

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CURSOS ESPECIALES DE GRADO  
ÁREA DE GAS**



**“EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA  
PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS  
NATURAL”**

**REALIZADO POR:**

**YULBY RAFAEL MÉNDEZ CORASPE**

**Trabajo de Grado Presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito  
Parcial para Optar al Título de**

**INGENIERO QUÍMICO**

**BARCELONA, OCTUBRE DEL 2009**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**CURSOS ESPECIALES DE GRADO**  
**ÁREA DE GAS**



**“EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA  
PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS  
NATURAL”**

---

Ing. José Rondón ( M.Sc )  
**Asesor Académico**

BARCELONA, OCTUBRE DEL 2009

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**CURSOS ESPECIALES DE GRADO**  
**ÁREA DE GAS**



**“EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA  
PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS  
NATURAL”**

JURADO

---

**Ing. Fidelina Moncada ( M.Sc )**

Jurado Principal

---

**Ing. Lorenzo Arditi ( M.Sc )**

Jurado Principal

BARCELONA, OCTUBRE DEL 2009

## RESOLUCIÓN

De acuerdo al Artículo 44 del Reglamento de Trabajos de Grado:

***“LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE LA EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE Y SÓLO PODRÁN SER UTILIZADOS PARA OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”.***

## **DEDICATORIA**

A DIOS todo poderoso que me cubrió con su manto y me llevo por el camino correcto, para así cumplir con esta meta, gracias a DIOS.

A mi mami CARMEN que es todo para mí me apoyo en todo momento y me dio fuerza para seguir con este logro, con su amor, con sus lágrimas, supo decirme las palabras necesarias para continuar TQM mami.

A mi padre EL MARACUCHO me brindo su apoyo siempre desde el comienzo, me llamo todos los días, estuvo pendiente de mí siempre, TQM viejo.

A mis hermanas MAYULIN, LA CHINA que fueron de gran soporte en la carrera me brindaron cariño, amor y dándome el empujoncito para seguir adelante.

A mi hermana SARITA que me apoyo siempre y aunque su partida fue un golpe duro siguió dándome fuerza desde el cielo para continuar este logro esto es para ti chiquita TQM.

A mi abuela LOURDES que la quiero, espero que este logro te enorgullezca y te de mucha alegría.

***Yulby Rafael Méndez Coraspe***

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios todo poderoso que me guió por el camino del éxito.

A mi mami que es la mejor, me ha ayudado, apoyado, me ha dado su amor y ha sido mi guía toda mi vida, es mi llorona querida; gracias a ella pude cumplir esta meta. Gracias mami por todo tu apoyo de cada día. Te amo.

A mi padre que es lo máximo, me dio sus consejos que fueron de gran ayuda, es un padre ejemplar, Gracias por darme fuerza todos los días. Te quiero mucho.

A mis hermanas y comadres, Mayulin, La china y Sarita, las mejores hermanas que puedo tener, con quien he compartido toda mi vida, me han dado muchas alegrías, gracias por apoyarme siempre en todas las cosas que hago y darme fuerzas cada día. Cada una ocupa un lugar muy especial en mi vida y cada una es importante para mí. Muchas gracias las quiero mucho.

A mi abuela, Lourdes por todo el cariño, amor y apoyo para conmigo, gracias por siempre estar ahí, es un gran apoyo.

A mis sobrinos lindos, Miguelito, Daniel, Chechechi, Paola y Abraham por ser mis motivos para superarme y servirles de ejemplo cada día, los quiero mucho.

A mis tías y tíos, en especial a mía tía Goya siempre apoyándome, dándome su cariño, sus consejos y todos sus deseos positivos.

A mis padrinos Rafael y José que me apoyo siempre, y me ayudo a cumplir esta meta.

A mis amigos de la universidad Ruby, Haroldo, Adriana, Dayana, Daniela, Graciela, Vicky, Verónica, Alfredo; con todos ellos compartí muchos momentos y emociones en el transcurrir de esta etapa de la universidad, son amigos para siempre porque las vivencias, el compartir de esta etapa son recuerdos que no se olvidan. Les tengo un cariño muy especial no los olvidare y le agradezco a Dios por permitirme conocerlos y tenerlos como amigos.

A mis amigos de la residencia, en especial a: Tony, Gilbert, Octavio, Francisco, Yenny, Rosi, Sayluis, David, Richart, Teran, Rafael, Laren y Juan Hilario; compartí momentos agradables, nos ayudamos mutuamente, me apoyaron siempre, nos los voy a olvidar gracias por conocerlos.

A mi compañero de las áreas Jhonny Fonten, conformamos un buen equipo, compartimos esta última experiencia motivados por un mismo fin, su colaboración fue de gran importancia para cumplir con los objetivos planteados en estas áreas de grado.

A algunos compañeros de las áreas con quienes compartí, estude e hicieron de estos cursos una bonita experiencia (Caroreña, Rosilvis, Jenasis, Grados Ramyi, Oscar, Johana y Eric).

A la Universidad de Oriente por abrirme sus puertas y ser el medio para alcanzar el logro de ser ingeniero.

A los Prof. de áreas Mario e Isvelia, quienes impartieron sus conocimientos y nos llevaron de los libros a la realidad ayudándonos a formarnos como Ingenieros.

A nuestro asesor de monografía José Rondón, gracias por el tiempo dedicado y sus consejos nos ayudo a la realización de nuestro trabajo de grado.

***Yulby Rafael Méndez Coraspe***

## INDICE GENERAL

RESOLUCIÓN .....	IV
DEDICATORIA .....	V
AGRADECIMIENTOS .....	VI
INDICE GENERAL .....	VIII
INDICE DE FIGURAS.....	XI
INDICE DE TABLAS .....	XIII
RESÚMEN.....	XV
INTRODUCCIÓN .....	XVI
CAPITULO I.....	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	2
1.2 Objetivos .....	4
1.2.1 Objetivo general .....	4
1.2.2 Objetivos específicos .....	4
CAPITULO II .....	5
2.1 Gas Natural.....	5
2.1.1 Depósitos naturales del gas natural .....	6
2.1.2 Clasificación del gas natural .....	7
2.1.3 Composición química del gas natural: .....	8
2.1.4 Productos y principales aplicaciones del gas natural .....	9
2.1.5 Ventajas del Gas Natural:.....	11
2.1.6 Aplicaciones, Nuevas tecnologías y consumos del gas natural .....	12
2.1.7 Problemas que causa el contenido de agua en el gas .....	15
2.2 HIDRATOS .....	16
2.2.1 Antecedentes de los hidratos de gas.....	19
2.2.2 Reservas de los hidratos de gas.....	20
2.2.3 Estructura de los hidratos del gas natural.....	20
2.2.4 Propiedades de los hidratos de gas.....	22



2.2.5	Los hidratos de gas como recurso y un mecanismo de transmisión	22
2.2.6	Zona de formación de hidrato .....	23
2.2.7	Distribución de los hidratos de gas en el mundo .....	24
2.2.8.	Estimación de los recursos mundiales de metano en los hidratos de gas .....	25
2.2.9	Estabilidad de los hidratos de gas .....	26
2.2.10	Formación de los hidratos en el gas natural.....	27
2.3.10.2	Condiciones para la formación de hidratos de gas.....	29
2.3.11	Consecuencias que ocasionan los hidratos en la industria gasífera o petrolera .....	33
2.3.12	Medios de inhibición y disociación para la prevención de hidratos.	36
2.3.13	Razones para el estudio de los hidratos de gas .....	37
2.4.1	Parámetros estudiados en una correlación. ....	38
2.5	ESTADÍSTICA .....	39
CAPITULO III.....		41
3.1	Principio de la obtención de los valores experimentales (temperatura) para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural .....	41
3.1.1	Tecnología para monitorear la formación de hidratos en el gas natural .....	42
3.1.2	Instrumentos y equipos para el análisis de los hidratos de gas natural .....	43
3.2	MÉTODOS PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL.....	47
3.2.1	Métodos gráficos para predecir la formación de hidratos por la GPSA .....	47
3.2.2	Correlación de katz métodos analíticos para predecir la formación de hidratos basados en la composición de gases dulces por la GPSA .....	48
3.2.3	Programa computarizado (Hydrate.Bas) para calcular las condiciones de formación de hidratos.....	50

3.2.4	Correlaciones empíricas métodos para predecir la formación de hidratos .....	50
3.3	DETERMINACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS EN LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS .....	54
3.3.1	Elaboración de la muestra de cálculo utilizando las distintas correlaciones para predecir la formación de hidratos .....	56
3.4	ANÁLISIS DE ERROR.....	60
3.4.1	Análisis del error estadístico .....	61
3.4.2	Error relativo promedio.....	61
3.4.3	Error Relativo Absoluto .....	62
3.4.4	Error relativo absoluto máximo y mínimo .....	62
3.4.5	Desviación Estándar (SD).....	63
3.5	COMPARACIÓN DE LAS CORRELACIONES EVALUADAS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL.....	63
CAPITULO IV.....		68
4.1	DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL .....	68
4.1	CONCLUSIONES .....	75
4.2	RECOMENDACIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA .....		77
APÈNDICE.....		79
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:.....		93

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.2 Aplicación comercial del Gas Natural [3] .....	13
Figura 2.3 Contenido de agua en el gas .....	15
Figura 2.4 Opciones para el control de hidrato y deshidratar.[1].....	19
Figura 2.5 Estructura de los hidratos.[4].....	21
Figura 2.6 Balance de las diferentes fuentes de energía en el mundo.[4].....	23
Figura 2.7 Métodos de extracción de gas de los hidratos .....	31
Figura 3.1 Rocking Cell RC5 equipo para analizar la formación de hidratos .....	44
Figura 3.2 Instrumento para analizar los hidratos de gas.....	45
Figura 4.1 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,555 .....	68
Figura 4.2 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,6 .....	69
Figura 4.3 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,65 .....	70
Figura 4.4 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,7 .....	71
Figura 4.5 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,8 .....	72
Figura 4.6 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,9 .....	73
Figura A-1 Curvas de presión y temperatura para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural.....	80
Figura A-2 Condiciones de formación de hidratos para gases dulces. ....	81
Figura A-3 Expansión permisible sin formación de hidratos en el gas natural para gravedad de 0.6 .....	81
Figura A-4 Expansión permisible sin formación de hidratos en el gas natural ....	82
Figura A-5 Constante de equilibrio vapor – sólido para Metano.....	82
Figura A-6 Constante de equilibrio vapor – sólido para Etano.....	83

Figura A-7 Constante de equilibrio vapor – sólido para propano.....	83
Figura A-8 Constante de equilibrio vapor – sólido para iso-butano .....	84
.....	84
Figura A-9 Constante de equilibrio vapor – sólido para n-Butano .....	85
Figura A-10 Constante de equilibrio vapor – sólido para el Dióxido de Carbono	85
Figura D-1 Tuberías taponadas por la formación de hidratos.....	92
Figura D-2 Tamaño del hidrato formado en el gas natural .....	92

## INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Valores experimentales de presión y temperatura .....	46
Tabla 3.2 Valores de los coeficientes para la ecuación de Sloan [2] .....	58
Tabla 3.3 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.555 .....	64
Tabla 3.4 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.6 .....	64
Tabla 3.5 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.65 .....	64
Tabla 3.6 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.7 .....	65
Tabla 3.7 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.8 .....	66
Tabla 3.8 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.9 .....	66
Tabla 3.9 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 1.0 .....	66
Tabla B-1 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.555 y el porcentaje de error .....	86
Tabla B-2 Análisis de error de las correlaciones empíricas .....	86
Tabla B-3 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.6 y el porcentaje de error .....	86
Tabla B-4 Análisis de error de las correlaciones empíricas .....	87
Tabla B-5 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.65 y el porcentaje de error .....	87
Tabla B-6 Análisis de error de las correlaciones empíricas .....	88
Tabla B-7 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.7 y el porcentaje de error .....	88
Tabla B-8 Análisis de error de las correlaciones empíricas .....	89

Tabla B-9 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.8 y el porcentaje de error.....	89
Tabla B-10 Análisis de error de las correlaciones empíricas.....	89
Tabla B-11 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.9 y el porcentaje de error.....	89
Tabla B-12 Análisis de error de las correlaciones empíricas.....	90
Tabla B-13 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 1.0 y el porcentaje de error.....	90
Tabla B-14 Análisis de error de las correlaciones empíricas.....	90

## RESÚMEN

En este proyecto se presenta una evaluación de las correlaciones empíricas para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural; ya que los hidratos representan restricciones para el flujo de petróleo y de gas natural ocasionando diversos riesgos a la hora del traslado por tuberías; para evitar estos riesgos se necesita de un gran número de cálculos de ingeniería de petróleo para así conocer las condiciones de formación de hidratos del gas natural. Para ello, se revisó el origen de los valores obtenidos experimentalmente de la temperatura la cual describe la predicción de hidratos que son los valores tomados como punto de referencia, luego presentó la existencia de correlaciones empíricas para la predicción de hidratos, para así aplicar la utilidad de cada una de las correlaciones empíricas y realizar una comparación de los resultados obtenidos de la aplicación de las correlaciones con los resultados experimentales obtenidos por la literatura. Constantemente las correlaciones empíricas son utilizadas para determinar los valores de las condiciones de la formación de hidratos; en este trabajo las correlaciones en estudio fueron las de; Berge, Sloan y Hemmerschmidt; para las condiciones de la formación de hidratos del gas natural determinadas por el método de la gravedad del gas que son evaluadas con respecto a datos experimentales. Otra forma de predecir la formación de hidratos es; las correlaciones, gráficos y tablas los cuales son herramientas más simples, y por ello su uso es más fácil y de gran interés para los ingenieros en la industria. En este proyecto los resultados de la correlación de Berge para la gravedad específica de 0,555 arrojan resultados aceptables en un rango de presión de [458 a 2600] psia; por otra parte se puede utilizar en un rango de gravedad específica de [0,7 a 1,0], y a presiones entre [60 a 2600] psia, donde los resultados son satisfactorios para predecir la temperatura de formación de hidratos.

## INTRODUCCIÓN

El gas natural es un combustible que se produce de manera natural a partir de los procesos de descomposición de material orgánico, por lo tanto, se trata de un combustible natural de origen fósil. Debido a su naturaleza, el gas natural, se comporta como aquel combustible más puro y limpio que aquellos derivados directamente del petróleo. Su composición es principalmente de metano (alrededor de un 90%), además contiene impurezas tales como vapor de agua ( $H_2O$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), algunos gases inertes, sales y arena. Las impurezas contenidas en el gas natural deben ser eliminadas debido a que éstas causan graves daños a los procesos y equipos; para ello debe someterse a una serie de tratamientos y procesos para lograr tener el gas a las condiciones exigidas.

El vapor de agua contenida en el gas natural forma hidratos que causan dificultades como taponamiento de tuberías y equipos e impiden que el gas pueda circular; por tal motivo el vapor de agua debe eliminarse. Razón por la cual el gas debe someterse a un proceso de deshidratación previo a la transferencia hacia su posterior proceso criogénico, para evitar corrosión, daños y fallas en gasoductos y equipos.

El gas y el agua líquida se combinan para formar sólidos parecidos a la nieve húmeda a temperaturas superiores al punto de solidificación del agua. Estos sólidos son llamados hidratos de gas. Estos son una forma compleja de los conocidos clatratos. Este fenómeno es de particular interés para la industria petrolera debido a que estos sólidos pueden formarse a temperaturas y presiones normalmente encontradas en la producción y transporte de gas natural. Los hidratos comenzaron a ser un problema en la industria del petróleo en la década de 1930 cuando fueron observados que se formaban en los gasoductos y líneas de gas



natural bloqueando el flujo libre del gas; por lo tanto se llevo a una regulación del contenido del agua en el gas que era el principal factor de formación de hidratos, y al desarrollo de métodos para prevenir los tapones de hidratos, incluyendo métodos como la deshidratación, la inyección de metanol y otros inhibidores en la corriente de gas.

Uno de los métodos más exactos para la predicción de las condiciones de formación de hidratos es medir dichas condiciones experimentalmente a la temperatura, presión y composición de interés. Debido a que es demasiado complejo satisfacer las diferentes condiciones para las cuales las mediciones son necesarias, los métodos para la predicción de formación de hidratos son necesarios y sirven para interpolar entre mediciones. Sin embargo las industrias petroleras gasta mucho dinero en combatir la formación de hidratos; por lo tanto se necesita una veracidad en la estimación de los hidratos de gas natural es extremadamente importante para la optimización de costos de los sistemas de tuberías y unidades de procesamiento.

Por lo tanto se necesita un modelo acertado y simplificado para la predicción de la formación de hidratos del gas natural; para esto proyecto se estudiaran unos de los métodos como lo son las correlaciones empíricas tales como el método de Berge, Sloan y Hammerschmidt serán presentados como una alternativa usados en la industria del petróleo.

## CAPITULO I

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural, es una mezcla gaseosa y combustible que se encuentra en las profundidades de la tierra y es extraído para ser utilizado en hogares e industrias y de uso secundario como materia prima en la fabricación de fármacos y tintes entre otras cosas. El gas natural es considerado como uno de los combustibles fósiles más limpios y respetuosos con el medio ambiente, ya que en su combustión produce de un 40 a un 45% menos dióxido de carbono que el carbón, y entre un 20 y un 30% menos que los productos derivados del petróleo. Venezuela se encuentra en un posición privilegiada al ser el octavo país del mundo, y el primero en América latina, en lo que a reservas probadas de gas se refiere. El gas natural está compuesto principalmente por hidrocarburos, pero también posee en cantidades pequeñas otros compuestos indeseados tales como agua, sólidos y otros contaminantes, estas sustancias deben eliminarse del gas natural a través de tratamiento para poder así procesarlo a las condiciones deseadas para su posterior manejo, transporte y venta.

Debido al auge que tiene el negocio el gas natural como energía alternativa a nivel mundial, en Venezuela se han venido desarrollando proyectos de impacto energético para la explotación de yacimientos de gas en zonas donde no se habían realizado estudios tal como es el caso de explotación del gas en costa afuera (Plataforma Deltana); debido a que este fluido es transportado en un medio de bajas temperaturas como lo son los lechos marinos éste experimenta una disminución térmica la cual es unas de las principales características de formación de hidratos en el gas.

Los productores de gas natural y los operadores de los pozos de almacenamiento se confrontan continuamente con los problemas relacionados con

la formación de hidratos; los cuales son formaciones cristalinas similares al hielo que pueden formarse siempre que estén en contacto el agua y gases de poco peso molecular, llamados compuestos de inclusión, que incluyen moléculas de gas metano. Si transcurre el tiempo suficiente y prevalecen las condiciones adecuadas de presión y temperatura, la formación de hidratos puede crecer hasta llegar a un tamaño suficiente para bloquear completamente una tubería, para ello es necesario evitar condiciones que faciliten la formación de los mismos, esto es esencial ya que los hidratos pueden obstruir el flujo de líneas de superficie y funcionamiento de los equipo.

Actualmente la industria del gas natural utiliza costosos inhibidores, tales como el metanol para ayudar a controlar el problema de los hidratos, debido a esto ha surgido la necesidad de utilizar correlaciones empíricas para predecir y evitar dicha formación las cuales serán evaluadas para verificar si el uso de las mismas no se aleje de la realidad; así como también para conocer su rango de aplicación.

Para lograr dicha evaluación se deben tener bien en claro los distintos escenarios y eventos que presentan las correlaciones. Para esto se pretende revisar el origen de los valores obtenidos experimentalmente de la temperatura la cual describe la predicción de hidratos, esta para presentar la existencia de correlaciones empíricas para predecir hidratos y luego aplicar su utilidad; lo antes mencionado tiene como finalidad comparar los resultados obtenidos de la aplicación de las correlaciones empíricas con los resultados experimentales.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Evaluar las correlaciones empíricas para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

1. Revisar el origen de los valores obtenidos experimentalmente de la temperatura la cual describe la predicción de hidratos.
2. Presentar la existencia de correlaciones empíricas para la predicción de hidratos.
3. Aplicar la utilidad de las correlaciones empíricas en la predicción de hidratos.
4. Comparar los resultados obtenidos de la aplicación de las correlaciones empíricas con los resultados experimentales.

## CAPITULO II

### 2.1 GAS NATURAL

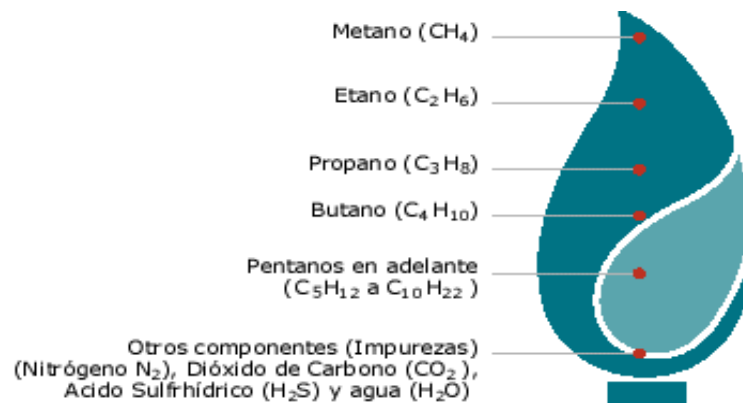
El gas natural es un combustible que se produce de manera natural a partir de los procesos de descomposición de material orgánico, por lo tanto, se trata de un combustible natural de origen fósil. Debido a su naturaleza, el gas natural, se comporta como aquel combustible más puro y limpio que aquellos derivados directamente del petróleo.

