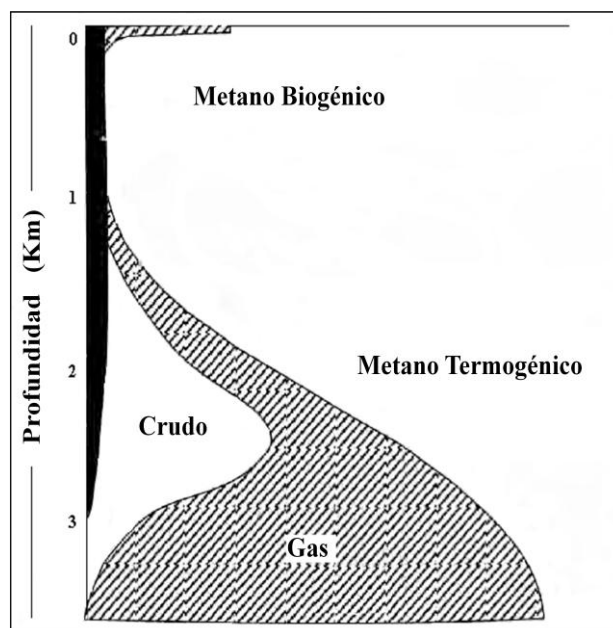


Figura N° 17.-Fuentes de gas metano (Tissot y Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, 1992).



- **Bordes Continentales**

La ocurrencia de hidratos de gas en los sedimentos de fondos marinos está controlada por la temperatura, presión, composición de la mezcla de metano y de otros gases y las impurezas iónicas de los contenidos en los espacios porosos de las rocas sedimentarias del fondo marino. Los hidratos de gas en este ambiente se forman a altas presiones hidrostáticas (50 a 100 atmósferas) y temperaturas relativamente bajas del fondo (alrededor de 6°C) y adecuadas concentraciones de gas.

La mayoría de los hidratos marinos parecen estar confinados en los límites de los continentes donde las aguas tienen una profundidad aproximada de 1500 pies (aproximadamente 500m) y donde las aguas ricas en nutrientes descargan residuos orgánicos para que las bacterias lo conviertan en metano. Los hidratos de gas se han encontrado en el fondo del mar pero su ubicación usual es de 325 a 1600 pies (100 a 500m) por debajo de éste (*Collet, Lewis y Uchida, 2000*).

- **Suelos Permanentemente Congelados**

También conocidos como las zonas “*permafrost*”, las cuales son capas situadas a cierta profundidad que se encuentran permanentemente congelada, donde los hidratos pueden formarse en zonas menos profundas (300 m), debido a que las temperaturas de la superficie son menores (-6°C) ; Por su localidad cercana al Ártico mantiene la temperatura constantemente por debajo del punto de congelación del agua. De esta forma el gas conformado principalmente por metano y otros hidrocarburos livianos, asciende lentamente desde capas profundas de los sedimentos y se acumulan bajo ésta zona (*Collet, Lewis y Uchida, 2000*).

Las estimaciones mundiales actuales de la cantidad de gas metano en los depósitos de hidratos de gas, “*in situ*”, incluyendo las zonas con “*permafrost*” en tierra y en los sedimentos de los fondos oceánicos; están entre $2.1 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de gas metano (*Mac Donald, 1990*) y $4 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de gas metano (*Kvenvolden & Claypool, 1988*). Según



estas estimaciones, el mayor volumen de hidratos de gas se encontraría en los sedimentos de los fondos marinos.

La Figura N° 5, ilustra la distribución de los depósitos a nivel mundial donde se ha identificado la posible presencia de hidratos, fundamentalmente por medio de investigaciones marinas según el Programa de Recursos de Energía de Estados Unidos, Geological Survey (USGS-ERP).

3.2.3. Tamaño de la molécula de gas “huésped”

Von Stackelberg (1949), descubrió la relación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato que forma con las distintas redes cristalinas de las moléculas de agua. Descubrimiento que plasmó en un diagrama, en el cual se hace la comparación del tamaño de la molécula huésped, tipo de hidrato y las cavidades ocupadas por diversos formadores de hidratos. Como se muestra en la figura N° 10, en la parte superior del diagrama se encuentran las moléculas pequeñas y el tamaño aumenta a medida que se va desplazando de forma descendente en dicho diagrama (Carroll, 2009).

