

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**OPTIMIZACIÓN DEL USO DE METANOL PARA LA INHIBICIÓN DE  
FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UN SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE GAS**

Autor:

Parra Villarroel, Ramyi Jocelyn

Trabajo de Grado presentado ante la Ilustre Universidad de Oriente como requisito  
parcial para optar al título de:

Ingeniero de Petróleo

Barcelona, octubre de 2009

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**OPTIMIZACIÓN DEL USO DE METANOL PARA LA INHIBICIÓN DE  
FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UN SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE GAS**

Asesor:

---

Ing. Isvelia Avendaño  
Asesor Académico

Barcelona, octubre de 2009

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**OPTIMIZACIÓN DEL USO DE METANOL PARA LA INHIBICIÓN DE  
FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UN SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE GAS**

Jurados:

---

Ing. Rayda Patiño

Jurado Principal

---

Ing. Shirley Marfisi

Jurado Principal

Barcelona, octubre de 2009

## **RESOLUCIÓN**

De acuerdo al artículo 44 del Reglamento de Trabajos de Grado de la Universidad de Oriente:

*“Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien le participará al Consejo Universitario”*

## **DEDICATORIA**

Este trabajo de grado se lo dedico:

A la Santísima Trinidad Padre, Hijo y Espíritu Santo, ya que sin ti no hubiese podido llegar a donde estoy hoy. La vida me ha dado golpes que me han hecho caer y darme duro pero Tú mi Señor me diste vida, una nueva oportunidad que no desprecié, aquí me tienes rendida a tus pies.

Una meta que nunca pensé en llegar y que hoy es una realidad, ya a punto de culminar, a ustedes mis padres: Josefina Villarroel y Ramón Parra es por y para ustedes que me esforcé el doble de lo que podía para que estuviesen orgullosos de mí. Sobre todo tu mamita querida que sufriste tanto conmigo. Papá aunque tú y yo no compartimos lo suficiente te amo, y lo que me motivaba era ser el ejemplo de mis hermanitos.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios mi Señor y Salvador por todo lo que ha hecho y seguirá haciendo por mi y en mi, porque siempre ha estado en mi vida y aunque a veces me es difícil escucharle no me abandona nunca.

A mis Padres porque estuvieron conmigo en todo momento en lo bueno y en lo malo. Gracias mami por soportar mi carácter y gracias papi por escucharme y por tus palabras de aliento, los amo.

A mis abuelas que hoy están en el cielo y que desde allí celebran esta victoria, abuela Josefina tenías razón al fin llegue.

A mi tía Yuraima y a mis primos los fasti Jesús Leandro, Arianna y Pablito porque muchas veces secaron mis lágrimas y vivieron conmigo toda la realización de mi trabajo.

A ti mi primo y hermano Robert juntos crecimos y siempre me apoyaste en todo, gracias por quererme tanto.

A Ángel Gabriel Diaz por existir en mi vida y tenderme tu mano, alentarme y animarme siempre, significas mucho para mí. Te quiero.

A mis profesores que me enseñaron el COMPROMISO que tengo conmigo misma y con quienes me rodean.

A mis compañeros de Áreas de Grado en especial Milagros Maita, Jhoanna Farrera, Oscar Pino, Yulbi Méndez, Jenasis Aguilera, César Sánchez, María Pérez, que estuvieron conmigo dándome ánimos. Nunca los olvidaré amigos.

## RESUMEN

Este trabajo se realizó con el fin de optimizar el uso de metanol para la inhibición de formación de hidratos en un sistema de recolección de gas. Inicialmente, se hizo un estudio del comportamiento de los principales hidratos presentes en el gas, donde se analizaron las estructuras que forman el hidrato, las propiedades, las condiciones que afectan a la formación de los hidratos, zona donde se forman los hidratos y el contenido de agua en la región de hidratación. Seguidamente, se determinaron los posibles métodos y procedimientos existentes para cuantificar los requerimientos de metanol como inhibidor, para esto se investigaron los métodos para prevenir los hidratos, las técnicas para deshidratar el gas, la inhibición de los hidratos y se realizó una simulación de una planta deetanizadora donde hay la presencia de hidratos después de enfriar el gas. Se estimó mediante valores y rango, el comportamiento de los hidratos en un sistema de recolección de gas. Se analizó el comportamiento del gas según la variación estacional, cómo se puede prevenir la formación de los hidratos en las estaciones de invierno y verano y el requerimiento de metanol. Se evaluaron los estudios realizados por la GPA en cuanto a los requerimientos de metanol para un sistema de recolección real y se comparó con un estudio realizado en México. Finalmente se analizaron los factores de seguridad de las tasas de inyección de metanol y posibles optimizaciones. Por medio de la simulación se pudo verificar y comprobar el uso efectivo del metanol como inhibidor en la formación de hidratos en el transporte y procesamiento del gas. La conclusión más relevante es que el uso de metanol para la inhibición de hidratos de gas en un sistema de recolección puede ser optimizado si se considera la eliminación de condensación y la mayor cantidad de agua posible antes de la inyección de metanol, además se debe tomar en consideración el factor de seguridad, esto se puede obtener a través de la simulación ya que esta permite observar por medio de gráficos el comportamiento de las variables como es la temperatura y la presión que se deben tomar en cuenta en el momento de inyectar el inhibidor, el simulador puede indicar cuál sería el mejor punto donde se debe inyectar el inhibidor y si amerita que el gas pase por varias estaciones donde este pueda ser inyectado.