El principal componente del gas natural es el metano ( $\text{CH}_4$ ), aunque también contiene cantidades menores de otros gases como el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano normal ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), iso-butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), pentano normal ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), iso-pentano ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), hexanos ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), heptanos y algunos componentes más pesados ( $\text{C}_7^+$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfuro de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), en muchos casos agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y en pocas ocasiones nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), helio ( $\text{He}$ ) y mercurio ( $\text{Hg}$ ).

Estos compuestos en forma individual tienen características distintas unos de otros, ésta diferencia en las propiedades físicas es la que permite separar los componentes en compuestos puros.

El gas natural se almacena en forma espontánea bajo tierra, por lo que es necesaria su extracción para la utilización de sus múltiples propiedades. De este modo, durante la etapa de extracción se inicia el proceso del este tipo de gas, proceso que continúa luego con el transporte, y que finaliza con la distribución a sus usuarios. Es importante destacar que el gas natural mantiene sus propiedades de la misma manera a lo largo de todo su proceso, lo que hace de éste un combustible muypreciado. El gas natural es utilizado a nivel doméstico e industrial, y para su distribución a cada uno de estos lugares es necesario hacerlo viajar a través de redes de tuberías. De esta manera, es posible distribuir el gas de modo similar a como es distribuida el agua en la mayoría de las ciudades del

mundo, llegando a nuestros hogares e industrias de modo muy seguro y conveniente.



**Figura 2.1 Componentes del Gas Natural [6]**

### 2.1.1 Depósitos naturales del gas natural

El petróleo y el gas natural tienen su origen en la transformación de la materia orgánica; animal, vegetal, bajo la acción de las elevadas presiones y temperaturas existentes en el subsuelo, asociadas con la acción bacteriana y procesos de catálisis.

**Estos fluidos se acumulan en yacimientos que pueden ser de cuatro tipos:**

- ❖ **Yacimientos de Petróleo:** El fluido predominante es el petróleo, el cual contiene gas disuelto en cantidades que dependen de la presión y de la temperatura del yacimiento. A estos yacimientos se les clasifica como saturados, cuando el petróleo no acepta más gas en solución bajo las condiciones de presión y temperatura existentes y cualquier exceso de gas se desplaza hacia la parte superior de la estructura formando una capa de gas sobre el petróleo.
- ❖ **Yacimientos Gas — Petróleo:** Tiene características y peculiaridades como

el yacimiento de petróleo explicado antes. Sin embargo, por circunstancias de la gran extensión y espesor que pudiesen tener la capa de gas, que puede ser grande, requieren que se apliquen prácticas operacionales específicas para aprovechar la energía del gas como fuerza de empuje del petróleo hacia los pozos y para conservar el mayor volumen de gas en el propio yacimiento.

- ❖ **Yacimientos de Condensados:** los hidrocarburos se encuentran en estado gaseoso, por las características de presión, temperatura y composición de la mezcla; durante la producción, la presión decrece hasta un valor característico (punto de rocío) y el gas comienza a condensarse. En este tipo de yacimientos es conveniente inyectar gas para mantener la presión por encima del valor por el cual ocurre la condensación.
- ❖ **Yacimientos de Gas:** Los hidrocarburos se encuentran en fase gaseosa, con la diferencia de que al producirlo no ocurre formación de líquidos.

El gas producido en las tres primeras categorías se denominan gas asociado por su ocurrencia conjunta con hidrocarburos líquidos. El de la cuarta categoría se identifica como gas no asociado o libre y sus partes líquidas son insignificantes.

### 2.1.2 Clasificación del gas natural

La clasificación del gas natural suele hacerse según la ocurrencia, el contenido de hidrocarburos pesados (dentro de la escala  $C_1 - C_7$ ) y el contenido de  $H_2S$ .

#### 2.1.2.1 Según la ocurrencia los gases naturales son:

- ❖ **Gas asociado:** Es el gas natural proveniente de yacimientos donde el producto principal es el petróleo.
- ❖ **Gas no asociado:** Es el gas natural provenientes de yacimientos donde el gas se encuentra mezclado con hidrocarburos líquidos.

### 2.1.2.2 Según el contenido de hidrocarburos pesados son:

- ❖ **Gas rico (húmedo):** Se pueden obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos ( $C_3^+$ ) aproximadamente de 3GPM (galones por 1000 pies cúbicos en condiciones estándar). No tienen ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas.
- ❖ **Gas pobre (seco):** Es un gas que prácticamente está formado por metano

( $CH_4$ ) y etano ( $C_2H_6$ ). En sistemas de compresión de gas, se habla de “gas húmedo” que se encuentra saturado con vapor de agua y “gas seco o deshidratado” que contiene vapor de agua en pequeñas cantidades a niveles de partes por millón (ppm).

### 2.1.2.3 Según el contenido de $H_2S$ son:

- ❖ **Gas dulce:** Contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) menores a 4ppm. La GPS (Gas Processors Supplies Association) define un apto para ser transportado por tuberías como aquel que contiene menos de 4 ppm de  $H_2S$ ; menos de 3 por ciento de  $CO_2$  y 6 a 7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones estándar (60 °F, 14,7 psia).
- ❖ **Gas agrio o ácido:** Contiene cantidades apreciables de ( $COS$ ,  $CS$ , mercaptanos, etc.) razón por la cual se vuelve corrosivo en agua (galones por 1000 pies cúbicos en condiciones estándar). No tienen ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas.

### 2.1.3 Composición química del gas natural:

Por definición, un hidrocarburo es una especie química compuesta solo por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H), los cuales pueden combinarse en un gran número de formas. Por conveniencia a nivel molecular, los hidrocarburos han sido



agrupados en series homólogas o familias, en función de su estructura molecular y propiedades.

Los cuatros grandes grupos de hidrocarburos que forman la base química son:

- ❖ **Hidrocarburos parafínicos y sus isómeros:** son compuestos saturados con una relación combinada de carbono e hidrógeno lineal en cadena.
- ❖ **Hidrocarburos olefínicos (olefinas y diolefinas):** son hidrocarburos no saturados de estructura orgánica lineal en cadena, en función de su capacidad combinatoria con el hidrógeno.
- ❖ **Hidrocarburos nafténicos:** son hidrocarburos saturados similares a la parafina en sus propiedades, cuyos átomos de carbono en cada molécula no son lineales si no en anillos.
- ❖ **Hidrocarburos aromáticos:** este grupo de hidrocarburos también presentan arreglo molecular en anillo, pero no son saturados, vale decir son activos químicamente.

#### 2.1.4 Productos y principales aplicaciones del gas natural

El gas natural se utiliza de diversas formas entre las cuales se encuentra:

- ❖ **Gas inyectado:** Es el gas natural producido que se inyecta de nuevo al yacimiento o yacimientos cercanos. El propósito es incrementar la recuperación mediante de petróleo el mantenimiento o aumento de la presión en el subsuelo. Es también un método eficaz de conservar energía para uso futuro. además del gas inyectado, la mayoría de las empresas utilizan el gas natural producido como combustibles en sus operaciones de producción y refinación.

- ❖ **Gasolina natural:** Es el producto resultante del procesamiento del gas natural. sus componentes básicos son pentano, hexano y heptano, la cual es utilizada para mezclarla con la gasolina que se produce en las refinerías o con el petróleo para mejorar la densidad de este producto y aumentar su valor comercial.
  
- ❖ **Gas natural licuado (GNL):** Es el gas metano en estado líquido. Para licuar estos hidrocarburos se requiere una temperatura sumamente baja, en el orden de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las instalaciones para este propósito son mucho más complejas y costosas que las utilizadas para producir gasolina natural y gas licuado del petróleo. El transporte de este producto se efectúa en buques especialmente acondicionados para mantener la temperatura y se les conoce como metaneros. El gas llega en estado líquido hasta los centros de consumo y allí se regasifica nuevamente para distribuirlo por tuberías. Los países con niveles altos de contaminación en sus ciudades, le dan preferencia a este combustible.
  
- ❖ **Gas natural por tuberías:** Es el gas natural al que se le ha extraído la gasolina natural y el gas licuado del petróleo (GLP). Sus componentes son metano y etano y se distribuye por tuberías a residencias, comercios e industrias. El metano se utiliza en la industria petroquímica para producir fertilizantes y alcoholes. El etano es materia prima de gran importancia en la fabricación de plásticos.
  
- ❖ **Gas natural para vehículos:** Es el metano que se transporta por tuberías. este gas se comprime en las estaciones de servicio y se carga en los vehículos en cilindros metálicos especiales. Se puede utilizar en cualquier motor que funcione con gasolina haciendo las instalaciones necesarias en el sistema de carburación presenta la ventaja de ser un combustible económico y de alta calidad ambiental.

❖ **Gas licuado del petróleo (GLP):** Es el propano o butano individualmente o mezclados. Son gases a temperatura y presión ambiental y se convierten en líquidos cuando están bajo presión. Las conocidas bombonas y los camiones con cilindros identificados como "gases inflamables" contienen este producto. Los yesqueros fabricados con un depósito hermético de plástico contienen butano. Se utiliza también en cilindros pequeños para cocinas de excursionistas, campamentos y actividades similares. En los sopletes de soldadura se emplea propano o butano. El GLP se utiliza en cocinas y calentadores de residencias y comercios y como combustible en algunas industrias. El propano y el butano, individualmente, son materia prima

petroquímica para la fabricación de plásticos, alcoholes, cauchos sintéticos y fibras sintéticas.

### 2.1.5 Ventajas del Gas Natural:

#### ❖ **Economía**

Es el combustible de uso doméstico más económico, pues no requiere costosos procesos de transformación, motivando esto, que su precio sea seis veces menor que el precio de la energía eléctrica.

#### ❖ **Seguridad**

Todas las instalaciones, tanto domésticas como de transporte, son realizadas con altos índices de seguridad. Y para garantizar su perfecto funcionamiento, son revisadas periódicamente por personal altamente especializado. Igualmente, debido a las características íntimas del gas, es poco probable que se produzca concentraciones explosivas, comunes en otros combustibles.

### ❖ **Comodidad**

El gas se recibe directamente en las viviendas con solo abrir la llave de paso.

### ❖ **Eficiencia**

La eficiencia térmica del gas es muy elevada, a diferencia de la electricidad, el carbón, leña, etc., el encendido es inmediato.

### ❖ **Ecológico**

Su combustión no produce residuos sólidos ni cenizas, siendo la energía más limpia para el hogar, la industria y todo el planeta.

## **2.1.6 Aplicaciones, Nuevas tecnologías y consumos del gas natural**

### ❖ **Aplicación doméstica**

En el hogar el gas se utiliza principalmente para la cocina, servicio de agua caliente y calefacción. También se emplea para el funcionamiento de lavadoras y secadoras de ropa, equipos de refrigeración, lavavajillas, neveras, incineradoras de basura, etc.

### ❖ **Aplicación Comercial**

Se entiende como aplicación comercial el consumo citado para uso doméstico pero referido a colectividades. Así mismo en el comercio artesanal y otros servicios tales como lavanderías, climatización de piscinas, etc.



Figura 2.2 Aplicación comercial del Gas Natural [3]

### ❖ **Aplicación Industrial**

Los principales sectores industriales donde se propicia la utilización de gas son: Cerámica, vidrio, porcelana, textil, papel, y en especial, en la industria química donde además de fuente de calor es importante para la obtención de hidrogeno, amoniaco, metanol. Etc.

### ❖ **Automoción**

El gas natural licuado puede ser un excelente carburante, por su característica fundamental del pequeño índice de contaminación atmosférica y acústica. Se han realizado numerosas pruebas y existen ya en el mundo varios miles de vehículos, principalmente autobuses, que funcionan con gas natural comprimido.

### ❖ **Cogeneración Termoeléctrica**

La cogeneración termoeléctrica consiste en la producción simultánea de energía mecánica o eléctrica y de calor útil, obteniéndose los máximos beneficios cuando los consumos térmicos y eléctricos se encuentran físicamente próximos. La cogeneración termoeléctrica se está aplicando actualmente en hospitales, clínicas, centros escolares, instalaciones deportivas, etc.

### ❖ Trigeneración

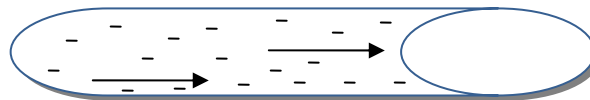
La combinación de la cogeneración con la absorción da lugar a la trigeneración. La absorción es un proceso por el que se puede obtener frío a partir de una fuente de calor. De esta forma se consigue a partir de una energía primaria como el gas natural, tres tipos diferentes de energía: Electricidad, calor y frío.

## 2.2 CONTENIDO DE AGUA EN EL GAS NATURAL

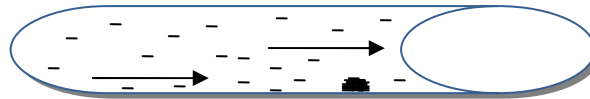
Toda corriente de gas natural proveniente de los pozos de producción, además de contener sus componentes combustibles principales, contiene otros componentes que pueden ser considerados como impurezas de dichas corrientes, entre ellas están el sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, mercaptanos; sin embargo la principal impureza de toda corriente de gas natural es el agua. El gas que viene del yacimiento se considera saturado con vapor de agua, es decir, toda corriente de gas natural proveniente de los pozos de producción contiene agua en forma de vapor, junto con otros componentes que integran la mezcla de hidrocarburos.

La presión y/o la temperatura de los hidrocarburos inciden en la cantidad de agua que éste puede retener; por tal razón, cualquier incremento en la temperatura del sistema aumentará la presión de vapor del agua en el mismo, aumentando así, el contenido de vapor en la corriente gaseosa. Si éste es enviado a un sistema de transporte el agua condensa y se deposita en forma líquida en las tuberías (gasoducto) lo que reduce la capacidad de flujo o de transmisión y aumenta la caída de presión. Además la presencia de agua e hidrocarburo permite las condiciones favorables de presión y temperatura para la formación de hidratos, ocasionando taponamiento, roturas en piezas rotatorias y además de otros problemas operacionales.

Por otra parte la presencia de componentes ácidos en presencia de agua genere compuestos corrosivos que atacan la metalurgia y reducen la vida útil de tuberías, equipos y accesorios. El **apéndice C-1** está ubicada la grafica que se usa para determinar el contenido de agua del gas natural.



**Flujo de gas dentro de una tubería**



**El agua y el gas se combinan para formar hidratos**

Figura 2.3 Contenido de agua en el gas

### 2.1.7 Problemas que causa el contenido de agua en el gas

Los cambios en la temperatura y presión condensan este vapor de agua que altera el estado físico de gas o líquido y luego a sólido dentro de las tuberías y otros recipientes, que pueden generar problemas que pudieran llegar a ser graves, como en los sistemas criogénicos que no tienen ninguna tolerancia al agua, ya que estos trabajan a temperaturas requeridas entre  $-100$  a  $-300$  °F y el agua podría causar problemas muy graves a nivel operacional. Este vapor de agua debe ser removido para evitar en el sistema:

- ❖ **Formación de ácidos:** Cuando hay presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  conjuntamente con agua libre, se formaran compuestos ácidos los cuales corroen las tuberías y restos de los componentes metálicos del sistema.

- ❖ **Peligro de explosión:** Si un bache de agua que se haya formado en la tubería entra a una caldera, habrá una explosión. La magnitud depende de la cantidad de líquido que llegue y de la temperatura que encuentre. El agua al evaporarse aumenta 1.700 veces su volumen, por ello al ocurrir una evaporación súbita ocurren las implosiones dentro de los equipos.
  
- ❖ **Formación de hidratos:** Los hidratos son sólidos blanquecinos formados por agua e hidrocarburos, parecidos a la nieve. Cuando se forman dentro de las tuberías taponan el gasoducto creando una especie de soldadura impidiendo que el gas pueda circular; entonces, es necesario calentar los tubos o agregarles sustancias como inhibidores capaces de destruir estos bloques para que se reinicie la circulación.
  
- ❖ **Obstrucción en la tubería:** Obviamente cuando se forma estos taponamientos, la red de tubería se taponan y el servicio se interrumpe.

## 2.2 HIDRATOS

Los hidratos de gas natural tienen la apariencia de un puñado de nieve mojada o un trozo de hielo. Están compuestos de una estructura de agua que encierra una cantidad importante de gas en su interior (Un hidrato de gas natural ocupa un volumen de 150 a 170 veces menor que su equivalente de gas natural en forma gaseosa); convirtiéndose en una posible reserva de gas para el futuro [5].

Aunque todavía no se conoce su verdadero potencial; se estudian sus propiedades para desarrollar una tecnología que los permita explotar comercialmente o para darle otros usos como por ejemplo al producir artificialmente hidratos de gas natural podrían facilitar el almacenamiento y transporte del mismo.



## **Definición**

Los hidratos de gas natural son sólidos formados cuando el gas natural y el agua entran en contacto bajo presión. Estos compuestos son estructuras cristalinas formadas por moléculas de agua, cuyo interior retiene ciertos compuestos del gas natural como son los hidrocarburos de cadena corta (metano, etano, isobutano, nitrógeno, dióxido de carbono y ácido sulfúrico).

Esta mezcla puede bloquear completamente una tubería o un recipiente, creando una severa caída de presión, interrupción de flujo o una rotura. La formación del hidrato puede ser prevenida removiendo la cantidad de agua apropiada del gas, si eso ha fallado se puede adicionar al gas, metanol. La forma más rápida de destruir al hidrato es reducir la presión en el sistema, el hidrato se descongelará y se vaporizará cuando se alcance la presión apropiada durante la despresurización.

Los hidratos se forman a temperaturas que suelen estar por encima del punto de congelación (0°C, 32°F). A la presión de operación típica de la tubería, se formarán hidratos a temperaturas dentro de un rango de 40°F a 60°F. Los productores de gas natural y los operadores de los pozos de almacenamiento se confrontan continuamente con los problemas relacionados con la formación de hidratos.

Estas instalaciones son capaces de duplicar las condiciones de campo en donde la formación de hidratos ocasiona problemas a los operadores de las tuberías. Pueden llevarse a cabo experimentos con estas condiciones para controlar, eliminar o evitar la formación de hidratos.

Actualmente, la industria del gas natural utiliza costosos inhibidores, tales como el metanol para ayudar a controlar el problema de los hidratos. Una de las metas del programa inicial de pruebas de hidratos que actualmente está realizándose es reducir o eliminar la cantidad de inhibidor que se requiere para las operaciones de almacenamiento en campo.

Los hidratos más importantes para la industria del hidrocarburo están compuestos por agua y por las siguientes moléculas: Metano (I), Etano (I), Propano (II), Iso-Butano (II), normal-Butano (II), Dióxido de Carbono (I), Nitrógeno (II) y Sulfuro de Hidrógeno (I).

La formación de hidratos en la tubería puede ocasionar el cierre completo de la misma, impidiendo el paso de gas o como mínimo disminuye la capacidad de flujo, congela las válvulas de control, tapona orificios y causa muchos otros problemas de operación.

Se puede calentar el gas a temperatura por encima de la formación de hidratos, pero esto es poco económico en el transporte normal del gas en tuberías. Por lo tanto para prevenir la formación de hidratos, se remueve el agua de la corriente gaseosa, alcanza un punto de rocío por debajo de la temperatura más baja que se pueda alcanzar durante el transporte del mismo.

En la siguiente figura (ver figura 2.4) se representa las opciones de inhibir y deshidratar el gas húmedo.

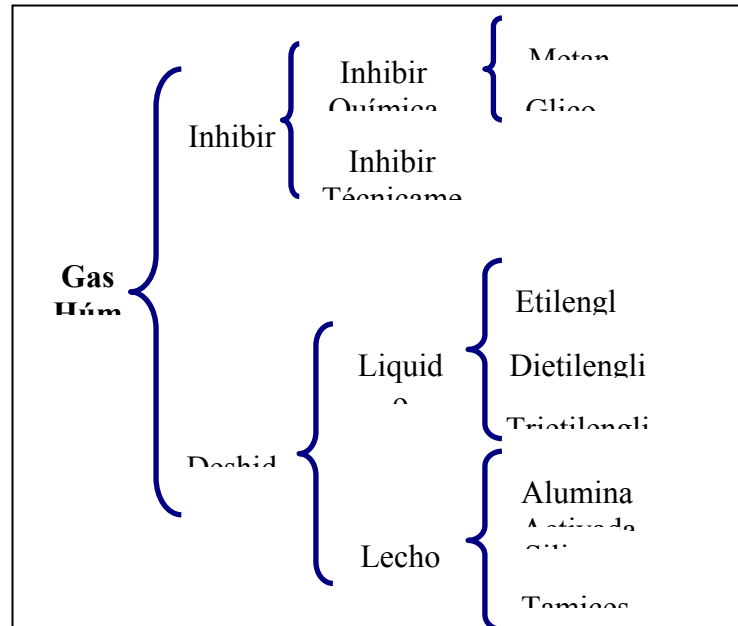


Figura 2.4 Opciones para el control de hidrato y deshidratar.[1]

### 2.2.1 Antecedentes de los hidratos de gas

Aunque todavía no se conoce su verdadero potencial; se estudian sus propiedades para desarrollar una tecnología que los permita explotar comercialmente o para darle otros usos como por ejemplo al producir artificialmente hidratos de gas natural podrían facilitar el almacenamiento y transporte del mismo.

Se conocen científicamente desde 1811 al ser descubiertos en forma experimental por Sir Humphry Davy [5]; pero hacia 1930 se observó que también podían formarse en los gasoductos tendidos en climas fríos.