Observando la figura N°28, se puede notar que los diámetros 2.3 y 2.7 Å correspondientes al Hidrogeno y el Helio, respectivamente, se encuentran en la zona de no hidrato, lo cual corresponde con la literatura, la cual señala que para diámetros menores a 3,8 Å no se forman hidratos.

Luego la región que abarca desde 3,8 a 4,2 Å da lugar a la formación de estructuras de tipo II, constituidas por cavidades grandes y pequeñas. Las moléculas que forman las estructuras tipo I se encuentran ubicadas en la parte central de dicho diagrama, en el cual las moléculas como metano, dióxido de carbono y sulfuro de azufre delimitadas entre los diámetros de 4,4 a 5,4 Å, darán lugar a estructuras con cavidades grandes y pequeñas y las moléculas de diámetros entre 5,6 a 5,8 Å como etano, las cuales no son lo suficientemente pequeña para llenar ambas cavidades, solo ocuparan las cavidades de mayor tamaño.



La siguiente región representa a las moléculas más grandes de diámetros de 6,0 a 6,9 Å, las cuales son formadores de estructura tipo II pero que por su tamaño solo ocupan las jaulas grandes, como lo son el propano y el isobutano. Por último, las moléculas de diámetros superiores a 7 Å, no formarán estructuras ni de tipo I ni II, sino pasarían a formar estructuras menos comunes como la sH.

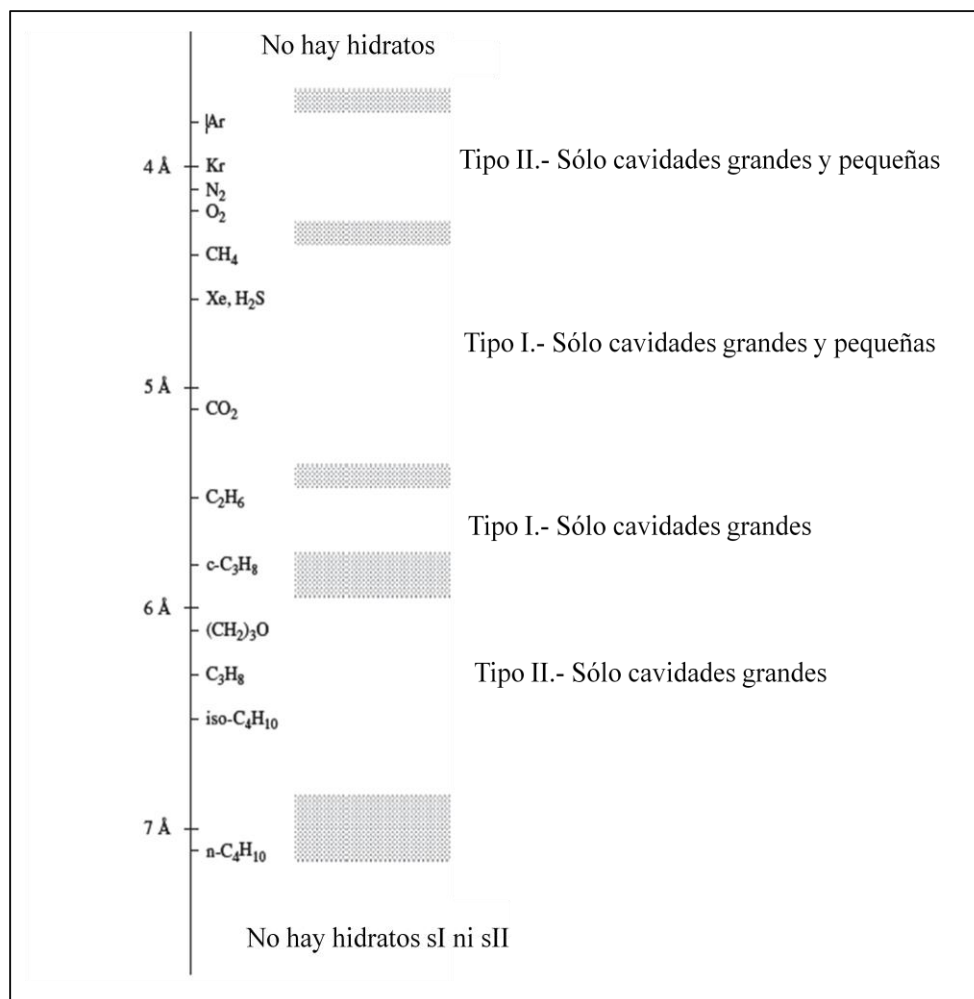


Figura N° 28.- Comparación entre el tamaño de la molécula huésped, tipo de hidrato y cavidades ocupadas por los formadores de hidratos (Carroll, 2009).