En 1960 en una perforación en el norte de Siberia se obtuvo gas natural congelado; demostrando que este tipo de formaciones se da también en la naturaleza y hacia 1970 se localizaron los primeros hidratos de gas en los fondos marinos.

### **2.2.2 Reservas de los hidratos de gas**

Aunque las reservas convencionales de gas natural existentes actualmente garantizan el suministro al menos durante los próximos 60 años; se buscan nuevas fórmulas para ampliar este volumen de reservas o para explotarlos en forma más eficiente.

Por esto los hidratos de gas natural submarinos se constituyen en la mayor reserva de este tipo de energía y según algunas estimaciones podría ser el doble de todas las reservas de energías fósiles conocidas.

Sólo en Rusia las reservas de gas natural en forma de hidrato se sitúan entre los 100 y los 1,000 trillones de metros cúbicos, mientras las reservas convencionales en este país ascienden a los 80 trillones de metros cúbicos.

De igual forma en Estados Unidos se estima que las reservas de hidratos de gas son de 150 veces mayores a las reservas de gas natural convencional existentes en el resto este territorio.

### **2.2.3 Estructura de los hidratos del gas natural**

Las diferentes cavidades que pueden formar los Hidratos de Gas en cada una de las estructuras se muestran en la figura siguiente: (Figura 2.5).

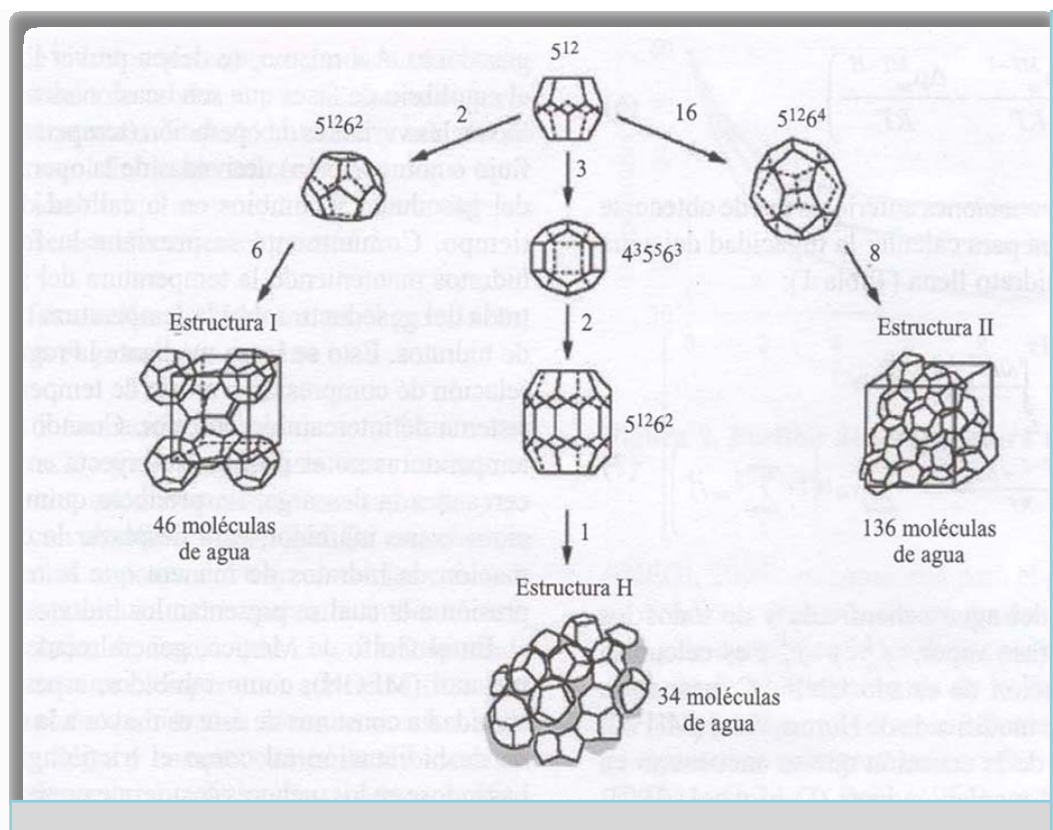


Figura 2.5 Estructura de los hidratos.[4]

Los hidratos normalmente forman una pequeña estructura de cristal, la estructura de hidrato I se forma con gases naturales que contienen moléculas más pequeñas que el propano. Con 46 moléculas de agua por 8 moléculas de gas, la estructura I tiene una composición teórica de  $8X \cdot 46H_2O$  donde X es la molécula del gas, es decir, está formado por dos cavidades pequeñas y seis cavidades grandes.

La estructura de hidrato II se forma cuando gases naturales contienen moléculas más grandes que el etano pero más pequeñas que el pentano, con 136 moléculas de agua por 24 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $24X \cdot 136H_2O$ , de las 24 moléculas de gas 16 entran en las cavidades pequeñas de la estructura y 8 entran en las cavidades más grandes de la estructura II.

Los hidratos del tipo H son únicos ya que ellos se forman típicamente en presencia de un gas liviano como el metano y moléculas más pesadas tales como el metil-ciclo-pentano, metil-ciclo-hexano, ciclo-octano. Constan de 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $S3S'2L.34 H_2O$  dónde S es la cavidad formada por 12 pentágonos y de las cuales se forman 3, S' es la cavidad más pequeña formada por 3 cuadrados con 6 pentágonos y 3 hexágonos para formar un dodecaedro, de éstas se forman 2 cavidades y por último L es la cavidad más grande formada por 12 pentágonos con 8 hexágonos de la cual se forma una cavidad por unidad. En cada una de estas cavidades sólo una molécula de gas adecuada va a entrar y estabilizar a la misma.

#### **2.2.4 Propiedades de los hidratos de gas**

Estas propiedades son determinadas por su composición y estructura cristalina, actualmente existen más de 100 tipos de moléculas, son conocidas como formadoras de hidratos de varias estructuras.

A partir de 1950, el análisis estructural por medio de los Rayos X reveló las estructuras de los hidratos de gas (Estructura I y II) y una aplicación adicional de este método permitió la expansión de las clases de estructuras de los hidratos. El espectroscopio infrarrojo permitió determinar el nivel de las interacciones moleculares en los hidratos. Estas interacciones, están relacionadas a la vibración, rotación y movimientos de traslación de las moléculas en los hidratos de gas.

#### **2.2.5 Los hidratos de gas como recurso y un mecanismo de transmisión**

Durante el siglo pasado la población mundial ha aumentado considerablemente el consumo de energía. La población ha crecido cuatro veces en cien años, y ahora supera los 6 mil millones. El consumo de energía ha crecido 9,5 veces, desde  $0,9 \times 10^9$  TEP (toneladas equivalentes de petróleo) a  $8,55 \times 10^9$

TEP; la información en la **figura 2.6** refleja la dinámica de consumo de las diferentes fuentes de energía en el mundo de 1850 a 1950, la principal fuente de energía ha sido el carbón. En 1920, el porcentaje de carbón del mundo en el balance de energía llegó a 74%. A pesar del rápido desarrollo de la industria del petróleo, el porcentaje de aceite o petróleo nunca superó el 47% (1972). Las reservas probadas de petróleo de  $142,1 \times 10^9$  toneladas es suficiente para durar 40 años. En la actualidad, el porcentaje de petróleo y gas en el mundo es el balance de energía aproximadamente el 65%. El porcentaje de gas natural en la combinación de fuentes de energía es de aproximadamente 25%, prácticamente el mismo que el carbón

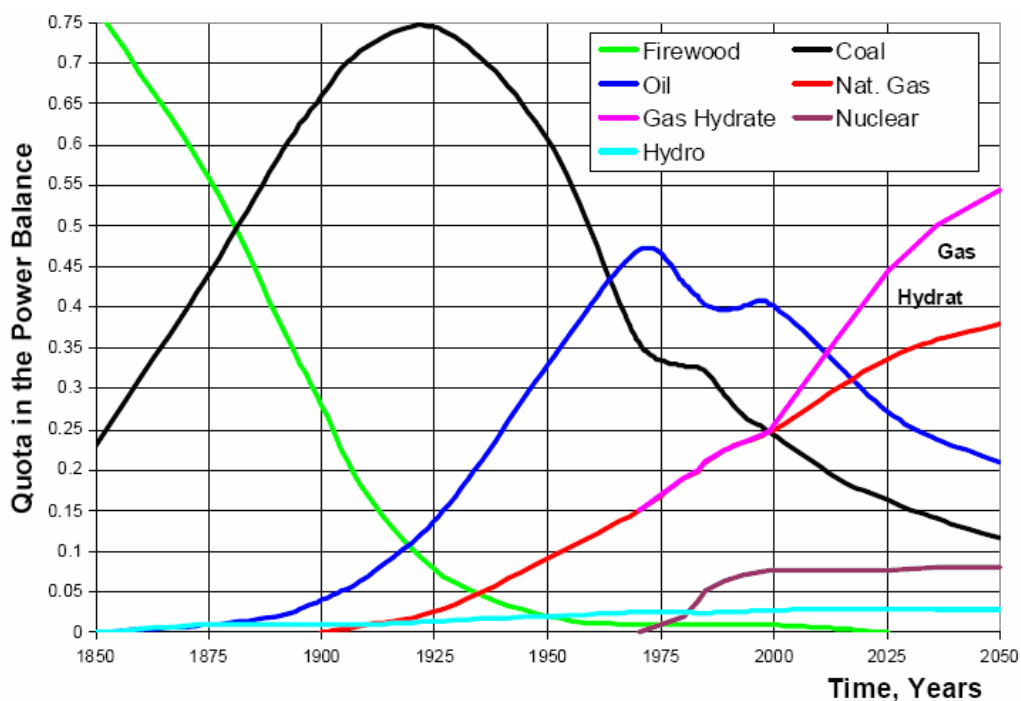


Figura 2.6 Balance de las diferentes fuentes de energía en el mundo.[4]

### 2.2.6 Zona de formación de hidrato

Generalmente una roca de buen espesor, permeable y cuyo régimen de Presión-Temperatura corresponda a las condiciones de una existencia estable de hidratos de gas puede ser descrita como una zona de formación de hidratos.

Los métodos propuestos para la recuperación de gas de los hidratos, usualmente comprenden la disociación de la molécula de metano del hidrato de gas, in situ mediante:

- Estimulación térmica por calentamiento del yacimiento a una temperatura superior a la de formación de los hidratos, mediante la inyección de agua caliente o vapor de agua.
- Disminución de la presión del yacimiento a una presión menor a la de equilibrio de los hidratos.
- Inyección de un inhibidor en el yacimiento como el glicol o metanol para disminuir la estabilidad de los hidratos.
- Extracción mediante sistemas de minería.

### **2.2.7 Distribución de los hidratos de gas en el mundo**

Los hidratos de gas existen en el mundo en numerosos ambientes, desde el Ártico a la Antártica. En tierra en las regiones con "permafrost" (donde la temperatura bajo el punto de congelación existe permanentemente) de Alaska, Norte de Canadá y Siberia y se encuentran ampliamente distribuidos en el margen continental externo, en sedimentos del fondo y subsuelo marino del talud y elevación continental, estabilizados in situ.

En este último ambiente se forman por las condiciones de alta presión hidrostática (50 a 100 atmósferas), bajas temperaturas del fondo y una adecuada concentración de gas. La presión en el mar se incrementa con la profundidad en aproximadamente 1 atmósfera por cada 10 mts. de columna de agua. Así a la



profundidad de 500 mts. La presión de agua alcanzará 50 atmósferas, aproximadamente y la temperatura usualmente no exceder de 2 a 3 °C.

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

Es posible que el volumen de gas en los reservorios mundiales de hidratos de gas exceda el volumen de las reservas convencionales conocidas de gas.<sup>3</sup> Sin embargo, existe un gran vacío en los estudios del potencial de producción o de factibilidad económica de la extracción de metano de los hidratos de gas.

#### **2.2.8 Estimación de los recursos mundiales de metano en los hidratos de gas**

Las estimaciones de la cantidad de metano en los 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 incompleto. En 1981 el "Petroleum Gas Committee" resumió esas estimaciones las cuales muestran un rango que fluctúa entre  $1.4 \times 10^{13}$  m<sup>3</sup> de gas metano, para las regiones Árticas de permafrost y  $7.6 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup> de gas metano en los sedimentos no oceánicos.

Las estimaciones mundiales actuales de la cantidad de gas metano en los depósitos de hidratos de gas, in situ, incluyendo las zonas con permafrost en tierra y en los sedimentos de los fondos oceánicos, fluctúan entre  $2.1 \times 10^{16}$  m<sup>3</sup> de gas metano y  $4 \times 10^{16}$  m<sup>3</sup> de gas metano (según Kvenvolden & Claypool, 1988). El mayor volumen de hidratos de gas se encontraría en los sedimentos de los fondos marinos. Si estas estimaciones son válidas la cantidad de gas metano contenida en

los hidratos de gas es casi dos órdenes de magnitud mayor que el total de metano comercial mundial, remanente recuperable, evaluado en  $2.5 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup> y alrededor de dos veces el carbono equivalente a todos los depósitos conocidos de combustibles fósiles.

### **2.2.9 Estabilidad de los hidratos de gas**

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

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

El límite inferior de la ocurrencia de hidratos de metano está determinado por la gradiente geotérmica; el máximo del límite inferior, de acuerdo con la figura 7, estaría alrededor de los 2000 metros bajo la superficie sólida. Sin embargo, el límite inferior es mucho menor dependiendo de condiciones locales. De esta forma los hidratos están restringidos a la geosfera poco profunda.

### **2.2.10 Formación de los hidratos en el gas natural**

Los hidratos de gas natural se comportan como soluciones de gases en sólidos cristalinos y no como compuestos químicos. La estructura principal de los hidratos cristalinos es formada por moléculas de agua, las moléculas de hidrocarburos ocupan espacios vacíos dentro del espacio de la red de las moléculas de agua.

La formación de hidratos es más de naturaleza física que química. Aparentemente, no son fuertes los enlaces químicos entre el hidrocarburo y las moléculas de agua.

De hecho, las moléculas de hidrocarburo se encuentran libres rotando dentro de los espacios vacíos. La estructura del agua es semejante a la del hielo debido al parecido de sus calores de formación. Sin embargo, las redes cristalinas son algo diferente al hielo ya que las redes del hielo no tienen el espacio incluso para pequeñas moléculas de hidrocarburo.

Se conocen dos tipos de hidratos de redes cristalinas. Cada uno contiene espacios vacíos de dos tamaños distintos. Una red tiene el tamaño para aceptar pequeñas moléculas como metano y grandes moléculas como el propano, este radio acepta alrededor de dos moléculas pequeñas por cada grande.

La otra red acepta moléculas de metano y moléculas de mediano tamaño como el etano, este radio acepta alrededor de tres medianas por cada pequeña.

Aunque los hidratos de gas parecen ser soluciones sólidas en lugar de compuestos químicos, un número específico de moléculas de agua están asociadas con esta molécula de gas. Esto se debe a la estructura del cristal y el radio depende primordialmente con el tamaño de la molécula de gas.

### **2.3.10.1 Principio de la formación de los hidratos en el gas natural**

El metano y etano son los hidrocarburos más comunes que al ser combinados con agua forman hidratos; en casos pocos frecuentes el propano también forma hidratos. Los hidratos pueden formarse igualmente a temperaturas superiores a las del punto de congelación del agua, pues es posible encontrar hidratos a temperatura de 20°C.

A parte de usar los hidratos de metano como una fuente de energía combustible, la investigación acerca del sistema de hidratos de metano puede también catalizar otros usos directos e indirectos de ellos o de los procesos por los cuales los hidratos se forman.

Unas de las principales razones por la que se requiere excluir el agua de las corrientes de gas natural es evitar la formación de hidratos, puesto que el mismo consiste de una mezcla de agua e hidrocarburos livianos, que a una cierta presión y la temperatura puede formar una gelatina y crear rápidamente un sólido bloque de hielo.

Se muestran algunos de los procesos por los cuales se puede formar hidratos:

#### **I. Desalinización de agua de mar**

En este proceso se sugiere que si el agua de mar es combinada con un agente formador de hidrato (por ejemplo metano) en una capsula controlada y adecuada de temperatura y presión, entonces se formará hidrato. Tras la formación, la salmuera puede ser separada de los hidratos y los hidratos pueden desintegrarse. En este proceso, los hidratos darán lugar a agua fresca y agente formador de hidratos. El agente formador de hidratos puede ser reciclado al sistema para continuar la formación de hidrato con agua de mar.

#### **II. Almacenamiento de CO<sub>2</sub>**

El dióxido de carbono del ambiente puede ser convertido a hidrato en condiciones medioambientales de océano profundo, y almacenado allí hasta su disociación, de vuelta a CO<sub>2</sub>, a escala de tiempo geológica. Esta materia está sujeta a mucho debate y especulación.

### **III. Separación de mezclas de gases**

El proceso de formación de hidratos ha sido considerado para la separación de mezclas de gases. Ha sido demostrado que al usar las diferentes tendencias de los gases hacia la formación de hidratos, se puede obtener buenos factores de separación al permitir que las mezclas de gases formen hidratos.

### **IV. Generación de electricidad a partir del flujo de gas**

Una posibilidad interesante de generación de electricidad ha sido concebida en la etapa de transporte de metano a través de gasoductos desde las fuentes profundas de hidratos hasta la costa. Un gasoducto de estas características poseerá un gran gradiente de presión, el cual puede ser aprovechado convenientemente para impulsar turbinas generadoras de electricidad. Esto podría llevar a cabo el doble objetivo de reducir la velocidad de flujo de gas a través de la transferencia de energía cinética a energía eléctrica, y el de la producción de corriente eléctrica.

#### **2.3.10.2 Condiciones para la formación de hidratos de gas**

La consideración más importante para la formación de hidratos es que esté presente el agua líquida para su formación. Incluso con la presencia de agua líquida se necesita un equilibrio entre el gas y el agua a condiciones de presión y temperatura para que la formación del hidrato ocurra. Pero, una vez formadas las semillas del cristal, la hidratación ocurre fácilmente.

Las semillas del cristal se forman a temperaturas de 3 a 10°F por debajo de la temperatura de formación y a unos 300 o más psi por encima de la presión de

formación. Sin embargo, partículas de óxido o arena también funcionan como semillas de cristales en la iniciación de formación de los hidratos.

Las condiciones para la formación de hidratos son:

***Condiciones Principales:***

- ❖ Baja temperatura.
- ❖ Alta presión.
- ❖ Gas con agua libre o cerca del punto de rocío.
- ❖ El gas o el líquido debe estar encima o por debajo de su punto de ebullición o condiciones de saturación.

***Condiciones Secundarias:***

- ❖ Alta velocidad.
- ❖ Cualquier agitación.
- ❖ Pulsaciones de presión.
- ❖ Introducción de cristales de hidratos.
- ❖ Mezclado.
- ❖ Cinética.
- ❖ El sitio físico para la formación de cristales y de aglomeración, como el codo de una tubería, orificio o línea de escala.
- ❖ Salinidad

En general la formación de hidratos ocurrirá con los aumentos de presión y la disminución de la temperatura a las condiciones de formación. Para evitar la formación de hidratos se debe prevenir el taponamiento en líneas de transmisión

de fluidos, la corrosión de la tubería y obtener el punto de rocío requerido para la venta del gas.

### 2.3.10.3 Formación de hidratos de gas por reducción de presión

Reduciendo la presión a condiciones normales de superficie, se causan también una reducción en la temperatura del gas. Esta reducción de temperatura puede ocasionar la condensación del vapor de agua presente en el gas. Lo que produce una mezcla de gas y agua líquida, condiciones necesarias para la formación de hidratos.

### 2.3.10.4 Métodos de extracción de gas de los hidratos

Se están estudiando tres métodos de extracción de gas natural de los hidratos. Todos estos métodos usan la disociación, un proceso por el cual un material se descompone en sus partes constituyentes. En el caso de los hidratos de gas disociación, esto usualmente involucra una combinación de liberar la presión y subir la temperatura de manera que los cristales helados se derritan o de lo contrario cambien la forma y liberen las moléculas de gas natural atrapadas.

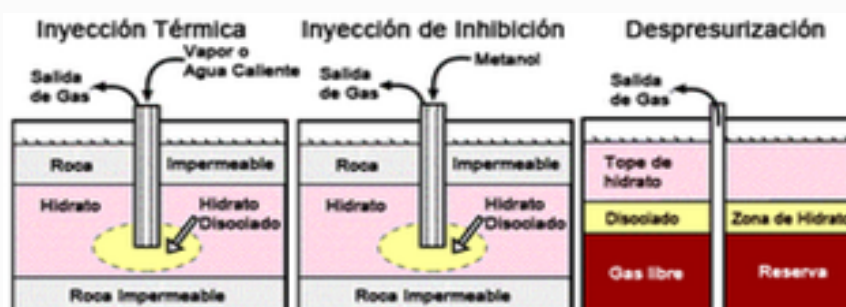


Figura 2.7 Métodos de extracción de gas de los hidratos

#### I. Inyección termal

Con esta técnica, se introduce calor dentro de la formación del hidrato para aumentar la temperatura del material e impulsar la disociación. Un ejemplo de

esto es la inyección de agua marina relativamente cálida en una capa de hidratos de gas submarina. Una vez que se libera el gas dentro de la capa, se lo puede traer a la superficie.

## **II. Inyección de inhibición**

Ciertos alcoholes, como el metanol o etilenglicol, actúan como inhibidores cuando se los inyecta en una capa de hidrato de gas, y hacen que el material de hidrato cambie. 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.

## **III. Despresurización**

En algunas reservas de hidratos hay zonas en las cuáles el gas natural ya está en su estado libre. Si se perfora un pozo en dicha zona 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 y extraerlo al mismo tiempo.

Las simulaciones por computadora para las inyecciones termales que usan vapor y agua caliente sugieren que se libere suficiente gas como para que sea recuperable. Sin embargo, el costo de esta técnica es prohibitivo. Similarmente, la inyección de inhibición parece ser factible pero, nuevamente, los costos económicos y del medio ambiente superan los resultados de la producción. Actualmente, la técnica más económicamente promisorio parece ser la despresurización. Esta técnica está limitada sólo a las áreas con reservas de gas natural en estado libre, y la extracción de gas de los hidratos de gas puede ser impedida por la formación de hielo o la reformación de hidratos de gas durante la disociación y el proceso de extracción.



### **2.3.11 Consecuencias que ocasionan los hidratos en la industria gasífera o petrolera**

Los hidratos del gas son un problema grave para la industria del petróleo y el gas, ya que ambas gastan millones de dólares para combatir la formación de los mismos. Por esto la exactitud en la estimación en los hidratos del gas natural es extremadamente importante para la optimización de costos de los sistemas de tuberías y unidades de procesamiento. Entendiendo como, cuando y donde se forma el hidrato de gas, suministra al ingeniero el método para predecir la aparición de hidratos.

Los problemas típicos de operación incluyen la creación de depósitos en los intercambiadores de calor y otras naves, erosión en los expansores, en adición con el bloqueo de dispositivos con el hidrato sólido.

#### **2.3.11.1 Efecto de los hidratos en gasoductos y plataformas**

Los hidratos del gas son un problema para las compañías tanto de petróleo como de gas natural en cualquier lugar del mundo donde el agua y el gas natural entren en contacto. Los hidratos presentan restricciones para el flujo de petróleo y de gas, ocasionando riesgos de perforación y completación submarina, hasta provocar en muchos casos la inestabilidad de las plataformas marinas.

A medida que el petróleo o el gas son conducidos a través de gasoductos presurizados en climas fríos, puede existir suficiente agua y metano en la mezcla para formar hidratos sólidos los cuales pueden obstruir tuberías. Cuando los problemas del hidrato ocurren en las tuberías, las consecuencias pueden ser terribles.

La despresurización a aguas profundas en las tuberías para quitar frecuentemente los tapones es utilizada para combatir los hidratos pero este método requiere días de interrupción de flujo.

Cuando se detiene el flujo porque tiene un tapón en la tubería se hace difícil el sitio del tapón, la despresurización su objetivo es de disminuir la temperatura de formación de hidratos debajo al ambiente habilita el taponeo para ser disociado por el calor ambiental. Después que el tapón se disocia se utiliza una herramienta para limpiar la línea.

Las formas de evitar la obstrucción de los gasoductos es a través del calentamiento de los mismos (inhibición térmica) pero la extracción del agua antes de la compresión de los hidrocarburos pueden ser un tratamiento más efectivo desde el punto de vista de los costos. Se pueden emplear una combinación de técnicas que pueden resultar efectivas para evitar la formación de hidratos entre ellas:

- ❖ Mantener la temperatura por encima del punto de formación de hidratos.
- ❖ Eliminar el agua por debajo del punto de rocío.
- ❖ Utilizar inhibidores para evitar que la mezcla se solidifique.

#### **2.3.11.2 Efectos en las operaciones de aguas profundas y en fluidos causados por la presencia de hidratos**

A la hora de perforar un pozo se encuentran hidratos de gas formados naturalmente, estos pueden ocasionar un problema de control en el pozo, en particular si grandes cantidades de hidratos entran en el pozo y se despresurizan.

Además la circulación de líquido dentro del hueco puede reducir la temperatura en los sedimentos circundantes ricos en hidratos, conduciendo al derretimiento de los hidratos y a la desestabilización de los sedimentos que sostienen el pozo. El calor durante la solidificación del cemento también puede desestabilizar la formación de hidratos; algunos sistemas especiales de cemento diseñados para minimizar el calor liberado pueden ayudar a prevenir la disociación de los hidratos.

Las operaciones que se llevan a cabo en aguas profundas, interviene la formación de hidratos, esto presenta un problema importante de control de pozo. Si entran en el pozo, la alta presión hidrostática y la baja temperatura del fondo del mar pueden ocasionar la formación de los hidratos en fluidos a base de agua así como también en la salmuera de los lodos base petróleo y lodos sintéticos.

Las repercusiones de la formación de hidratos son el taponamiento de las líneas de estrangulación, control de pozo, las dificultades en el monitoreo de la presión de pozo, la restricción del movimiento de la cadena de perforación y el deterioro en las propiedades del fluido de perforación debido a la deshidratación. Las líneas de estrangulación y control de pozo son particularmente susceptible, ya que se encuentran ubicados en lugares donde la temperatura es la más baja y esta cae rápidamente cuando se detiene la circulación.

Debido a que algunos fluidos de perforación están basados en agua, contienen tantos sitios para la separación de cristal, un orden de magnitud que más hidratos pueden formar en fluidos de perforación en un volumen igual del agua pura. Los experimentos de laboratorio también han mostrado que los fluidos de perforación base aceite contienen bastante agua para formar los hidratos, pero en condiciones más baja que los fluidos en base agua.

La formación de hidratos en fluidos base agua, se reconocieron los primeros en California y en Golfo de México. Un número de formaciones de lodo base agua se han sugerido como inhibidores. Se han mostrado la concentración acuática de sal / glicol / glicerol grandemente determina las condiciones de formación de hidratos en el fluido de perforación sin tener en cuenta los otros componentes.

### 2.3.12 Medios de inhibición y disociación para la prevención de hidratos.

Los cuatros medios más comunes de inhibición y disociación de hidratos son:

- ❖ Eliminando unos de los componentes, el hidrocarburo o el agua.
- ❖ Calentando el sistema por encima de la temperatura de formación de hidrato a una presión.
- ❖ Disminuyendo la presión del sistema debajo de la estabilidad del hidrato a una temperatura.
- ❖ La inyección de un inhibidor como metanol o glicol, sirve para disminuir la condición de estabilidad del hidrato.

Estas técnicas se llaman inhibición termodinámica porque ellos mantienen el sistema fuera de las condiciones de formación de hidratos, por los cambios en la composición, temperatura o la presión. La inhibición termodinámica puede lograrse calentando el sistema más allá de la temperatura de formación de hidrato a una presión dada, usando el aislamiento para impedir que la temperatura se carga, en la zona vulnerable de despresurización del sistema o inyectando los inhibidores como el metanol o glicol o las soluciones de sal. Estos métodos son a menudo técnicamente impráctico o muy costosos.

La operación con metanol (el inhibidor termodinámico más eficaz) es complicada debido a su toxicidad e inflamabilidad. Además el metanol es un agente contaminante. El etilenglicol y el monoetilenglicol (MEG) son menos inflamables y reducen las pérdidas, pero son más costosos y menos disponibles que el metanol.

Las soluciones de sal podrían utilizarse en la inhibición de formación de hidratos pero ellos son corrosivos y son menos eficaces que el glicol o metanol. La inhibición termodinámica todavía es el método más ampliamente usado a nivel mundial, pero sus costos asociados, los problemas medio ambientales y la complejidad operacional han hecho que investigadores busquen un acercamiento diferente al problema.

Un nuevo método denominado inhibición cinética esta permite una estabilidad termodinámica en una región para el hidrato. Este impide que los núcleos del hidrato se aglomeren a la masa más grande por medio de los nuevos inhibidores. La inhibición cinética es el enfoque de una cantidad sustancial de la investigación actual en Europa y Norte América. Así igualmente para acercar soluciones al problema de hidratos en la industria petrolera y gasífera, se trata de evaluar otros métodos que contribuyan a predecir la formación de dichos hidratos en el gas natural por medio de métodos gráficos, analíticos y correlaciones empíricas.

### **2.3.13 Razones para el estudio de los hidratos de gas**

- ❖ Contiene una gran cantidad de metano, lo que indica un posible futuro como un recurso energético.
- ❖ Puede funcionar como una fuente o sumidero de metano en la atmósfera, lo que puede influir en el clima mundial.
- ❖ Puede afectar a la fuerza de sedimentos, que pueden ser el comienzo de los deslizamientos de tierra.

## **2.4 CORRELACIÓN**

En estadística una correlación es una relación entre las dos variables de una distribución bidimensional. Es la relación estadística entre antes y después. En un alto porcentaje de ejemplos, existe una correlación, cuando existiendo la transformación A, la transformación B sigue existiendo después. Lo mismo es válido para dos partes del universo (estructuras en vez de transformaciones). También es válido para una parte y una transformación o para una transformación y una parte. Se mide mediante el coeficiente de correlaciones  $r$ .

Cuando  $|r|$  es próximo a 1 la correlación es fuerte, lo que significa que las variaciones de una de las variables repercuten fuertemente en la otra. Mientras que si  $|r|$  es próximo a cero la correlación es muy débil y las variables están muy poco relacionadas.

#### 2.4.1 Parámetros estudiados en una correlación.

- I. **La covarianza:** se define como el parámetro que se obtiene a partir de los datos de una distribución bidimensional. La covarianza mide en cierto modo el grado de relación entre las dos variables (como varía la una respecto a la otra), pero tiene el inconveniente de que su valor depende de las unidades en que se expresa las variables. Para evitar esto se recurre a otros parámetros el coeficiente de correlación.
- II. **La distribución bidimensional:** es la distribución estadística en la que intervienen dos variables X e Y, por tanto a cada individuo le corresponde dos valores  $X_i$ ,  $Y_i$ . Estos dos valores se pueden considerar como coordenadas de un punto  $(X_i, Y_i)$  representado en un diagrama cartesiano.
- III. **Desviación típica:** en estadística es una de las medidas de dispersión. Representa el alejamiento de una serie de números de su valor medio. Se

calcula a partir de todas las desviaciones individuales con respecto a la media.

## 2.5 ESTADÍSTICA

Es una ciencia con base matemática referente a la recolección, análisis e interpretación de datos, que busca explicar condiciones regulares en fenómenos de tipo aleatorio.

Es transversal a una amplia variedad de disciplinas, desde la física hasta las ciencias sociales, desde las ciencias de la salud hasta el control de calidad, y es usada para la toma de decisiones en áreas de negocios e instituciones gubernamentales.

### **La Estadística se divide en dos ramas:**

**La estadística descriptiva**, que se dedica a los métodos de recolección, descripción, visualización y resumen de datos originados a partir de los fenómenos en estudio. Los datos pueden ser resumidos numéricamente o gráficamente. Ejemplos básicos de parámetros estadísticos son: la media y la desviación estándar. Algunos ejemplos gráficos son: histograma, pirámide poblacional, etc.

**La inferencia estadística**, que se dedica a la generación de los modelos, inferencias y predicciones asociadas a los fenómenos en cuestión teniendo en cuenta la aleatoriedad de las observaciones. Se usa para modelar patrones en los datos y extraer inferencias acerca de la población bajo estudio. Estas inferencias pueden tomar la forma de respuestas a preguntas si/no (prueba de hipótesis), estimaciones de características numéricas (estimación), pronósticos de futuras observaciones, descripciones de asociación (correlación) o modelamiento de relaciones entre variables (análisis de regresión).





## CAPITULO III

### **3.1 PRINCIPIO DE LA OBTENCIÓN DE LOS VALORES EXPERIMENTALES (TEMPERATURA) PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL**

La formación de hidrato es un proceso dependiente del tiempo. La velocidad a la que los cristales de hidrato se forman depende de varios factores, entre ellos la composición del gas, la presencia de sitios de nucleación de cristales en la fase líquida, el grado de agitación, etc.

Durante este transitorio "período de formación de hidratos" el agua líquida presente se denomina "líquido meta-estable". El agua meta-estable es el agua líquida que, en el equilibrio, existe como un hidrato.

La cristalización en el laboratorio de hidratos de gas, que son inestables en condiciones estándar, y la experimentación con ellos, permite entender cómo se producen los fenómenos geológicos asociados a su formación y destrucción en diferentes condiciones planetarias. Incorporando los datos experimentales a las observaciones provenientes de misiones espaciales y de sensores en la Tierra, se logra un conocimiento más completo sobre la Geología de los hidratos. Pocos hidratos formados naturalmente han sobrevivido el suficiente tiempo para ser estudiados.

Idealmente, las condiciones para la formación de hidrato de gas natural son determinadas experimentalmente en el laboratorio, pero estos datos no siempre son válidos; pero sin duda alguna el mejor método para determinar las condiciones de la formación de hidratos es medir experimentalmente la formación a la temperatura, presión y composición de interés. Porque es imposible satisfacer

la infinita serie de condiciones para los cuales las medidas son necesarias, los métodos de predicción de la formación de hidratos son necesarios para interpolar entre las mediciones.

Sin embargo, tales esfuerzos son a la vez experimentalmente largos y costosos en relación con las necesidades industriales de la formación de las condiciones de una serie de hidratos. Por lo tanto, algunos medios de interpolación entre los resultados experimentales son necesarios y preferiblemente, puede ser válido para extrapolar más allá de la condición de los datos.

### **3.1.1 Tecnología para monitorear la formación de hidratos en el gas natural**

En el laboratorio, se han formado hidratos de gas a partir de gas y agua, pero con dificultad. Los hidratos se forman lentamente en recipientes a presión, incluso a temperaturas y presiones dentro de los límites de la fase termodinámica. El proceso es también auto-limitante conforme se incrementa la presión y disminuye la temperatura, se toma una capa sólida de hidratos en la interface gas-agua. Al dejarse reposar, esta capa detiene eficazmente la producción adicional de hidratos.

La barrera de hidratos puede romperse mediante una fuerte agitación y muchos investigadores han recurrido frecuentemente a la instalación de un aparato pulverizador dentro de sus recipientes a presión para acelerar la cristalización. Aún así el llenar con hidratos un pequeño recipiente a presión puede tomar varios días.

A principio de 1.996 un grupo liderado por Peter Brewer [5] del Instituto de Investigación del Acuario de la Bahía de Monterrey (MBARI, por sus siglas en ingles) de California, consideró una nueva forma para estudiar la formación de hidratos. Estos investigadores se dieron cuenta que el fondo del mar

proporcionaba no solamente condiciones de temperatura y presión adecuadas para la formación de hidratos, sino también un ambiente en el cual podía duplicarse la dinámica de la formación natural de hidratos.

Por otro lado, en un experimento se utilizó un pequeño submarino operado a control remoto para transportar al fondo del océano tubos de plástico transparente llenos de agua de mar o de mezclas de sedimentos y agua de mar. En la profundidad adecuada se permitió que el metano de un tanque brotara desde el fondo de cada cilindro.

Los investigadores predecían que la reacción pudiera no ocurrir durante las tres o cuatro horas disponibles, pero en pocos minutos se formó una masa traslúcida de hidratos. Se afirma, que los submarinos para investigación utilizados en estas exploraciones están equipados con termómetros, medidores de presión, sensores de conductividad eléctrica e instrumentos de navegación.

El instrumento principal usado para observar la información y la formación de hidratos fue una cámara de video, la cámara proporcionó impresionantes imágenes gráficas, pero no datos cuantitativos. Se están diseñando otros experimentos a los efectos de ayudar a comprender la distribución espacial y de textura de los hidratos en los sedimentos.

### **3.1.2 Instrumentos y equipos para el análisis de los hidratos de gas natural**

A diferencia de los métodos gráficos, analíticos, existen diferentes instrumentos y equipos para analizar y obtener las condiciones de la formación de hidratos del gas natural, los cuales permiten obtener los valores de las condiciones de formación a nivel de laboratorio.

### 3.1.2.1 Equipo para el análisis de formación de hidratos de Gas: Rocking Cell

Gracias a la Rocking Cell RC5 puede analizarse la formación de hidratos de gas y probarse el efecto y la forma de actuar de inhibidores de hidratos de gas cinéticos y el influjo de inhibidores de corrosión. Por esto, Cinco cámaras de prueba móviles con presión regulable por separado de hasta 200 bar (2900 psi) permiten un mezclado turbulento bajo las condiciones de prueba más duras.

Las celdas de prueba están fijadas por imán a un eje móvil y pueden extraerse así de forma sencilla para el llenado o la limpieza. Mediante el computador incorporado pueden realizarse experimentos permanentes de hasta 30 días bajo diferentes condiciones de prueba regulables. La Rocking Cell puede ampliarse hasta 10 celdas de prueba.



Figura 3.1 Rocking Cell RC5 equipo para analizar la formación de hidratos

### 3.1.2.2 Instrumentos para analizar los hidratos de Gas: Autoclave de hidratos de gas

Con la autoclave de hidratos de gas se analizan los hidratos de gas, los inhibidores de hidratos de gas cinético y termodinámico, así como los anti-aglomerados. La autoclave mide la presión, la temperatura y el par de giro.

Una ventana de cristal de zafiro resistente a la presión permite utilizar una cámara de endoscopio con la que pueden observarse los procesos en la autoclave mediante tomas de fotos y vídeo. Pueden emplearse simultáneamente hasta seis autoclaves a través de un PC.

Es posible realizar pruebas permanentes automatizadas de hasta 30 días y más. Una función de auto reinicio protege incluso frente a interrupciones de corriente. El área de presión alcanza los (200 – 700) bar o (2.900 - 10.152) psi.



Figura 3.2 Instrumento para analizar los hidratos de gas.

Con la utilización de los equipos e instrumentos que se manejan en los laboratorios para predecir la temperatura de formación de hidratos se obtienen

resultados para dicha predicción, los cuales son tomados como punto de referencias a la hora de evaluar métodos innovadores para el cálculo de formación de hidratos; estos datos son los que se encuentran en las literaturas ya que son antecedentes que se realizan con grandes cantidades de datos para tener resultados precisos; los valores utilizados en este proyecto fueron tomados de la literatura, estos valores se presenta a continuación en la **tabla 3.1**:

Tabla 3.1 Valores experimentales de presión y temperatura a distintas gravedad específicas

<b>Gravedad específica 0.555</b>		<b>Gravedad específica 0.6</b>		<b>Gravedad específica 0.65</b>	
Presión psia	Temp °F	Presión psia	Temp °F	Presión psia	Temp °F
458	35	250	40	110	30
600	40	480	50	390	50
800	45	980	60	2050	70
1200	50	2625	70		
1500	55				
2000	60				
2600	65				
<b>Gravedad específica 0.7</b>		<b>Gravedad específica 0.8</b>		<b>Gravedad específica 0.9</b>	
Presión psia	Temp °F	Presión psia	Temp °F	Presión psia	Temp °F
120	35	72	30	110	40
340	50	95	35	230	45
470	55	140	40	330	50
690	60	195	45	490	55
1000	65	280	50	800	60
1850	70	590	60	1450	65

3400	75	800	65	2600	70
<b>Gravedad específica 1.0</b>					
Presión psia	Temp °F				
60	35				
195	50				
280	55				
440	60				
750	65				
1350	70				
2600	75				

### 3.2 MÉTODOS PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL

El conocimiento de la formación de hidratos es fundamental en el diseño de unidades de gas y condensado para esto están disponibles muchos modelos termodinámicos, analíticos, tablas, gráficos y correlaciones las cuales pueden predecir la formación de hidratos; sin embargo, otros modelos utilizan el método de la ecuación de estado. Aunque los modelos termodinámicos son instrumentos útiles para el cálculo de la formación de hidratos, muchos no son disponibles fácilmente. Las correlaciones, los gráficos y las tablas son herramientas más simples, y por ello su uso es más fácil y de gran interés para los ingenieros en la industria.

#### 3.2.1 Métodos gráficos para predecir la formación de hidratos por la GPSA

A través del estudio de una serie de graficas se determina la presión a la que se formaría el primer cristal de hidrato. Por otra parte también en forma grafica se puede predecir hasta que presión se puede expandir un gas sin que se formen

cristales de hidratos. Esta grafica es en función de las condiciones de presión y temperatura inicial del gas y de la gravedad especifica; la información que se obtiene de la **figura A-1** son los datos de equilibrio para la formación de hidratos ubicadas en el **apéndice A**; esto permite efectuar una primera aproximación de las condiciones a las cuales puede ocurrir la formación de hidratos [10].

### 3.2.2 Correlación de katz métodos analíticos para predecir la formación de hidratos basados en la composición de gases dulces por la GPSA

Un cálculo más preciso de las condiciones para formación de hidratos, se puede obtener aplicando el método de katz esta relación se puede expresar mediante el uso de las constantes de equilibrio. Las constantes de equilibrio vapor-sólido  $K_{V-S}$  se define por la expresión siguiente:

$$(K_{V-S})_i = Y_i / X_{Si}$$

( Ec 3.1)

Donde:

$(K_{V-S})_i$  = Constante de equilibrio i vapor-sólido.

$Y_i$  = Fracción molar de hidrocarburo i en el gas sin tomar en cuenta el agua presente.

$X_{Si}$  = Fracción molar del hidrocarburo i en el sólido sin tomar en cuenta en el agua presente.

Katz y otros colaboradores han determinado las constantes de equilibrio para varias mezclas de gas natural. Estas constantes se muestran en el **apéndice A**, a través de las **figuras A-5 a la A-11**. [10]



En la determinación de las constantes de equilibrio katz y colaboradores suponen que dichas constantes dependen solamente de presión y temperatura. Una de las condiciones que se formen hidratos es que se cumpla la ecuación:

$$\sum = Y_i / (K_{v-s})_i = 1$$

**(Ec 3.2)**

Donde:

$(K_{v-s})_i$  = Constante de equilibrio i vapor-sólido.