El presente trabajo de investigación se limita sólo a las estructuras tipo I (sI), las cuales son formadas por pequeñas moléculas, específicamente gas metano (CH₄), y se encuentran ubicadas en la parte central del diagrama mostrado en la figura N°28.



3.2.4. Mitigación y Remediación de los Hidratos de Gas (*Pickering y col, 2009*)

Como se mencionó anteriormente, la formación de hidratos representa un importante problema en la industria del gas, específicamente el transporte en las líneas de tuberías. Es por ello que las estrategias de mitigación y remediación de hidratos suelen modificar uno o más de los elementos esenciales para que se dé la formación, para así desestabilizar el hidrato, y por lo tanto, eliminar el problema.

Sin embargo, los hidratos también se pueden prevenir mediante la inyección de inhibidores químicos, y tienen por objeto modificar la composición química para la formación de hidratos, de tal manera que el sistema actúe desplazando la zona de hidrato o sobre la cinética de formación de éstos y lograr que éstos no lleguen a formar bloqueos en el transporte en un sistema de producción.

Los métodos más conocidos utilizados para lograr el control de hidratos pueden resumirse de la siguiente manera:

- **Control de presión**

El control de presión se basa en diseñar y operar el sistema a presiones lo suficientemente bajas como para mantener los fluidos fuera de la zona de formación de hidratos. Este enfoque es a menudo poco práctico para la operación normal, ya que las presiones requeridas para el transporte de los fluidos de producción usualmente exceden la presión de formación de hidratos a temperatura ambiente. La despresurización suele ser usada normalmente cuando se presentan paradas imprevistas para remover los hidratos presentes en las tuberías, de manera de evitar mayores problemas.

- **Control de temperatura**

Para mantener la temperatura de los fluidos de producción se puede emplear un aislamiento activo o calentamiento pasivo. El calentamiento eléctrico directo suele usarse a fin de prevenir que el sistema entre en la zona de formación de hidratos. Por



otro lado, el uso de aislantes para mantener la temperatura de los fluidos de producción fuera de la zona de formación de hidratos a las presiones de operaciones del sistema, es una manera de prevenir la formación de hidratos durante las condiciones normales de operación.

Sin embargo el control de temperatura por aislamiento pasivo solo ofrece un control de los hidratos durante condiciones normales de operación, cuando el sistema está siendo calentado continuamente por los fluidos de producción, los cuales se encuentran a altas temperaturas. Después de una parada, los fluidos de producción se enfriarán por lo que pueden entrar en la zona de formación de hidratos. Bajo estas circunstancias el método tradicional ha ido la despresurización del sistema, aunque recientemente el calentamiento activo ha sido instalado para prevenir el enfriamiento dentro de la región de hidrato mediante el control de la temperatura.

- **Eliminar el suministro de agua**

Prevenir la formación de hidratos por remoción del suministro de agua usando la separación y deshidratación, es una técnica que suele aplicarse normalmente. Este criterio fue popularmente aplicado para el gas de exportación. Sin embargo, resulta impráctico utilizarlo en las aplicaciones aguas abajo.

- **Eliminar el suministro de gas**

Prevenir la formación de hidratos mediante la remoción de moléculas formadoras del mismo, por la separación gas-líquido. Este criterio ha sido propuesto para operaciones aguas abajo donde gases y líquidos son separados y son transportados a las instalaciones de procesamiento por separado a través de los gasoductos. Estos gasoductos aun requieren la inhibición de hidratos (mediante inhibidores químicos) pero las líneas de líquido (que contienen petróleo y agua) están aptas para operar satisfactoriamente sin formar hidratos, debido a la ausencia de formadores de hidratos. No existen reportes en la literatura sobre si un sistema de este tipo ha sido instalado y operado de esta manera.