$Y_i$  = Fracción molar de hidrocarburo i en el gas sin tomar en cuenta el agua presente.

La correlación de katz no se recomienda para presiones entre (1000 – 1500) psia, dependiendo de la composición. La predicción de formación del hidrato a las condiciones de presiones más altas requiere el uso de los otros métodos como por ejemplo Sloan, presentan un juego alternado de valores de  $K_{v-s}$  en general, es válida a 4000 psia.

Mc leod y Campbell presentan datos de un hidrato experimental para las mezclas de gas natural hasta 10.000 psia, así como una correlación para la estimación de las condiciones de formación de hidratos a altas presiones. Blanc y Tournier-Lasserve proporcionan datos de un hidrato experimental para 14.500 psia y compara la predicción de las correlaciones con datos experimentales. [7]

Las condiciones de formación de hidratos para los gases de alto contenido de  $(CO_2/H_2S)$  pueden variar significativamente de aquellos solo compuesto de hidrocarburos la suma de  $H_2S$  a una mezcla de gas natural dulce generalmente requiere aumento de la temperatura de formación de hidrato a una presión fija.

### **3.2.3 Programa computarizado (Hydrate.Bas) para calcular las condiciones de formación de hidratos**

Se encuentran la formulación y las bases de un programa computarizado, llamado **HYDRATE.BAS**, que calcula las condiciones de formación de hidratos en gas natural; el programa se basa en el método de Carson y Katz para las predicciones hidrato. Está diseñado para presiones en el rango de (100 a 2000) psia (700 a 14000) Kpa, y para temperaturas entre (32 a 80)°F o (0 a 26)°C. El programa está escrito en BASIC, y estará disponible a través de Sociedad de Ingenieros de Petróleo (SPE).

Este es uno de los tantos métodos que se utilizan a la hora de conocer las condiciones de formación de hidratos, este programa HYDRATE.BAS, el cual es diseñado para el uso en microcomputadoras. El programa se basa en el método de predicción propuesto por Carson y Katz. Se determinó empíricamente la porción de equilibrio vapor-sólido,  $K_{vs-i}$ , el cual es usado para predecir las condiciones para la predicción de hidratos. Estas porciones en equilibrio son similares a los comunes factores  $k$  usados para los cálculos del comportamiento en la fase vapor-líquido.

### **3.2.4 Correlaciones empíricas métodos para predecir la formación de hidratos**

Las correlaciones son utilizadas para determinar los valores de las condiciones para la formación de hidratos de gas natural. En esta investigación, las correlaciones para predecir las condiciones de la formación de hidratos de gas natural determinadas a través de la gravedad específica del gas fueron evaluadas con respecto a sus capacidades a distintas condiciones para coincidir con los datos experimentales publicados en la literatura, es decir, (temperatura, presión y composición). El método de gravedad del gas es muy simple para predecir las condiciones del hidrato de gas. El método de gravedad del gas fue concebido por Katz [10].

Además, el método de gravedad del gas ha servido a la industria de procesamiento de gas como estimación inicial para un largo período de tiempo. Con el fin de evitar tediosos cálculos basados en la curva de la formación de hidratos [10], un análisis de regresión fue utilizado para ajustar la curva de la formación de hidratos de GPSA para predecir las condiciones para la formación de hidratos de gas natural.

Se han desarrollado ecuaciones de hidratos de gases [10], donde era conocido el peso específico de la gravedad. Debido a esto se han creado correlaciones empíricas las cuales están disponibles para determinar las condiciones a las cuales ocurre la formación de hidratos entre ellas están: las correlaciones de Sloan, Berge, y las correlaciones de Hammerschmidt.

#### 3.2.4.1 Correlación de Berge para predecir la formación de hidratos

Berge ha creado una de las correlaciones empíricas utilizadas a la hora de predecir la formación de hidratos; las cuales son dos ecuaciones que se utilizan a diferentes rangos de gravedad específica. Las ecuaciones para predecir la condición (temperatura) de formación de hidratos son:

Para un rango de gravedad específica de:

$$\text{a) } 0.555 \leq B\gamma_g < 0.58$$

$$T = -96.03 + 25.37 \times \text{Ln}P - 0.64 \times (\text{Ln}P)^2 + (\gamma_g - 0.555) / 0.025 \times$$

$$[ 80.61 \times P + 1.16 \times 10^4 / (P + 596.16) - (-96.03 + 25.37 \times \text{Ln}P -$$

$$0.64 \times (\text{Ln}P)^2 ) ] \quad (\text{Ec 3.3})$$

$$\text{b) } 0.58 \leq B\gamma_g < 1.0$$

$$T = \left\{ 80.61 \times P - 2.1 \times 10^4 - 1.22 \times 10^3 / (B\gamma_g - 0.535) - [ 1.23 \times 10^4 + 1.71 \times 10^3 / (B\gamma_g - 0.509) ] \right\} / [ P - (-260.42 - 15.18 / (B\gamma_g - 0.535)) ] \quad (\text{Ec } 3.4)$$

Donde:

T: temperatura de formación de hidratos.

P: presión de formación de hidratos.

$B\gamma_g$ : gravedad específica.

Las ecuaciones 3.3 y 3.4 son temperaturas explícitas, es decir, la temperatura se calcula directamente para una determinada presión y gravedad específica del gas. Una estimación de la presión donde es posible la formación de hidratos puede estar relacionada con la gravedad y la temperatura específica del gas.

#### 3.2.4.2 Correlación de Sloan para predecir la formación de hidratos

Se puede mencionar otra de las correlaciones la cual utiliza un método de regresión, ésta fué utilizada para determinar quince coeficientes que pueden correlacionar la temperatura, presión y gravedad específica. La correlación se ajustó en el rango de temperatura de ( 34 a 60 ) °F, el intervalo de la presión de ( 65 a 1500 ) psi, y el rango de gravedad del gas de (0,552 a 0,9).

Las ecuaciones para la predicción de formación de hidratos son las siguientes [2]:

$$T = 1 / [ C_1 + C_2 (\text{Ln } P) + C_3 (\text{Ln } \gamma) + C_4 (\text{Ln } P)^2 + C_5 (\text{Ln } P) (\text{Ln } \gamma) + C_6 (\text{Ln } \gamma)^2 + C_7 (\text{Ln } P)^3 + C_8 (\text{Ln } \gamma) (\text{Ln } P)^2 + C_9 (\text{Ln } \gamma)^2 (\text{Ln } P) + C_{10} (\text{Ln } \gamma)^3 + C_{11} (\text{Ln } P)^4 + C_{12} (\text{Ln } \gamma) (\text{Ln } P)^3 + C_{13} (\text{Ln } \gamma)^2 (\text{Ln } P)^2 + C_{14} (\text{Ln } \gamma)^3 (\text{Ln } P) + C_{15} (\text{Ln } \gamma)^4 ] \quad (\text{Ec } 3.5)$$

Donde:

T: temperatura de formación de hidratos.

P: presión de formación de hidratos.

$B\gamma_g$ : gravedad específica.

$C_1, C_2, C_3 \dots C_{15}$ : coeficientes que pueden correlacionar la temperatura, presión y gravedad específica.

### 3.2.4.3 Correlación de Hammerschmidt para predecir la formación de hidratos

Hammerschmidt da la siguiente relación para la temperatura inicial de formación del hidrato:

$$T = 8.9 P^{0.285} \quad (\text{Ec 3.6})$$

Mediante la transformación de la ecuación 4.8 a la forma explícita de la presión, la ecuación para el cálculo de la presión inicial se convierte en:

$$P = (T / 8.9)^{3.509} \quad (\text{Ec 3.7})$$

Donde:

T: temperatura de formación de hidratos.

P: presión de formación de hidratos.

Las 3 correlaciones antes mostradas son las estudiadas y analizadas en este proyecto con el fin de predecir las condiciones de formación de hidratos para el gas natural; estas correlaciones van hacer evaluadas a distintas condiciones de temperatura, presión y gravedad específicas. Todo esto para verificar cuál de estas correlaciones es la que más se acerca a los valores experimentales de formación de hidratos.

### **3.3 DETERMINACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS EN LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS**

La formación de hidratos es un problema en la producción del gas y petróleo en aguas profundas, ya que las tuberías de transporte se encuentran debajo del agua, ocasionando la condensación de cierta cantidad de agua e hidrocarburos presentes originalmente en la fase gaseosa, llamados gas condensados; de esta forma al estar en contacto el gas natural con el agua, generalmente a altas presiones y bajas temperaturas forman el hidrato. El cual podría bloquear las líneas de transporte, restringiendo el libre de gas o petróleo hacia las unidades de procesamiento.

Un primer punto donde se lleva en contacto la formación de hidratos en el gas natural esta en el proceso de deshidratación, el cual remueve el agua presente en el gas natural o líquido del gas natural, mediante diversas técnicas como: absorción, adsorción, inyección, expansión y enfriamiento directo; estos métodos no logran una deshidratación completa de por razones de operación y economía. Otra técnica es conservar al sistema de gas lejos de las condiciones de presión y temperatura inherente a la formación de hidratos.

Este método es conocido como inhibición termodinámica que envuelve cierto acercamiento en la prevención de formación de hidratos. Generalmente existen dos tipos de inhibición de hidratos, entre los que tenemos la inhibición termodinámica usados desde hace tiempo por la industria del gas como un agente anticongelante envolviendo el agua en una favorable relación termodinámica para que esta no le sea posible reaccionar con el gas; y los más recientes identificados como inhibidores de baja dosificación, desarrollados para justificar su aplicación en el campo, ya que son aplicados en pequeñas cantidades reduciendo los costos de operación en la inhibición de hidratos. Por estas razones de disminuir los costos se han creado numerosos modelos matemáticos que permiten describir el

proceso de formación de hidratos en el gas natural. Una de las primeras ecuaciones fue la desarrollada por Van Der Waals y Platteeuw, la cual mediante un modelo estadístico termodinámico permite describir el equilibrio de fase en la formación de los hidratos en el gas natural y de esta forma predecir las condiciones de presión y temperatura en las cuales se podía formar hidratos en un determinado gas.

Sin embargo esta ecuación de estado, al igual que la desarrollada por Parrish y Prausnitz al explicar el equilibrio de fases del fluido y el hidrato, esta involucra muchos parámetros termodinámicos como coeficiente de fugacidad y actividad, constantes de equilibrio, potenciales químicos, entre otros, representado de esta forma un método no muy práctico ya que consume bastante tiempo en la relativo a las necesidades industriales y por lo general para determinar las condiciones se requiere un computador.

Debido a la complejidad que representan estos modelos termodinámicos usualmente para determinar las condiciones de formación de hidratos se usan métodos basados en datos experimentales de temperatura, presión y composición de interés como el mostrado en la GPSA; sin embargo debido a que es imposible satisfacer el infinito número de condiciones; se desarrollaron correlaciones empíricas que permiten interpolar y extrapolar entre varias condiciones; entre estas correlaciones están las antes mencionadas como son: las correlaciones de Berge, Sloan y la de Hammerschmidt, las cuales fueron estudiadas y evaluadas en el presente proyecto.

### 3.3.1 Elaboración de la muestra de cálculo utilizando las distintas correlaciones para predecir la formación de hidratos

Las correlaciones son evaluadas a diferentes condiciones con la finalidad de determinar las temperaturas y presiones en las cuales se predice la formación de hidratos en el gas natural mediante las correlaciones de Berge, Sloan y Hammerschmidt se elaboró una serie de cálculos basadas en las ecuaciones de cada correlación para compararlas con los datos experimentales tomando en cuenta sus limitaciones o restricciones.

#### 3.3.1.1 Muestra de cálculo de la correlación de Berge para predecir la formación de hidratos

Las ecuaciones antes mostradas para el método de Berge serán evaluadas a unas condiciones determinadas tomando como punto de referencia los valores experimentales de temperatura para la predicción de formación de hidratos las ecuaciones son:

Para un rango de gravedad específica [  $0.555 \leq B\gamma_g < 0.58$  ] se utiliza la siguiente ecuación:

$$T = -96.03 + 25.37 \times \ln P - 0.64 \times (\ln P)^2 + (B\gamma_g - 0.555) / 0.025 \times [ 80.61 \times P + 1.16 \times 10^4 / (P + 596.16) - (-96.03 + 25.37 \times \ln P - 0.64 \times (\ln P)^2) ] \quad (\text{Ec 3.3})$$

Evaluando la ecuación antes mencionada para unas condiciones dadas de gravedad específica de 0.555 y presión de 458 psia; se sustituyen estos valores en la ecuación 3.3 y se obtiene la temperatura de formación de hidratos para estas condiciones.

$$T = -96.03 + 25.37 \times \ln(458) - 0.64 \times (\ln(458))^2 + (0.555 - 0.555) / 0.025 \times$$



$$[ 80.61 \times 458 + 1.16 \times 10^4 / ( 458 + 596.16 ) - ( -96.03 + 25.37 \times \text{Ln} ( 458 ) - 0.64 \times ( \text{Ln} ( 458 ) )^2 ) ]$$

$$\mathbf{T = 35,384 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Para un rango de gravedad específica [  $0.58 \leq B\gamma_g < 1.0$  ] se utiliza la siguiente ecuación:

$$T = \{ 80.61 \times P - 2.1 \times 10^4 - 1.22 \times 10^3 / ( B\gamma_g - 0.535 ) - [ 1.23 \times 10^4 + 1.71 \times 10^3 / ( B\gamma_g - 0.509 ) ] \} / [ P - ( -260.42 - 15.18 / ( B\gamma_g - 0.535 ) ) ] \quad \text{(Ec 3.4)}$$

Evaluando la ecuación 3.4 para unas condiciones dadas de gravedad específica de 0.6 y presión de 250 psia; luego se sustituyen estos valores en la ecuación 3.4 y se obtiene la temperatura de formación de hidratos para estas condiciones.

$$T = \{ 80.61 \times 250 - 2.1 \times 10^4 - 1.22 \times 10^3 / ( 0.6 - 0.535 ) - [ 1.23 \times 10^4 + 1.71 \times 10^3 / ( 0.6 - 0.509 ) ] \} / [ 250 - ( -260.42 - 15.18 / ( 0.6 - 0.535 ) ) ]$$

$$\mathbf{T = 35,382 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

### 3.3.1.2 Muestra de cálculo de la correlación de Sloan para predecir la formación de hidratos

La ecuación 3.5 utilizada para el método de Sloan será evaluada a unas condiciones determinadas tomando como punto de referencia los valores experimentales de temperatura para la predicción de formación de hidratos; la ecuación es la siguiente:

$$\begin{aligned}
T = 1 / [ & C_1 + C_2 (\text{Ln } P) + C_3 (\text{Ln } \gamma) + C_4 (\text{Ln } P)^2 + C_5 (\text{Ln } P) (\text{Ln } \gamma) \\
& + C_6 (\text{Ln } \gamma)^2 + C_7 (\text{Ln } P)^3 + C_8 (\text{Ln } \gamma) (\text{Ln } P)^2 + C_9 (\text{Ln } \gamma)^2 (\text{Ln } P) \\
& + C_{10} (\text{Ln } \gamma)^3 + C_{11} (\text{Ln } P)^4 + C_{12} (\text{Ln } \gamma) (\text{Ln } P)^3 + C_{13} (\text{Ln } \gamma)^2 (\text{Ln } P)^2 \\
& + C_{14} (\text{Ln } \gamma)^3 (\text{Ln } P) + C_{15} (\text{Ln } \gamma)^4 ] \quad \text{(Ec 3.5)}
\end{aligned}$$

Realizando la evaluación de la ecuación 3.5 con una gravedad específica de 0.7 y a la presión de 120 psi; se va a obtener un valor de temperatura de formación de hidratos.

Como se indicó anteriormente la correlación de Sloan está constituida por quince coeficientes  $C_1, C_2, \dots, C_{15}$ ; a continuación se presentan los valores de dichos coeficientes mostrados en la tabla 4.2 para la ecuación de Sloan:

Tabla 3.2 Valores de los coeficientes para la ecuación de Sloan [2]

COEFICIENTES	VALORES EXPERIMENTALES
$C_1$	2,770772 E-03
$C_2$	-2,782238 E-03
$C_3$	-5,649288 E-04
$C_4$	-1,298593 E-03
$C_5$	1,407119 E-03
$C_6$	1,785744 E-04
$C_7$	1,130284 E-03
$C_8$	5,972824 E-04
$C_9$	-2,327918 E-04
$C_{10}$	-2,684076 E-05
$C_{11}$	4,661056 E-03
$C_{12}$	5,554241 E-04

$C_{13}$	-1,472777 E-05
$C_{14}$	1,393808 E-05
$C_{15}$	1,488501 E-06

Se sustituyen los valores en la ecuación 3.5 y se obtiene la siguiente temperatura de formación de hidratos:

$$T = 1 / [ 2,770772 \times 10^{-3} + (-2,782238 \times 10^{-3}) \times (\text{Ln } 120) + (-5,649288 \times 10^{-4}) \times (\text{Ln } 0.7) + (-1,298593 \times 10^{-3}) \times (\text{Ln } 120)^2 + (1,407119 \times 10^{-3}) \times (\text{Ln } 120) \times (\text{Ln } 0.7) + (1,785744 \times 10^{-4}) \times (\text{Ln } 0.7)^2 + (1,130284 \times 10^{-3}) \times (\text{Ln } 120)^3 + (5,972824 \times 10^{-4}) \times (\text{Ln } 0.7) \times (\text{Ln } 120)^2 + (-2,327918 \times 10^{-4}) \times (\text{Ln } 0.7)^2 \times (\text{Ln } 120) + (-2,684076 \times 10^{-5}) \times (\text{Ln } 0.7)^3 + (4,661056 \times 10^{-3}) \times (\text{Ln } 120)^4 + (5,554241 \times 10^{-4}) \times (\text{Ln } 0.7) \times (\text{Ln } 120)^3 + (-1,472777 \times 10^{-5}) \times (\text{Ln } 0.7)^2 \times (\text{Ln } 120)^2 + (1,393808 \times 10^{-5}) \times (\text{Ln } 0.7)^3 \times (\text{Ln } 120) + (1,488501 \times 10^{-6}) \times (\text{Ln } 0.7)^4 ]$$

$$T = 38,186 \text{ } ^\circ\text{F}$$

### 3.3.1.3 Muestra de cálculo de la correlación de Hammerschmidt para predecir la formación de hidratos

La ecuación 3.6 utilizada para el método de Hammerschmidt será evaluada a unas condiciones determinadas tomando como punto de referencia los valores experimentales de temperatura para la predicción de formación de hidratos; esta correlación fue desarrollada en 1934, cuando hammerschmidt determinó que los cristales formados en las tuberías de gas eran hidratos los cuales se podían controlar mediante la regulación del contenido de agua en el gas natural.

Las ecuaciones de hammerschmidt constituyen los métodos para predecir las condiciones para la formación de hidratos derivados de un análisis de regresión de los métodos gráficos de la GPSA Data Book, los cuales están basados en la gravedad específica de los gases. La resolución o determinación de

la temperatura o presión de formación de hidratos en el gas es muy sencilla ya que solo requiere datos de presión o temperatura de acuerdo a la condición que se quiere calcular y la gravedad específica del gas.

La ecuación de Hammerschmidt es la siguiente:

$$T = 8.9 P^{0.285} \quad (\text{Ec 3.6})$$

Mediante la transformación de la ecuación 3.6 a la forma explícita de la presión, la ecuación para el cálculo de la presión inicial se convierte en:

$$P = ( T / 8.9 )^{3.509} \quad (\text{Ec 3.7})$$

Efectuando la evaluación de la ecuación 3.6 con una gravedad específica de 0.8 y a la presión de 72 psi; se va a obtener un valor de temperatura de formación de hidratos para estas condiciones, se sustituye el valor de la presión en la ecuación 3.6 y se obtiene lo siguiente:

$$T = 8.9 ( 72 )^{0.285}$$

$$T = 30,111 \text{ } ^\circ\text{F}$$

### 3.4 ANÁLISIS DE ERROR

Los errores estadísticos del análisis se utilizaron para comprobar el rendimiento, así como la exactitud, de las correlaciones para formación de hidratos. Esto se realiza para determinar y medir la eficiencia de las correlaciones estudiadas en relación a los valores experimentales de temperatura mostrados en la tabla 3.1 se realizó un análisis de error por medio de las teorías estadísticas.

Debido a que con el cálculo de una determinada temperatura utilizando alguna de las correlaciones nos da la certeza de un valor confiable, por

consiguiente es necesario estimar la probabilidad de que los errores estén en el rango establecido, sin esto tendremos solamente un conocimiento imperfecto del grado de exactitud obtenido. Para realizar este análisis de error se tomó como criterio de estudio las siguientes variables estadísticas:

### 3.4.1 Análisis del error estadístico

La precisión de las correlaciones con respecto a los valores experimentales es determinada por diversos medios estadísticos. Los criterios utilizados en este estudio fueron los promedios de los porcentajes de error, relativos al porcentaje mínimo/ máximo absoluto del error, y la desviación estándar.

### 3.4.2 Error relativo promedio

Esta es una indicación de la desviación relativa del porcentaje de los valores experimentales; considerando como el promedio aritmético de la serie de errores, definido matemáticamente como el valor que resulta de sumar los valores de las observaciones y dividirlos por el número de ellos y es dado por:

$$E_r = ( 1 / N_d ) \sum_{i=1}^n E_i \quad (\text{Ec 3.8})$$

$$E_i = [ ( X_{\text{est}} - X_{\text{exp}} ) / X_{\text{exp}} ]_i \times 100 \quad (\text{Ec 3.9})$$

Donde:

$E_r$ : error relativo promedio

$E_i$ : error de cada una de las temperatura calculadas

$i$ : 1,2,3,4.....  $N_d$

$N_d$ : número total de cálculos

$X_{\text{est}}$ : valor de la temperatura calculada por medio de las correlaciones

$X_{\text{exp}}$ : valor de la temperatura de los datos experimentales

Cuantos más bajos sean los valores, más iguales serán distribuidos los errores entre los valores positivos y negativos.

### 3.4.3 Error Relativo Absoluto

Indica la desviación absoluta relativa a los valores experimentales de temperaturas de formación de hidratos; y se define como:

$$E_a = (1 / N_d) \sum_{i=1}^n |E_i| \quad (\text{Ec 3.10})$$

Donde:

$E_a$ : error relativo absoluto

$E_i$ : error de cada una de las temperatura calculadas

$i$ : 1,2,3,4.....  $N_d$

$N_d$ : número total de cálculos

### 3.4.4 Error relativo absoluto máximo y mínimo

Después del porcentaje relativo del error absoluto para cada punto de los datos es calculado  $|E|, i = 1, 2, \dots, n$ , tanto los valores mínimos y máximos son examinados para conocer el rango muerto del error para cada correlación; las siguientes ecuaciones permiten determinar el valor mínimo y máximo absoluto entre los valores de errores calculados:

$$E_{\min} = \min_{i=1}^{nd} |E_i| \quad (\text{Ec 3.11})$$

$$E_{\max} = \max_{i=1}^{nd} |E_i| \quad (\text{Ec 3.12})$$

La precisión de una correlación puede ser examinada por el porcentaje máximo absoluto en relación al error. Cuanto más bajo sea el porcentaje del valor máximo absoluto del error relativo, mayor es la exactitud de la correlación.

### 3.4.5 Desviación Estándar (SD)

Esta variable estadística nos permitió medir la dispersión o variabilidad de los valores de errores relativos de las observaciones con su relación del valor promedio aritmético de error relativo; también la desviación estándar es una medida de dispersión y es expresada como:

$$SD = [ 1 / ( N_d - 1 ) ] \sum_{i=1}^{N_d} E_i^2 \quad (\text{Ec } 3.13)$$

Donde:

SD: desviación estándar

$E_i$ : error de cada una de las temperatura calculadas

$N_d$ : número total de cálculos

$i$ : 1,2,3,4.....  $N_d$

Un valor más bajo de desviación estándar significa un menor grado de dispersión

## 3.5 COMPARACIÓN DE LAS CORRELACIONES EVALUADAS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL

Se analizaron y estudiaron las diferentes correlaciones empíricas para compararlas con los datos experimentales que proporcionan la literatura para la predicción de la formación de hidratos; todo esto para ver que tan eficientes son las ecuaciones empíricas a la hora de ser aplicadas en la industria ya que son un método más práctico.

En este proyecto se estudiaron las correlaciones de Berge, Sloan y Hammerschmidt, usadas a distintas gravedad específicas; las cuales se evaluaron a diferentes condiciones de presión y gravedad específica de acuerdo con los valores experimentales obtenidos por la literatura; mostrados en la tabla 3.1; a continuación en las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para

cada correlación a diferentes gravedad específicas y distinta presión. **Tabla 3.3 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.555**

Tabla 3.3 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.555

Temperatura ( °F )				
--------------------	--	--	--	--

Tabla 3.4 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.6

Presión ( psia )	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
250	40	35,382	41,183	42,934
480	50	49,440	50,134	51,706
980	60	62,009	60,006	63,371
2625	70	72,615	66,413	83,915

Tabla 3.5 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.65

Temperatura ( °F )				
Presión ( psia )	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
458	35	35,384	36,032	51,020
600	40	40,071	40,370	55,101
800	45	44,961	45,829	59,810
1200	50	51,673	53,085	67,136
1500	55	55,277	55,532	71,544
2000	60	59,830	59,692	77,658
2600	65	63,889	62,472	83,687



Tabla 3.6 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )			
	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
110	30	25,313	36,021	33,977
390	50	53,545	53,162	48,735
2050	70	73,889	67,623	78,206

específica de 0.7

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )			
	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
72	30	32,117	34,837	30,111
95	35	36,435	41,593	32,587
140	40	42,249	45,349	36,395
280	50	52,291	58,370	44,344
590	60	65,322	65,291	54,838
800	65	68,955	68,294	59,810
1700	70	74,836	66,297	74,143

Tabla 3.7 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.8

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )			
	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
120	35	35,901	38,186	34,830
340	50	52,789	54,249	46,866
470	55	58,935	58,466	51,397
690	60	64,834	64,238	57,341
1000	65	69,207	66,655	63,737
1850	70	74,131	64,209	75,971
3400	75	76,985	69,679	90,336

Tabla 3.8 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 0.9

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )			
	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
110	40	42,560	48,375	33,977
230	50	53,590	53,184	41,926
330	55	60,379	57,707	46,469
490	60	66,180	62,857	52,011
800	65	71,334	67,335	59,810
1450	70	75,306	61,380	70,857
2600	75	77,592	52,254	83,687

Tabla 3.9 Comparación de la temperatura de formación de hidratos con gravedad específica de 1.0

En las tablas anteriores se mostraron cómo se comportan las correlaciones empíricas a diferentes presiones y gravedades específicas; en las tablas 3.3 a la

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )			
	Exp	Berge	Sloan	Hammerschmidt
60	35	35,902	33,367	28,587
195	50	53,245	47,035	39,999
280	55	60,105	51,271	44,344
440	60	66,679	55,874	50,440
750	65	72,017	62,493	58,720
1350	70	75,676	64,670	69,428
2600	80	77,995	55,319	83,687

3.10 se observa la comparación de los valores obtenidos por las correlaciones y los valores de referencia obtenidos por la literatura; donde se nota que la correlación de Berge y de Sloan son las que más se acercan a los valores experimentales en rangos de presiones específicas para cada una de ellas; sin embargo la correlación de Hammerschmidt a pesar de ser la más sencilla y la menos compleja, pues, en ella solo se utiliza la presión y no se toma en cuenta la gravedad específica del gas, por lo tanto arroja resultados satisfactorios en condiciones específicas muy particulares.

## CAPITULO IV

### 4.1 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN EL GAS NATURAL

Las correlaciones empíricas de Berge, Sloan y Hammerschmidt son las estudiadas en este trabajo para esto se determinó la eficiencia de las mismas; como se mostró en el capítulo anterior, utilizando el cálculo de los errores relativos y absolutos de la temperatura de formación de hidratos y realizando las respectivas comparaciones con los datos experimentales de temperatura que la literatura proporciona; con el fin de conocer a qué condiciones tanto de temperatura, presión y gravedad específica pueden ser utilizadas e implementadas cada una de las correlaciones en estudio. Los resultados de dichas correlaciones son presentados en las tablas B-1 hasta la tabla B-14 ubicadas en el **Apéndice B**. En las siguientes gráficas se muestra el comportamiento de cada una de las correlaciones empíricas estudiadas para cada gravedad específica.

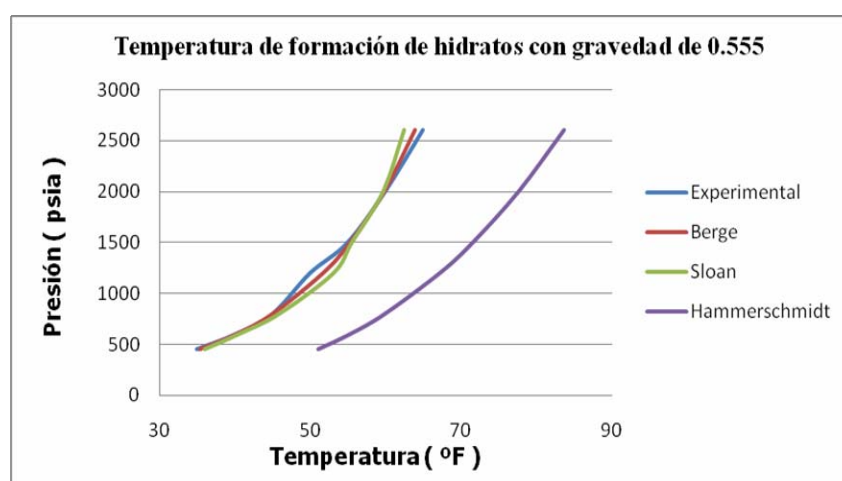


Figura 4.1 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,555

Los datos más resaltantes a la hora de predecir la formación de hidratos son la temperatura y la presión de formación. Se recopiló la mayoría de datos

experimentales disponibles; los cuales sirvieron como punto de referencia para comparar las correlaciones con dichos datos. **En la figura 4.1** se observa el comportamiento de cada una de las correlaciones; donde los métodos de Berge y Sloan arrojan resultados satisfactorios ya que se asemejan a los valores experimentales; los datos de Berge en todas las presiones en estudios dan resultados muy semejantes a los de la literatura, lo que refleja que esta correlación puede emplearse en un rango de presión de [458 a 2600]psia, un comportamiento similar ocurre con la correlación de Sloan, pero el rango de uso en cuanto a la presión se reduce ya que a presiones mayores de 2000 psia, la temperatura de formación se aleja de los valores de referencia, y es corroborado por el porcentaje de error absoluto, para la correlación de Berge es el que arrojo el menor valor estos resultados, los cuales se muestran en el apéndice B tabla B-2, por último la correlación de Hammerschmidt no funciona para este rango de presión, ni a esta gravedad específica porque los valores de temperaturas que proporciona no son los adecuados ya que se desvía de los valores experimentales.

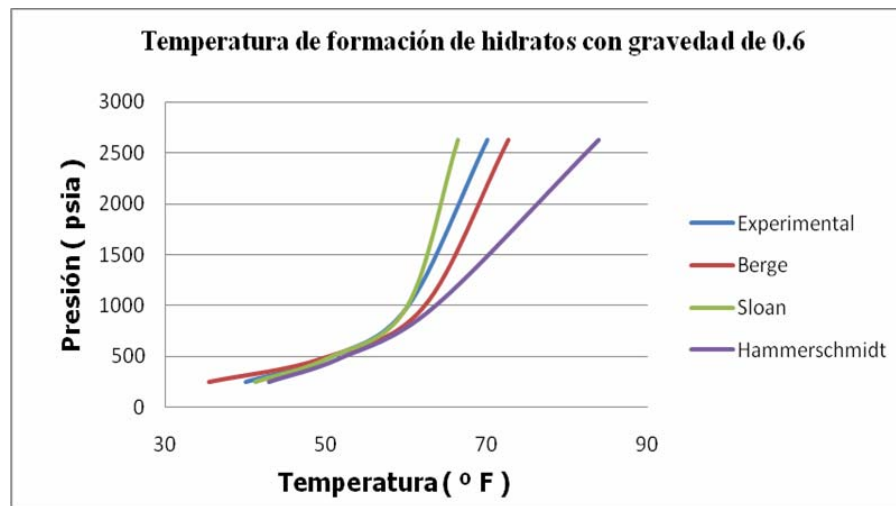


Figura 4.2 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,6  
 Seguidamente para **la figura 4.2**, donde se muestra la tendencia que toma la temperatura de formación de hidratos para una gravedad específica de 0,6, se observa que las tres correlaciones a presiones por debajo de los 480 psia actúan de forma tal que se obtienen resultados cercanos a los resultados experimentales, por otra parte la correlación que más se acerca es la de Sloan; la que mejores

resultados da para esta gravedad específica; se recomienda utilizarla a estas condiciones de gravedad y en un rango de presión de [250 a 2000]psia, esta afirmación es corroborada con los resultados estadísticos mediante el cálculo del error absoluto, el cual arrojó que la correlación más satisfactoria es la de Sloan con un error de 2,090% este valor está ubicado en el apéndice B tabla B-4; lo contrario ocurre para la correlación de Hammerschmidt la cual a presiones por encima de los 500 psia se desvía de los datos experimentales. En la figura 4.2 se indica que las condiciones para la formación de hidratos estimadas por la correlación de Sloan, fué la más cercana a la de los datos experimentales, la correlación de Hammerschmidt fué la segunda en la precisión y la correlación de Berge fue tercera en la precisión hasta la temperatura  $\leq 60$  y la presión de  $<2000$  psia.

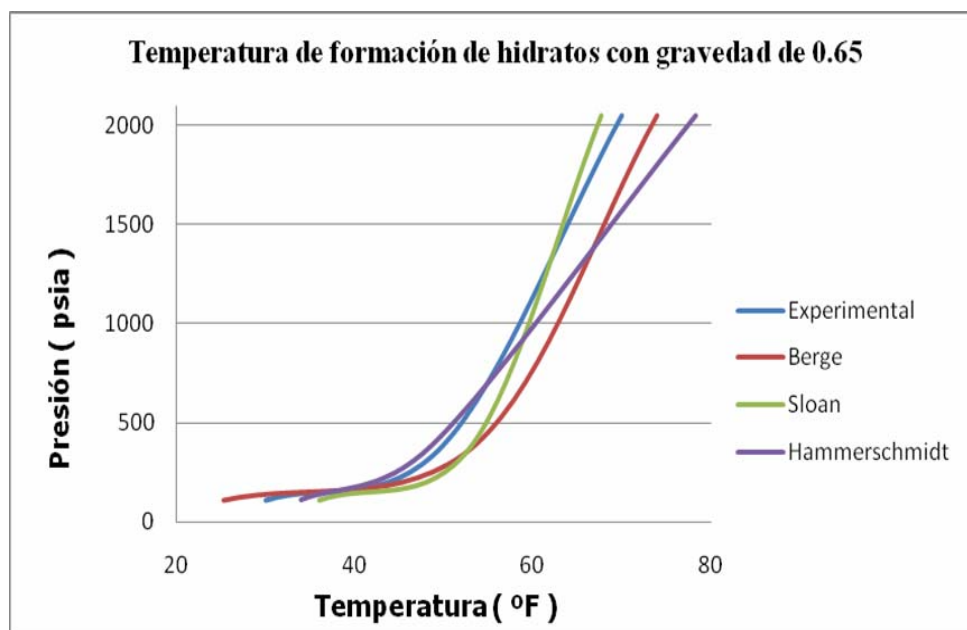


Figura 4.3 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,65

**La figura 4.3,** muestra que la correlación de Hammerschmidt es la que más se adecua a los datos experimentales hasta la presión de 800 psia, donde se obtiene buenos resultados, al aumentar dicha presión, es decir, por encima de 800 psia la correlación se desvía y arroja resultados erróneos; la correlación de Sloan se recomienda utilizarla en un rango de [900 a 1500]psia donde los resultados son satisfactorios; y por último la correlación de Berge a esta presión y a esta

gravedad específica de 0,65 no se recomienda utilizar, ya que se obtienen resultados erróneos; solo a baja presión es que se acerca al punto de referencia. Por otra parte los resultados estadísticos arrojan que la correlación de menor error absoluto es la de Hammerschmidt que dio 9,170% a lo largo de la corrida.

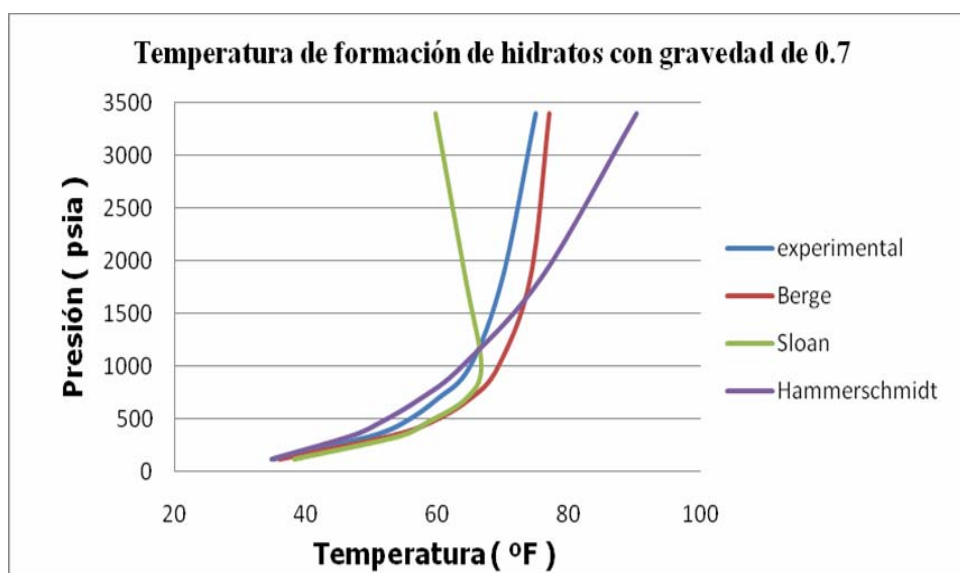


Figura 4.4 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,7

En la figura 4.4, se observa que las correlaciones se acercan a los valores [0 a 500]psia a esta gravedad específica la mejor correlación es la Berge también experimentales dependiendo del rango de presión a la cual se utilicen; en un rango bajo de presión esta correlación se recomienda utilizar en un rango [1000 a 3400]psia. Para las otras correlaciones Hammerschmidt se acerca a los datos de la literatura a presiones por debajo de las 1200 psia y la correlación de Sloan a baja presión se obtiene resultados satisfactorios para [0 a 500]psia por otra parte en un punto de presión de 1300 cruza con la curva de los datos experimentales solo en ese punto esta correlación funciona pero a medida que se aumenta la presión no se recomienda utilizarla a esta gravedad específica. De manera general la correlación de Berge a la gravedad específica de 0,7 es la mejor a utilizar a la hora de predecir la temperatura de formación de hidrato, donde es la que menor valor se obtiene en el cálculo del error absoluto el cual dio 5,483% este valor está ubicado en el apéndice B tabla B-8.

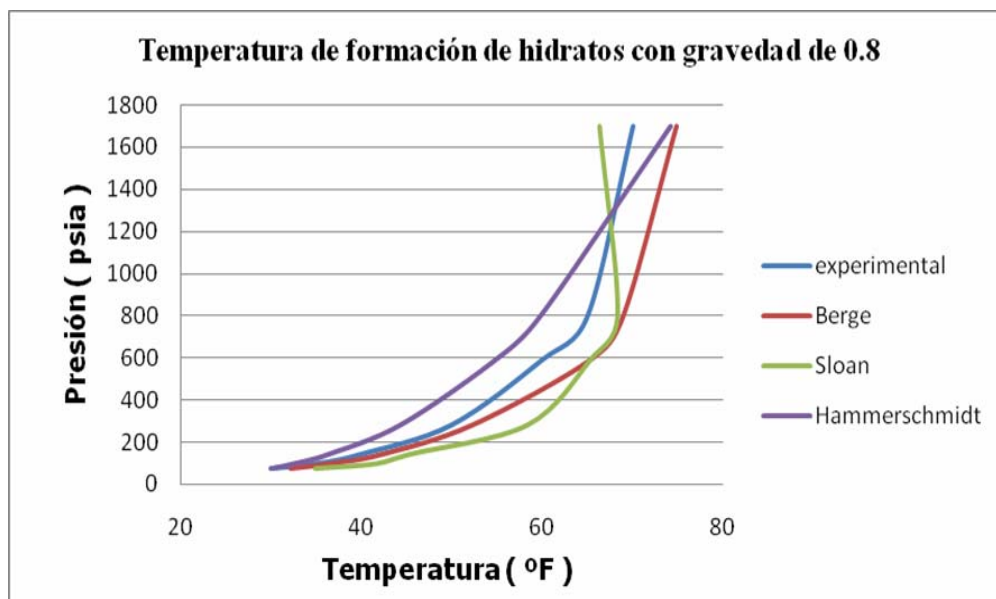


Figura 4.5 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,8

La temperatura de formación de hidratos para este trabajo esta basada en las variables de presión y gravedad específica en **la figura 4.5**, se observa que a esta gravedad específica a presiones bajas entre [72 a 300] psia la correlación de Berge es la que mejor resultados proporciona pero a medida que la presión aumenta esta se aleja de los valores experimentales; las otras dos correlaciones la de Sloan y la Hammerschmidt con ellas se obtienen resultados no satisfactorios para estas condiciones; la correlación de Sloan solo cruza a una presión de 1200 psia y la de Hammerschmidt solo cruza a una presión de 1300 es allí donde estas correlaciones arrojan los resultados más adecuados. En forma global y de acuerdo al estudio estadístico implementado para estas condiciones dadas de presión y gravedad de 0,8 la correlación de Berge es la que presenta menor error absoluto obteniéndose un valor de 6,175% el cual esta ubicado en el apéndice B tabla B-10.