- **Inyección de inhibidores**

Inyectar inhibidores dentro del sistema modifica el diagrama de fases de hidratos o la cinética y/o morfología de la formación de hidratos. Junto con el uso de aislamiento para el control de temperatura, la inyección de inhibidores químicos también ha encontrado una amplia aplicación. A continuación se explica con mayor detalle el uso de inhibidores químicos para la prevención de la formación de hidratos:

- **Inhibidores Químicos**

Principalmente se dividen en tres grandes grupos: Inhibidores Termodinámicos, Inhibidores Cinéticos e Inhibidores Anti-aglomerantes.

- **Inhibidores termodinámicos**

Su función es alterar el potencial de la fase acuosa de tal manera que la curva de disociación de equilibrio se desplaza a temperaturas más bajas y a mayores presiones. Por lo tanto puede ser utilizado para prevenir la formación de hidratos y también para disociar los hidratos ya existentes. Se agregan en concentraciones relativamente altas, de 10 a 60% en peso de la fase acuosa (*Pickering y col, 2009*). Son la clase química más comúnmente empleada para prevenir y eliminar la formación de tapones de hidratos (*Kelland y col, 1995*). Entre los más utilizados se encuentran los alcoholes, glicoles y sales, como el metanol y monoetilenglicol (MEG).

- **Inhibidores cinéticos**

A diferencia de los inhibidores termodinámicos, ésta clase de productos químicos no alteran la termodinámica de formación de hidratos, sino que modifican la cinética de formación de los mismos. Esto se logra mediante la prevención de la nucleación y obstaculización del crecimiento de los cristales, y así los periodos de tiempo durante el transporte y las operaciones que se lleven a cabo sean suficientes para que no ocurra la formación de hidratos. Los inhibidores cinéticos se añaden en concentraciones bajas, normalmente a menos de 1% en peso en la fase acuosa. Los



grupos químicos más utilizados como inhibidores cinéticos son los polímeros y copolímeros de alquilamida solubles en agua. Los más empleados incluyen poli[N-vinilpirrolidona] o poli[vinilmetilacetamida / vinilcaprolactama] (*Pickering y col, 2009; Kelland et al., 1995*).

- **Inhibidores anti-aglomerantes**

Son sustancias de superficie activa que tienen por objeto evitar la aglomeración de cristales, impidiendo así la formación y crecimiento de los hidratos, descartando la posibilidad de que se formen taponamientos en los gasoductos. La superficie activa de estas sustancias químicas se adhiere a los cristales, contribuyendo así con la estabilización del cristal en una fase continua de hidrocarburos, siendo esta su principal característica. Los anti-aglomerantes son tensoactivos y se añaden a dosis bajas, generalmente a menos de 1% en peso en la fase acuosa (*Pickering y col, 2009*).

El empleo de estos inhibidores juega un papel muy importante en la operación de las tuberías, ya que la dispersión de los pequeños cristales de hidratos se ve favorecida por velocidades más altas, mientras que a bajas velocidades de flujo los cristales pueden buscar la manera de aglomerarse. Para el diseño óptimo de los sistemas de producción de petróleo y gas, es imprescindible que la formación de hidratos pueda ser adecuadamente previa a su aplicación. Por otra parte, es esencial que el impacto de los diferentes inhibidores pueda ser evaluado cuantitativamente (*Pickering y col, 2009*).

3.2.5. Disociación de Hidratos de Gas

Desde el descubrimiento de los hidratos de gas natural, la industria del gas ha trabajado en el desarrollo de nuevas y mejores tecnologías para la descomposición o disociación los cristales. Los métodos mayormente empleados para ello son: la despresurización, la estimulación térmica (inyección de vapor o agua caliente) y la inyección de inhibidores.



A continuación la Figura N° 29, muestra la curva de equilibrio termodinámico de los hidratos de gas y los efectos al aplicar métodos convencionales para la disociación de éstos.

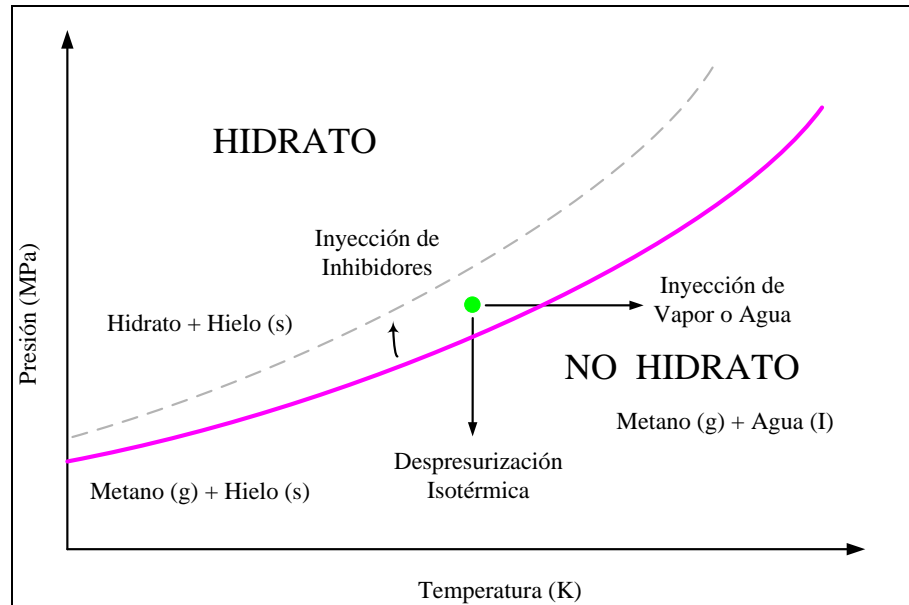


Figura N° 29.-Disociación de hidratos de gas. (Kelland *et al.*, 1995)

La figura anterior muestra el desplazamiento de la curva de equilibrio de formación de hidratos al realizar una inyección de inhibidores al sistema, pasando el punto de operación de la zona de hidratos a la de no hidratos; igualmente se puede observar que al emplear los métodos de despresurización y/o inyección de vapor ocurre una desestabilización de los cristales pasando a formar una mezcla de agua líquida y metano gaseoso (zona de no hidrato). En la figura N° 30, se muestran un esquema representativo de los métodos empleados en la disociación de hidratos de gas.

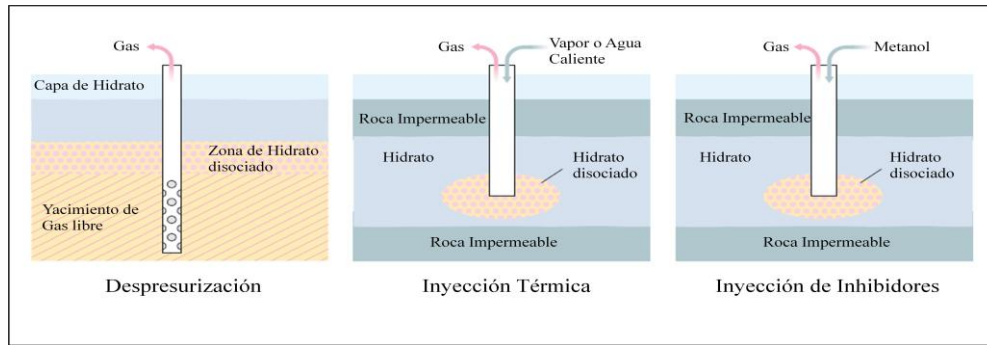


Figura N° 30.-Métodos convencionales para la disociación de hidratos (*Oilfield Review, 2000*).

En la figura N° 30, se ilustra los métodos convencionales para la disociación de hidratos de gas en pozos productores. Cabe destacar que se emplean los mismos métodos para la disociación de los hidratos de gas en los gasoductos y tuberías de transporte. Cada uno de estos métodos son explicados detalladamente a continuación.

- **Despresurización**

En algunas configuraciones las reservas de hidratos se encuentran asociadas a capas de gas libre. Si se perfora un pozo en dicha zona de gas libre para extraer el gas natural, también se puede reducir la presión dentro de la capa de hidrato de gas subyacente. Si esta reducción de presión es suficiente como para provocar una disociación, entonces se puede liberar el gas de la capa de hidrato producto de la disociación de los mismos y extraerlo al mismo tiempo (*Mc Cain, 1999*). A medida que el gas libre es producido, los hidratos que en la parte superior a la capa se despresurizan y se descomponen a su vez en metano y agua.