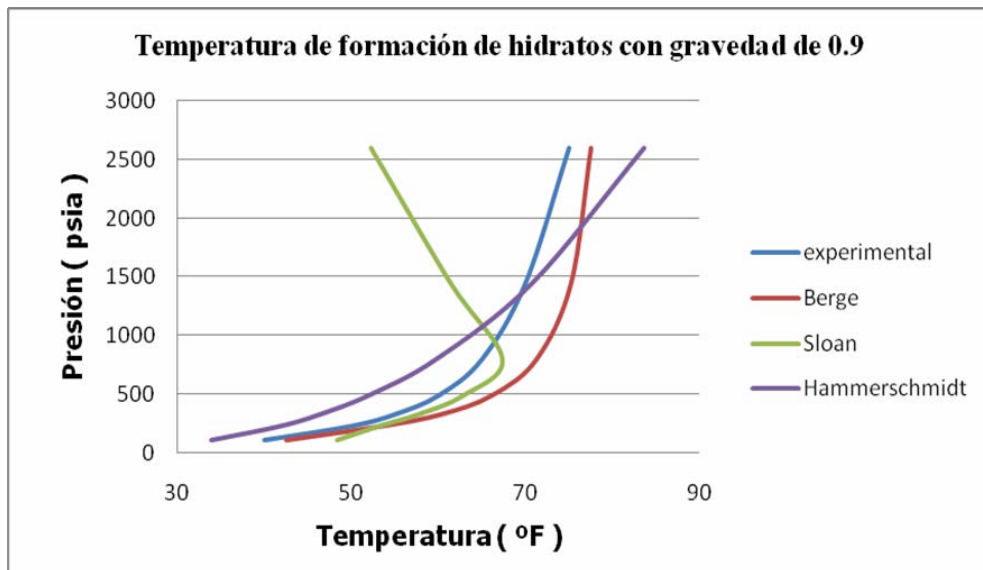


Figura 4.6 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 0,9

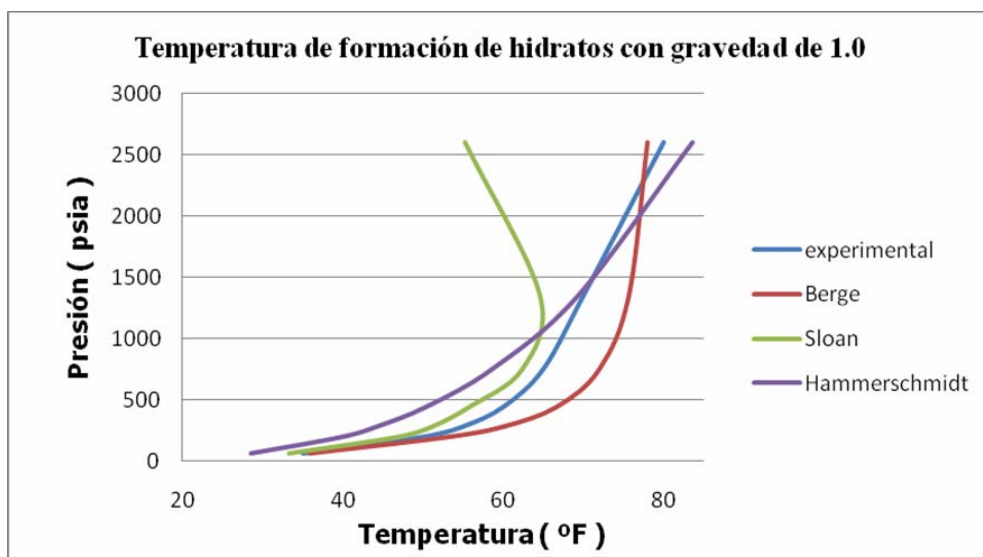


Figura 4.7 Gráfica de las temperaturas de formación de hidratos generadas por las correlaciones empíricas a la gravedad específica de 1,0

Las figuras 4.6 y 4.7 son muy semejantes, en ellas se denota que las correlaciones a estas gravedad específica de 0.9 y 1.0 respectivamente tienen similar comportamiento ya que la correlación de Berge es la que más se acerca a los valores experimentales de temperatura de formación de hidratos en ellas se observa que a la gravedad de 0.9, Berge en casi todo el rango de presión en estudio actúa de forma tal que arroja resultados satisfactorios que se asemejan a

los valores de la literatura, esto ocurre de igual forma para la gravedad de 1.0 que la correlación se porta de manera semejante a los datos experimentales; esto es confirmado por el estudio estadístico que se realizó para cada corrida donde el error menor es de 7,777% y 7,270% respectivamente; la correlación de Sloan no se recomienda usar a presiones por encima de los 500 psia para la gravedad de 0.9 y 1.0 ya que los resultados no son los más idóneos, por debajo de esta presión los resultados obtenidos son más cercanos, para la gravedad de 0.9 Sloan cruza con la curva de los datos experimentales a una presión de 950 psia y para la gravedad de 1.0 se cruza a la presión de 1050 psia; y por último Hammerschmidt no se puede utilizar ya que se aleja del punto de referencia solo en un punto de presión igual a 1400 psia para la gravedad de 0.9 es donde la correlación se cruza con la curva de los valores experimentales y para la gravedad de 1.0 los resultados son satisfactorios en un rango de presión de [1400 a 1600] psia.

Una tendencia clara que se observa en cada una de las correlaciones en estudios es que, sus errores aumentan para valores bajos y altos de presión, es decir, existe una zona o intervalo en el cual su exactitud o eficiencia aumenta.

Por otra parte aun cuando la correlación de Hammerschmidt solo relaciona las variables de presión y temperatura sin tomar en consideración la gravedad específica esta arroja valores de temperaturas que están dentro de los límites permitidos esto para un rango de gravedad específica de [0.6 a 0.7] en este rango si lo comparamos con las otras dos correlaciones que si involucran la gravedad específica del gas para describir o modelar las condiciones de formación de hidratos, esta no se aleja tanto de los resultados obtenidos por Sloan y Berge. La relación entre las variables de temperatura de formación de hidratos y la presión se pueden observar en tablas ubicadas en el apéndice B; donde se encuentran las corridas realizadas para cada correlación y a diferentes condiciones de presión y gravedad específica.

## 4.1 CONCLUSIONES

1. Los resultados de la correlación de Berge para la gravedad específica de 0,555 arrojan resultados aceptables en un rango de presión de [458 a 2600] psia; por otra parte se puede utilizar en un rango de gravedad específica de [0,7 a 1,0], y a presiones entre [60 a 2600] psia donde los resultados son satisfactorios.
2. La correlación de Sloan proyecta resultados considerables a la gravedad específica de [0,555 y 0,6] donde en la mayor parte de la corrida, para un rango de presión de [250 a 2500] psia se asemeja a los datos experimentales y con el menor error absoluto disponibles de 2,090% entre las 3 correlaciones.
3. Los resultados de la correlación de Hammerschmidt para la gravedad de 0,65 de las 3 correlaciones fueron muy semejantes, donde resalto la correlación de Hammerschmidt para un rango de presión de [110 a 2050] psia que adopta valores satisfactorios a estas condiciones.
4. La correlación de Hammerschmidt solo relaciona las variables de presión y temperatura sin tomar en consideración la gravedad específica sin embargo, ésta arroja valores de temperaturas que están dentro de los límites permitidos para gravedad de [0,6 a 0,7].
5. La Tecnología para monitorear la formación de hidratos en el gas natural más utilizada a nivel de laboratorio son: el equipo Rocking Cell y el Autoclave de hidratos de gas.
6. Para predecir la formación de hidratos existen varios métodos entre ellos están: Las correlaciones, las gráficos y las tablas, los cuales son herramientas más simples, y por ello su uso es más fácil y de gran interés para los ingenieros en la industria.
7. La formación de hidratos es un problema en la producción del gas y petróleo en aguas profundas, ya que las tuberías de transporte se encuentran

debajo del agua, ocasionando la condensación de cierta cantidad de agua e hidrocarburos presentes.

**8.** El mejor método para determinar las condiciones de la formación de hidratos es medir experimentalmente la formación a la temperatura, presión y composición de interés.

**9.** Dependiendo de las características del gas natural, tanto de la gravedad específica como de su composición, de acuerdo a estos criterios se va seleccionar cual será el mejor método a utilizar para predecir la formación de hidratos.

#### **4.2 RECOMENDACIONES**

**1.** Llevar a cabo un estudio de factibilidad económica de la aplicación de cada método de predicción y verificar cual es el más económico y eficaz.

**2.** Si la gravedad específica del gas natural a tratar es menor de 0,555 se recomienda utilizar las correlaciones de Berge y la de Sloan.

**3.** Ya que las tuberías de transporte del gas se encuentran debajo del agua se recomienda colocar equipos de predicción de formación de hidratos antes que el gas entre en contacto con las bajas temperaturas del agua; así con esto saber las condiciones de formación y evitarla.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez, M. **“Ingeniería del gas, principios y aplicaciones. Deshidratación del Gas Natural”**. Ingenieros consultores y asociados, (1997).
2. Sloan, E.D. **“Natural Gas Hydrates”**, JPT, DEC (1991).
3. PDVSA, **“PDVSA Gas. Gas metano. Ventajas y usos”** (en línea), Disponible: [http://www. Pdvs.com/gas/español/gas\\_metano\\_es.html](http://www.Pdvs.com/gas/español/gas_metano_es.html), Septiembre, (2002).
4. Sloan, E.D. **“Clathrates Hydrates of Natural Gas”**, 2<sup>nd</sup> Ed., New York: Marcel Dekker inc., 1984.
5. Loh J Maddox R; y Erbar, J; **“New Hydrates Formation Data Reveal Differences”**; OGJ, Mayo (1993).
6. Enargas, **“Calidad del Gas”**; Buenos Aires, Argentina (2003).
7. Campbell, J.M; **“Technical assistance service design operation for the and maintenance of gas plants”**; Ed, Campbell Petroleum Series; Septiembre (2003).
8. Perry, Robert. H; **“Manual del Ingeniero Químico”**; Editorial Mc Graw-Hill; Ed 7<sup>mo</sup>; (1999).
9. Lyons, William. C; **“Standard handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering”**; Volumen 1; Houston Texas (1996).

**10.** GPSA Engineering Data Book; **“Gas Processors Suppliers Association”**; Ed 11<sup>ro</sup>; Volumen 1 y 2; Tulsa Oklahoma (1998).

## APÈNDICE

## APENDICE A

- Gráficas de la GPSA para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural

Pressure-Temperature Curves for  
Predicting Hydrate Formation

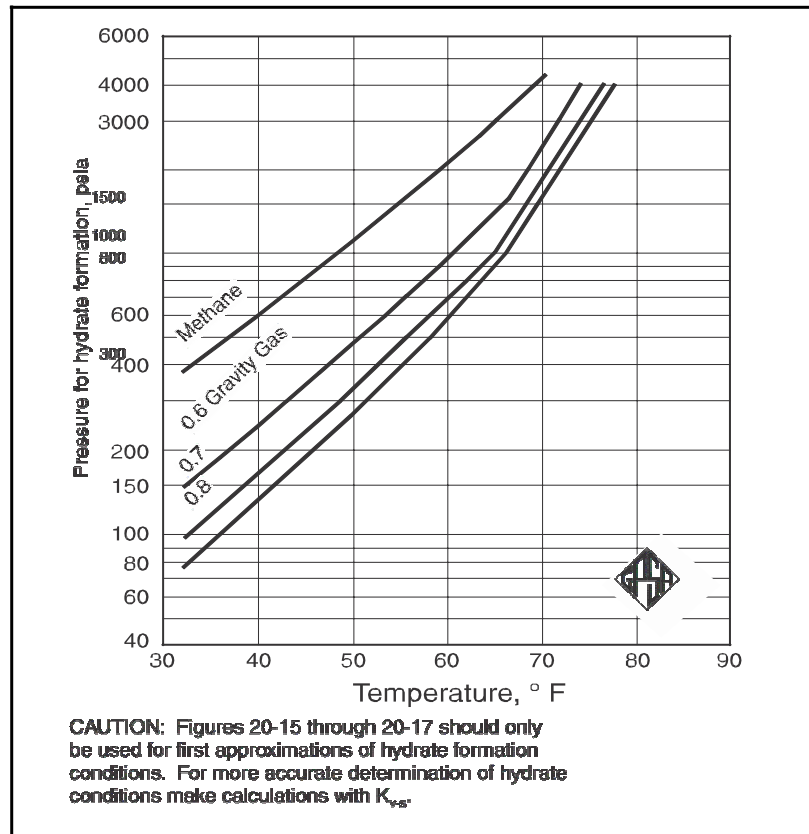


Figura A-1 Curvas de presión y temperatura para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural.



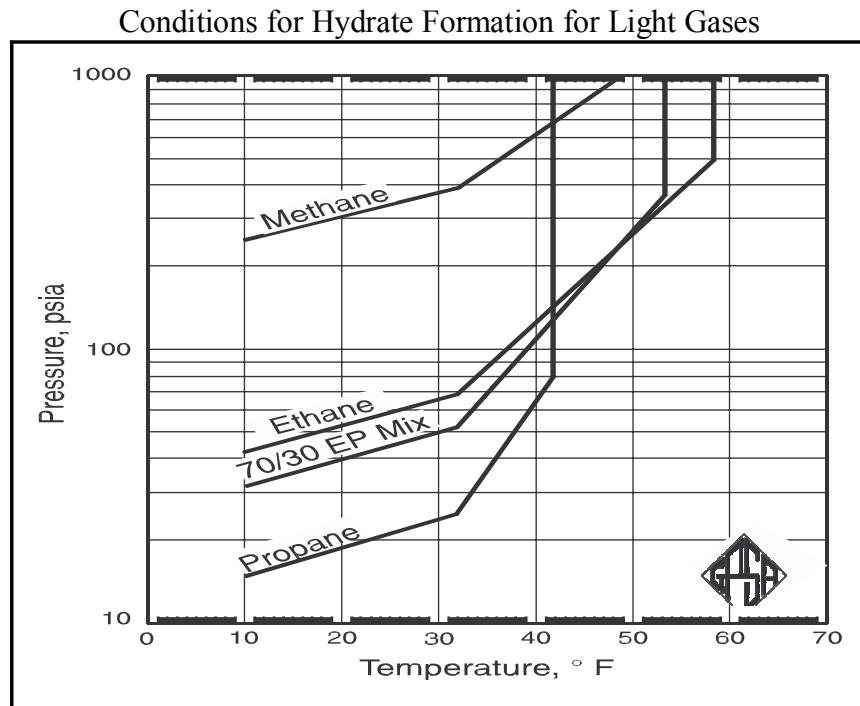


Figura A-2 Condiciones de formación de hidratos para gases dulces.  
Permissible Expansion of a 0.6-Gravity Natural Gas

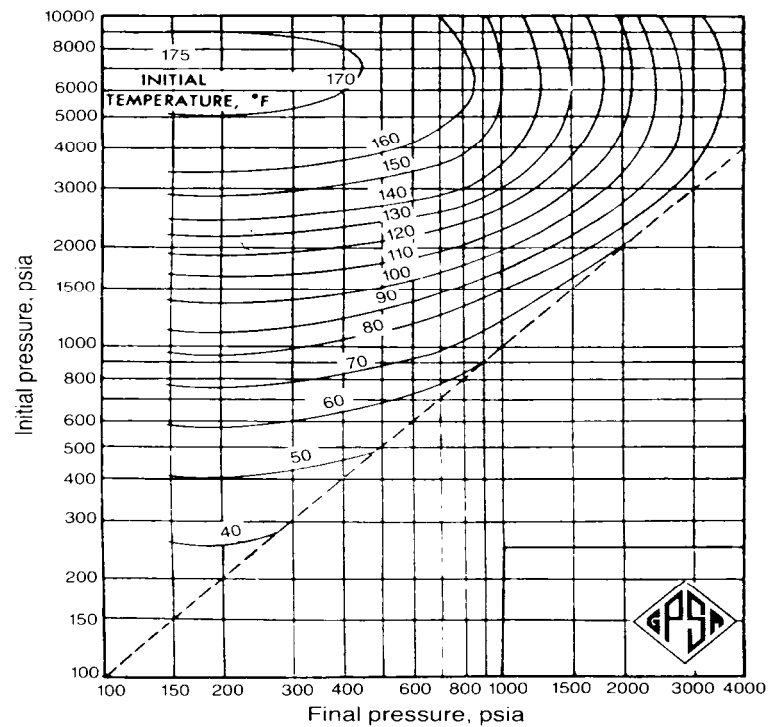


Figura A-3 Expansión permisible sin formación de hidratos en el gas natural para gravedad de 0.6