La limitación de este método se encuentra en la existencia de la zona de gas libre asociado para disminuir la presión del depósito de hidrato. Sin embargo a pesar de esta limitante, es considerado el método más eficiente. Por otro lado, la disociación por despresurización es auto-limitante, ya que una vez que la presión descienda hasta cierto nivel causará que la temperatura de formación también disminuya hasta el punto que los hidratos dejen de disociarse (*Cangranu, 2009*).

- **Inyección de Vapor de Agua**



En caso de ausencia de una zona de gas libre por debajo de los hidratos, la inyección o estimulación térmica, puede ser una solución viable. Éste método consiste en agregar calor a los estratos que contienen hidratos de gas a fin de incrementar la temperatura lo suficiente para provocar que el hidrato se disocie. Por ejemplo, la inyección de agua de mar relativamente caliente a una capa de hidratos de gas que yace en una zona marina (*Collet, Lewis y Uchida, 2000*). Una vez que se libera el gas de los hidratos, se puede traer a la superficie.

- **Inyección de Inhibidores**

Ciertos alcoholes, como el metanol o etilenglicol, actúan como inhibidores cuando se les inyecta en una capa de hidrato de gas, modificando la estructura y estabilidad del hidrato. Ellos cambian las condiciones de presión-temperatura que se necesitan para la estabilidad de los hidratos, permitiendo que el hidrato se disocie y libere su metano (*Mc Cain, 1999*).

El método de la producción por inyección de inhibidores es similar a la inyección de vapor o agua caliente, la diferencia radica en que la disociación es impulsada por medios químicos en vez de por calor, aunque cabe destacar que así la disociación sea causada por inhibidores se requiere de calor para que se produzca la reacción ya que ésta, como se mencionó anteriormente, es una reacción endotérmica y por ende necesita de calor para poder ocurrir (*Cangranu, 2009*).

De los tres métodos, la disociación por inyección térmica puede ser la más práctica, en cuanto a costos e implementación. No obstante, los hidratos de gas se convierten en un recurso potencial, únicamente cuando pueda demostrarse que la energía recuperada es mucho mayor que la energía necesaria para liberar el gas metano (*Collet, Lewis y Uchida, 2000*).

Otro método que se ha investigado es la extracción directa de hidratos formados en el fondo marino, mediante equipos de minería hidráulica para ser procesados posteriormente, en una planta productora de metano. Los hidratos extraídos son



inestables y deben ser transportados en recipientes herméticos refrigerados a -10°C para evitar su disociación (González, 2002). Los métodos mencionados anteriormente son técnicamente posibles, pero inicialmente antieconómicos, aunque hay avances que permiten estimar que en algunos casos se podrán poner en producción en un futuro cercano algunas de las acumulaciones estudiadas (Marshall, 2002). Todos estos métodos están orientados principalmente a la producción y aprovechamiento del gas metano contenido dentro de los cristales. Sin embargo, Callarotti (2004), empleó otros métodos no convencionales enfocados en eliminación de los tapones de hidratos producidos en los gasoductos y líneas de tuberías. Estos son: calentamiento resistivo de baja frecuencia (50/60Hz) y el calentamiento electromagnético de alta frecuencia (GHz).

En la figura N° 31, se muestra un esquema representativo de la disposición de las resistencias en las tuberías de ambos métodos.

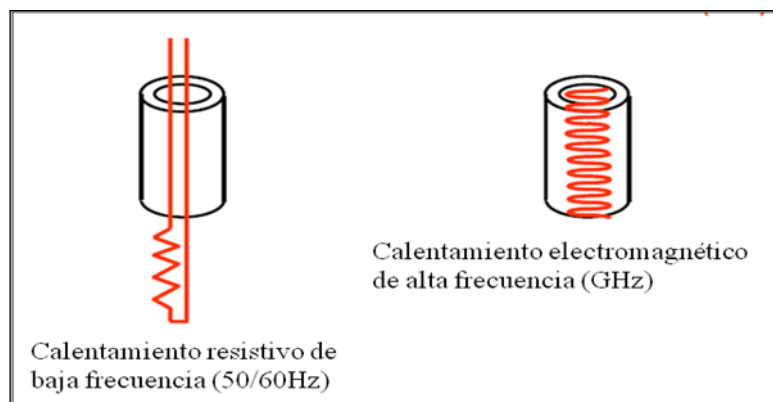


Figura N° 31.-Métodos no convencionales para la disociación de hidratos en tuberías (Callarotti, 2006).