**Permissible Expansion of a 0.7-Gravity Natural Gas**

**Without Hydrate Formation**

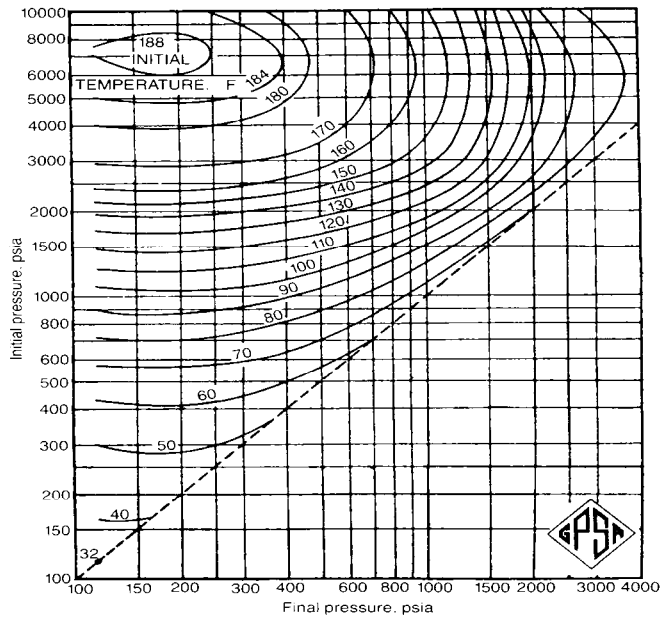


Figura A-4 Expansión permisible sin formación de hidratos en el gas natural

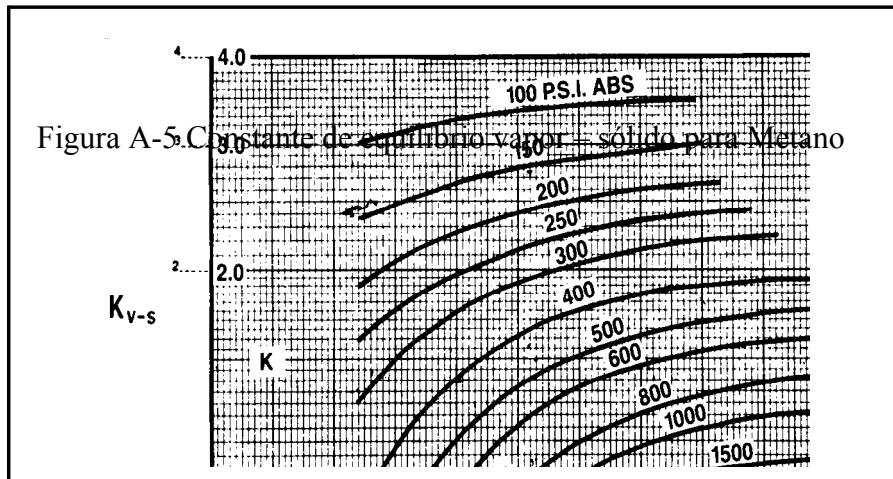


Figura A-5. Constante de equilibrio vapor-sólido para Metano

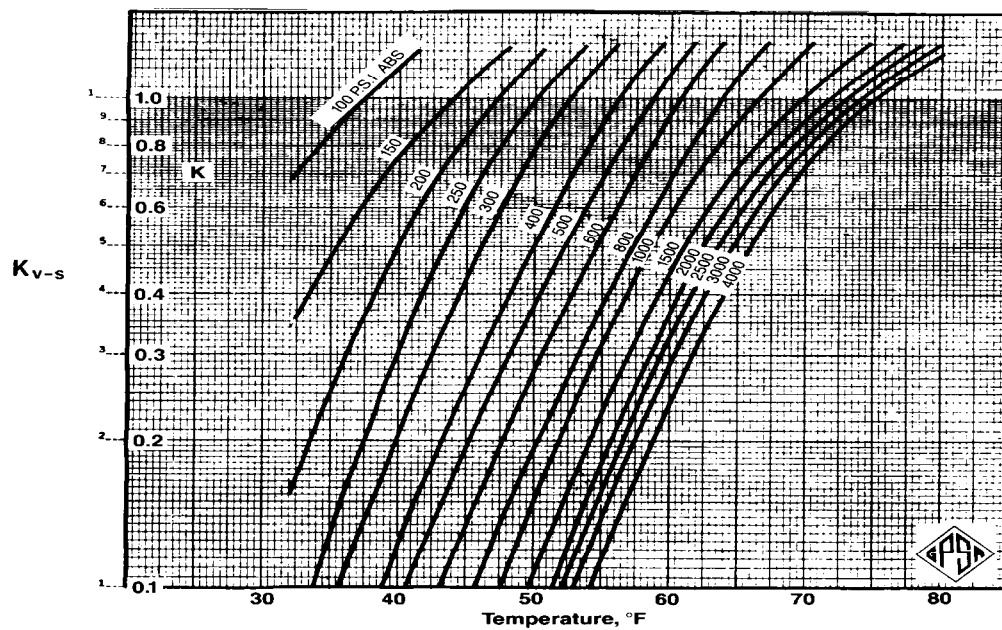


Figura A-6 Constante de equilibrio vapor – sólido para Etano

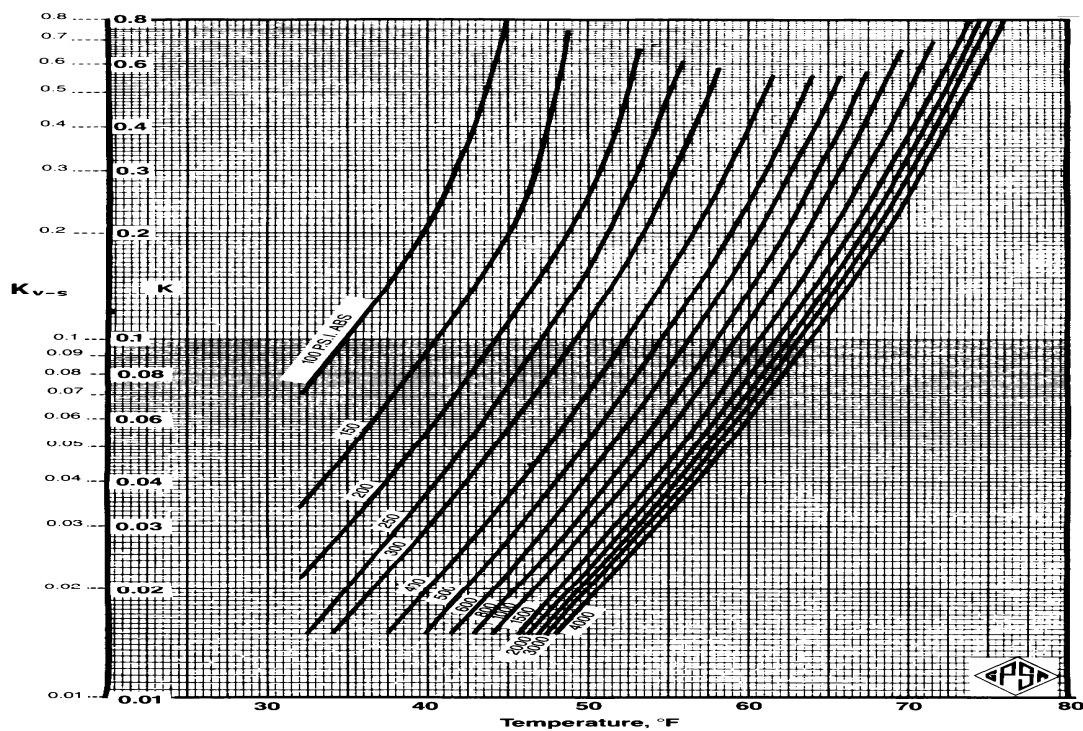


Figura A-7 Constante de equilibrio vapor – sólido para propano

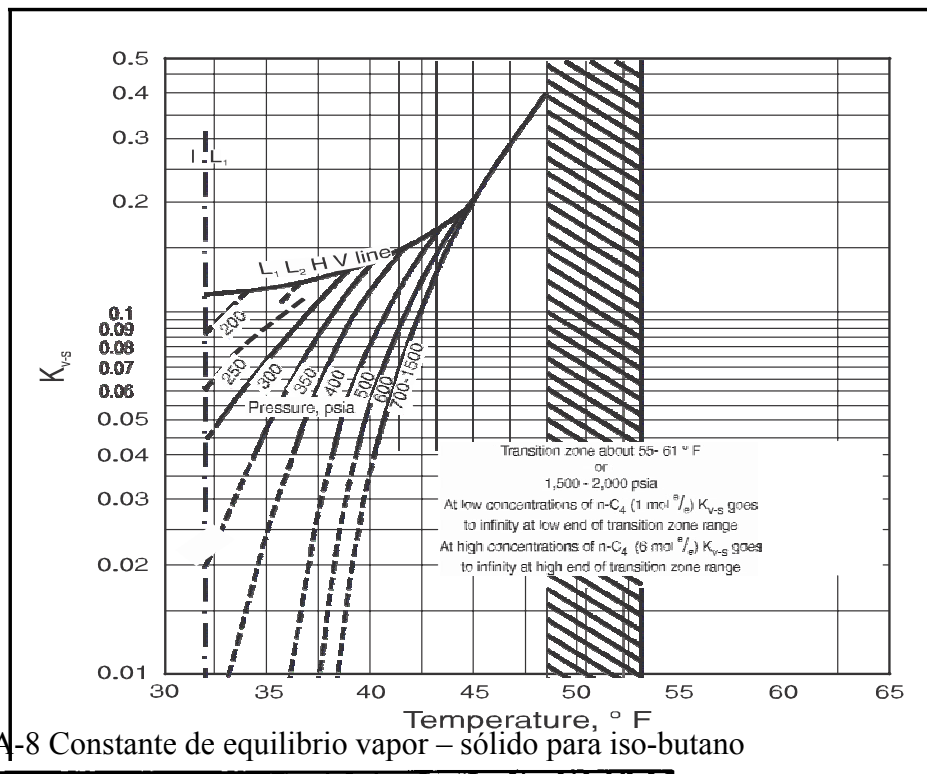


Figura A-8 Constante de equilibrio vapor – sólido para iso-butano

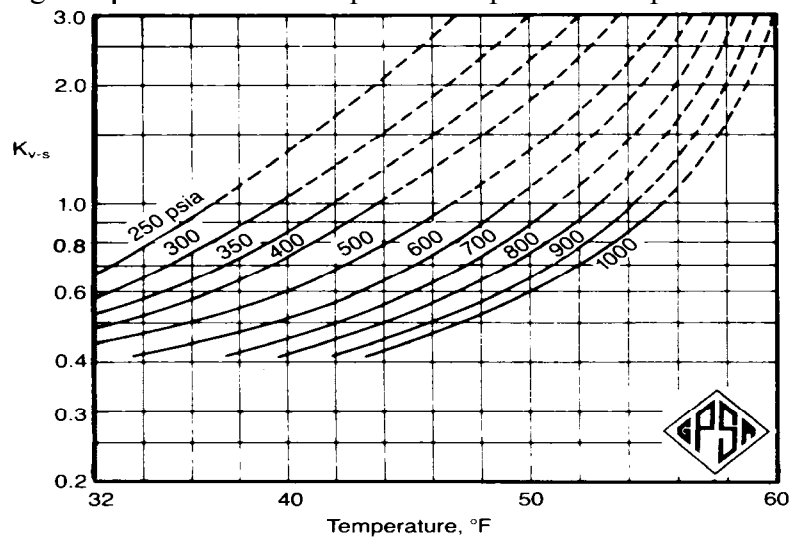
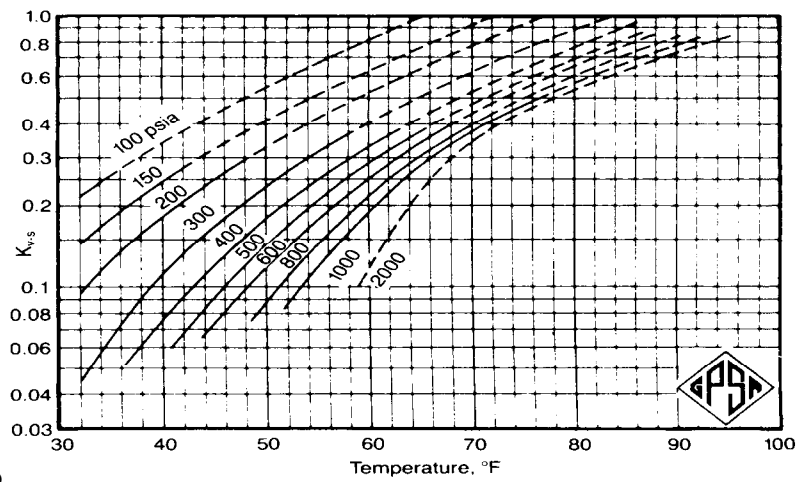


Figura A-9 Constante de equilibrio vapor – sólido para n-



Butano

Figura A-10 Constante de equilibrio vapor – sólido para el Dióxido de Carbono

### APÉNDICE B

Tabla B-1 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.555 y el porcentaje de error.

Presión	Temperatura ( °F )				% Error ( E <sub>i</sub> )		
	Exp	Berge	Sloan	Hammer-	Berge	Sloan	Hammer-
Presión ( psia )	Exp	Berge	Sloan	Hammer-	Berge	Sloan	Hammer-
458	35	35,384	36,032	51,020	1,097	2,949	45,770
600	40	40,071	40,370	55,101	0,177	0,925	37,754
800	45	44,961	45,829	59,810	-0,087	1,843	32,910
1200	50	51,673	53,085	67,136	3,346	6,170	34,272
1500	55	55,277	55,532	71,544	0,504	0,967	30,081
2000	60	59,830	59,692	77,658	-0,284	-0,513	29,429
2600	65	63,889	62,472	83,687	-1,709	-3,890	28,749

Tabla B-2 Análisis de error de las correlaciones empíricas

	% Errores		
	Berge	Sloan	Hammerschmidt
<b>Er Relativo</b>	0,435	-1,208	34,138
<b>Er Absoluto</b>	1,029	2,465	34,138
<b>Er Mínimo</b>	0,087	0,513	28,749
<b>Er Máximo</b>	3,346	6,170	45,770
<b>Desv. Estándar</b>	1,547	3,086	6,022

Tabla B-3 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.6 y el porcentaje de error.

( psia )				<b>schmidt</b>			<b>schmidt</b>
250	40	35,382	41,183	42,934	-11,544	2,958	7,335
480	50	49,440	50,134	51,706	-1,119	0,268	3,413
980	60	62,009	60,006	63,371	3,349	0,009	5,618
2625	70	72,615	66,413	83,915	3,736	-5,124	19,879

Tabla B-4 Análisis de error de las correlaciones empíricas

	% Errores		
	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>
<b>Er Relativo</b>	-1,394	-0,472	9,061
<b>Er Absoluto</b>	4,937	2,090	9,061
<b>Er Mínimo</b>	1,119	0,009	3,413
<b>Er Máximo</b>	11,544	5,124	19,879
<b>Desv. Estándar</b>	7,116	3,376	7,388

Tabla B-5 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.65 y el porcentaje de error.

	% Errores		
	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>
<b>Er Relativo</b>	-0,993	7,666	7,484
<b>Er Absoluto</b>	9,424	9,930	9,170
<b>Er Mínimo</b>	5,556	3,396	2,529
<b>Er Máximo</b>	15,625	20,069	13,257
<b>Desv. Estándar</b>	12,695	11,790	8,705

Tabla B-6 Análisis de error de las correlaciones empíricas

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )				% Error ( E <sub>i</sub> )		
	Exp	Berge	Sloan	Hammer- schmidt	Berge	Sloan	Hammer- schmidt
110	30	25,313	36,021	33,977	-15,625	20,069	13,257
390	50	53,545	53,162	48,735	7,090	6,324	-2,529
2050	70	73,889	67,623	78,206	5,556	-3,396	11,723

Tabla B-7 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.7 y el porcentaje de error.

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )				% Error ( E <sub>i</sub> )		
	Exp	Berge	Sloan	Hammer- schmidt	Berge	Sloan	Hammer- schmidt
120	35	35,901	38,186	34,830	2,574	9,102	-0,485
340	50	52,789	54,249	46,866	14,714	8,498	-6,267
470	55	58,935	58,466	51,397	13,626	6,302	-6,551
690	60	64,834	64,238	57,341	12,374	7,063	-4,432
1000	65	69,207	66,655	63,737	9,352	2,547	-1943
1850	70	74,131	64,209	75,971	7,421	-8,273	8,502
3400	75	76,985	69,679	90,336	3,440	-20,428	20,448



Tabla B-8 Análisis de error de las correlaciones empíricas

Tabla B-9 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )				% Error ( E <sub>i</sub> )		
	<b>E<sub>pp</sub></b>	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>
110	300	342,580	344,837	303,977	6,056	26,932	-05,057
230	350	363,390	415,984	32,5926	7,180	18,387	-16,898
140	40	42,249	45,349	36,395	5,622	13,372	-9,014
280	50	52,291	58,370	44,344	4,582	16,740	-11,313
590	60	65,322	65,291	54,838	8,870	8,818	-8,603
800	65	68,955	68,294	59,810	6,084	5,068	-7,985
1700	70	74,836	66,297	74,143	6,908	-5,290	5,918

específica de 0.8 y el porcentaje de error.

	% Errores		
	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>
<b>Er Relativo</b>	5,483	0,687	1,324
<b>Er Absoluto</b>	5,483	8,888	6,947
<b>Er Mínimo</b>	2,574	2,547	0,485
<b>Er Máximo</b>	8,056	20,428	20,448
<b>Desv. Estándar</b>	2,125	11,057	9,866

Tabla B-10 Análisis de error de las correlaciones empíricas

	% Errores		
	<b>Berge</b>	<b>Sloan</b>	<b>Hammerschmidt</b>
<b>Er Relativo</b>	6,175	10,524	-5,360
<b>Er Absoluto</b>	6,175	12,035	7,157
<b>Er Mínimo</b>	4,100	5,068	0,371
<b>Er Máximo</b>	8,870	18,837	11,313
<b>Desv. Estándar</b>	1,619	8,465	6,172

Tabla B-11 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 0.9 y el porcentaje de error.

330	55	60,379	57,707	46,469	9,780	4,921	-15,510
490	60	66,180	62,857	52,011	10,300	4,761	-13,315
800	65	71,334	67,335	59,810	9,744	3,593	-7,985
1450	70	75,306	61,380	70,857	7,579	-12,314	1,224

2600	75	77,592	52,254	83,687	3,456	-30,328	11,583
------	----	--------	--------	--------	-------	---------	--------

Presión ( psia )	Temperatura ( °F )				% Error ( E <sub>i</sub> )		
	Exp	Berge	Sloan	Hammer- schmidt	Berge	Sloan	Hammer- schmidt
60	35	35,902	33,367	28,587	2,577	-4,666	-18,324
195	50	53,245	47,035	39,999	6,490	-5,930	-20,002
280	55	60,105	51,271	44,344	9,282	-6,780	-19,375
440	60	66,679	55,874	50,440	11,132	-6,877	-15,934
750	65	72,017	62,493	58,720	10,795	-3,857	-9,662
1350	70	75,676	64,670	69,428	8,108	-7,614	-0,817

Tabla B-12 Análisis de error de las correlaciones empíricas

	% Errores		
	Berge	Sloan	Hammerschmidt
<b>Er Relativo</b>	7,777	-0,294	-7,887
<b>Er Absoluto</b>	7,777	11,889	11,546
<b>Er Mínimo</b>	3,456	3,593	1,224
<b>Er Máximo</b>	10,300	30,328	16,148
<b>Desv. Estándar</b>	2,422	16,379	10,562

Tabla B-13 Temperatura de formación de hidratos del gas natural con gravedad específica de 1.0 y el porcentaje de error.

2600	80	77,995	55,319	83,687	-2,506	-30,851	4,609
------	----	--------	--------	--------	--------	---------	-------

Tabla B-14 Análisis de error de las correlaciones empíricas

	% Errores		
	Berge	Sloan	Hammerschmidt
<b>Er Relativo</b>	6,554	-9,511	-11,358
<b>Er Absoluto</b>	7,270	9,511	12,675
<b>Er Mínimo</b>	2,506	3,857	0,817
<b>Er Máximo</b>	11,132	30,851	20,002
<b>Desv. Estándar</b>	4,945	9,501	9,810

APÉNDICE C

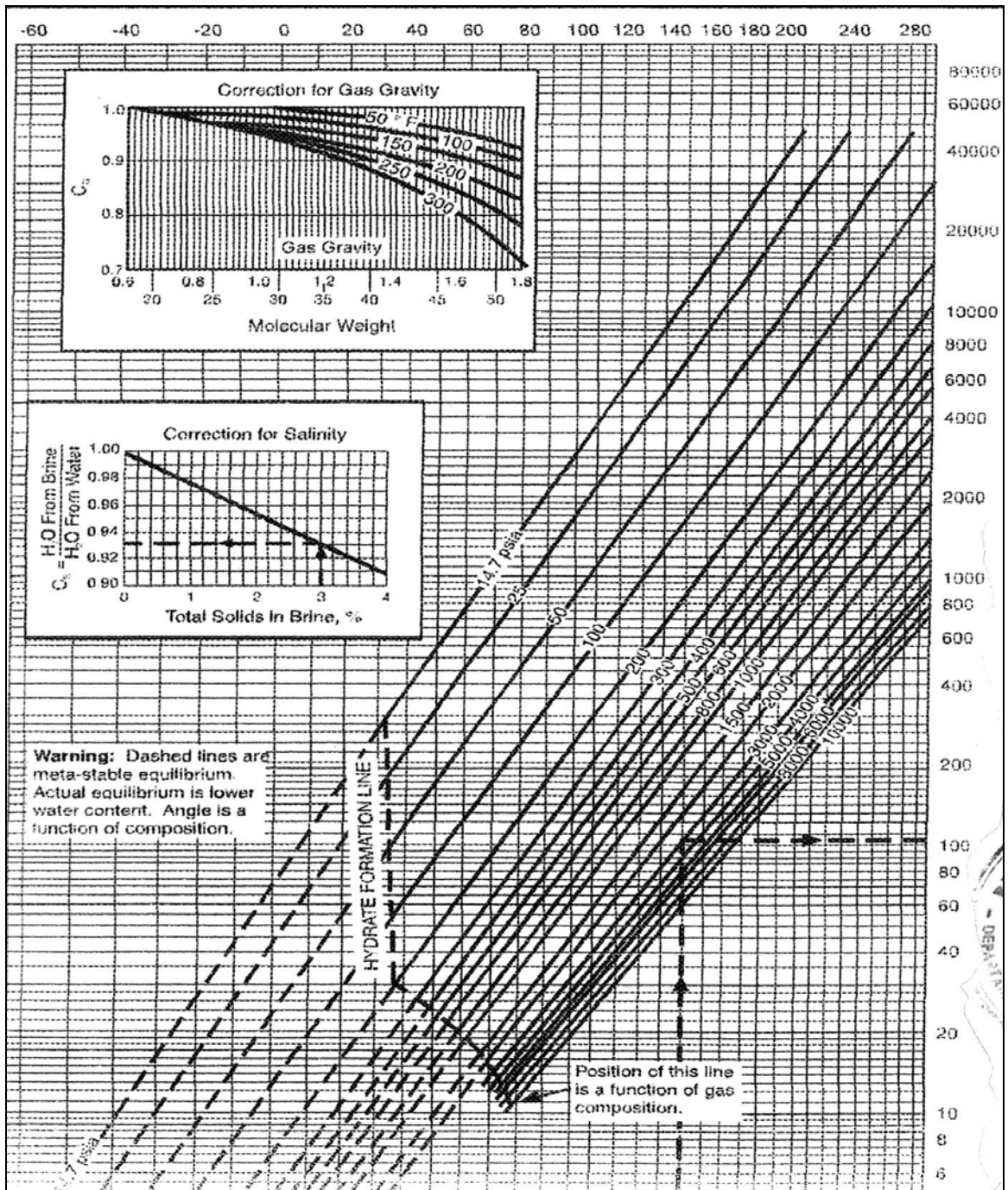


Figura C - 1 Contenido de agua en los hidrocarburos según Mc Ketta-Webe

## APÉNDICE D



**Figura D-1 Tuberías taponadas por la formación de hidratos.**



**Figura D-2 Tamaño del hidrato formado en el gas natural**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y  
ASCENSO:**

<b>TÍTULO</b>	Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural
<b>SUBTÍTULO</b>	

**AUTOR (ES):**

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>
Méndez C., Yulby R.	<b>CVLAC:</b> 16.558.196 <b>E MAIL:</b> ymendez_08@hotmail.com
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>

**PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**

Correlaciones
Gas Natural
Hidratos
Gravedad
Estadística
Vapor de agua
Predicción

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

ÁREA	SUBÁREA
Ingeniería y ciencias aplicada	Ingeniería Química

**RESUMEN (ABSTRACT):**

Los hidratos representan restricciones para el flujo de petróleo y de gas natural ocasionando diversos riesgos a la hora del traslado por tuberías; para evitar estos riesgos se necesita de un gran número de cálculos de ingeniería de petróleo para así conocer las condiciones de formación de hidratos del gas natural. Para ello, se revisó el origen de los valores obtenidos experimentalmente de la temperatura la cual describe la predicción de hidratos que son los valores tomados como punto de referencia, luego presentó la existencia de correlaciones empíricas para la predicción de hidratos, para así aplicar la utilidad de cada una de las correlaciones empíricas y realizar una comparación de los resultados obtenidos de la aplicación de las correlaciones con los resultados experimentales obtenidos por la literatura.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:****CONTRIBUIDORES:**

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS(X)	TU	JU
Rondón M., José G.	CVLAC:	8.209.101			
	E_MAIL	rondonjj@gmail.com			
	E_MAIL				
Moncada., Fidelina	CVLAC:	13.366.691			
	E_MAIL	fidelina@cantv.net			
	E_MAIL				
Arditi., Lorenzo	CVLAC:	5.187.964			
	E_MAIL	larditi@hotmail.es			
	E_MAIL				
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				

**FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:**

2009	10	16
AÑO	MES	DÍA

**LENGUAJE. SPA**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:****ARCHIVO (S):**

<b>NOMBRE DE ARCHIVO</b>	<b>TIPO MIME</b>
TESIS. Evaluación de las correlaciones.doc	Aplicación/msword

**CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS:** A B C D E F G  
 H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r  
 s t u v w x y z . 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 .

**ALCANCE**

**ESPACIAL:** \_\_\_\_\_ (OPCIONAL)

**TEMPORAL:** 6 meses \_\_\_\_\_ (OPCIONAL)

**TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Ingeniero Químico

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Pregrado

**ÁREA DE ESTUDIO:**

Departamento de Química

**INSTITUCIÓN:**

Universidad de Oriente Núcleo de Anzoátegui



**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**DERECHOS**

**DE ACUERDO AL ARTÍCULO 44 DEL REGLAMENTO DE TRABAJO DE GRADO: LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE Y SOLO PODRÁN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO.**

**AUTOR**

Méndez C., Yulby R.

**AUTOR**

**AUTOR**

**TUTOR**

Rondón M., José G.

**JURADO**

Moncada., Fidelina

**JURADO**

Arditi., Lorenzo

**POR LA SUBCOMISION DE TESIS**

---