## CONTENIDO

RESOLUCIÓN.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMEN.....	VII
CONTENIDO.....	VIII
LISTA TABLAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VI
CAPÍTULO I.....	21
EL PROBLEMA.....	21
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	22
1.2 OBJETIVOS.....	24
1.2.1 Objetivo General.....	24
1.2.2 Objetivos Específicos.....	24
CAPITLO II.....	25
MARCO TEÓRICO.....	25
2.1 ORIGEN DEL GAS.....	25
2.2 GAS NATURAL.....	27
2.3 COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL.....	27
2.4 DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS.....	29
2.5 CLASIFICACIÓN DEL GAS NATURAL.....	30
2.5.1 Gas natural húmedo (gas rico).....	30
2.5.2 Gas natural seco (gas pobre).....	30
2.5.3 Gas natural amargo (gas agrio).....	30
2.5.4 Gas natural dulce (gas dulce).....	30
2.5.5 Gas natural asociado (gas asociado).....	30

2.5.6 Gas natural no asociado (gas no asociado) .....	30
2.5.7 Gas condensado.....	31
2.6 CLASIFICACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE GAS .....	31
2.6.1 Yacimiento de gas seco.....	31
2.6.2 Yacimiento de gas húmedo .....	31
2.6.3 Yacimiento de gas condensado .....	32
2.6.4 Yacimientos de gas condensado subsaturado .....	33
2.6.5 Yacimientos de gas condensado saturado .....	34
2.6.6 Yacimientos de gas condensado con condensación retrógrada.....	34
2.6.7 Yacimientos de gas condensado sin condensación retrógrada.....	34
2.7 LAS RESERVAS DE GAS NATURAL .....	34
2.8 LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL .....	35
2.9 EL CONSUMO DE GAS NATURAL .....	37
2.10 EL COMERCIO INTERNACIONAL .....	38
2.10.1 Mercados regionales .....	38
2.10.2 América del Norte .....	39
2.10.3 Europa occidental.....	39
2.10.4 Antigua unión soviética .....	40
2.11 HIDRATOS DE GAS.....	41
2.11.1 Formación de hidratos de gas.....	42
2.11.2 Condiciones para la formación de hidratos de gas.....	43
2.11.3 Formación de hidratos de gas por reducción de presión .....	43
2.11.4 Temperatura de formación de hidratos .....	43
2.11.5 Problemas causados por la formación de hidratos .....	44
2.11.6 Razones para el estudio de los hidratos de gas .....	44
2.12 HIDRATOS DE GAS, EL ORO NEGRO DEL SIGLO XXI .....	45
¿POR QUÉ LOS HIDRATOS DE GAS? .....	45
2.13.1 Conversión a los hidratos .....	46
2.13.2 Aplicaciones potenciales.....	47
2.13.3 Los gases hidratados en los fondos marinos: una revolución científica, económica y medio-ambiental.....	48

2.13.4 Un "congelador" en los fondos marinos.....	48
2.13.5 El gas hidratado: "culpable o victima" de calentamiento global de la tierra	49
2.13.6 Tsunamis provocados por grandes deslizamientos submarinos.....	49
2.13.7 Pueden crecer vida submarina profunda gracias a los gases hidratados .....	50
2.14 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE GAS DE LOS HIDRATOS .....	52
2.14.1 Inyección Termal .....	52
2.14.2 Inyección de Inhibición.....	52
2.14.3 Despresurización .....	53
2.15 INHIBICIÓN DE HIDRATOS.....	54
2.15.1 Pérdida de inhibidor a la fase de hidrocarburos .....	54
2.15.2 Regeneración del inhibidor – glicol .....	55
2.15.3 Regeneración del inhibidor – metanol .....	56
2.15.4 Cristalización del glicol .....	56
2.16 SIMULACIÓN DE PROCESOS .....	56
2.16.1 Partes especiales de un simulador de procesos .....	57
2.16.2 Aplicaciones generales de los simuladores de procesos .....	58
2.17 METODOLOGÍA PAR LA SIMULACIÓN DE PROCESOS .....	59
2.17.1 Recopilación de datos .....	59
2.17.2 Diagrama de flujo de proceso .....	59
2.17.3 Estrategia de Simulación.....	60
2.17.4 Análisis de los resultados.....	60
2.17.5 PAQUETES DE SOFTWARE ACTUALES.....	60
2.18 SOFTWARE DE SIMULACIÓN HYSYS 3.2.....	63
CAPITULO III .....	65
METODOLOGÍA.....	65
3.1 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PRINCIPALES HIDRATOS PRESENTES EN EL GAS .	65
3.1.1 Hidratos en sistemas de gas natural .....	65
3.1.2 Propiedades de los hidratos de gas.....	72
3.1.3 Consideraciones que afectan a la formación de hidratos .....	73
3.1.4 Zona de formación de hidratos.....	74

3.1.5 Contenido de agua en la región de hidratación .....	74
3.1.6 Condiciones de predicción de hidratos de gas natural dulce Es conveniente dividir la formación de hidratos en dos categorías: .....	75
3.1.7 Predicción de hidratos basado en la composición de gases dulces .....	80
3.1.8 Predicciones Para el Hidrato de Alto Contenido de Gases CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S .....	89
3.2 DETERMINACIÓN DE LOS POSIBLES MÉTODOS DE CÁLCULOS Y PROCEDIMIENTOS EXISTENTES PARA CUANTIFICAR LOS REQUERIMIENTOS DE METANOL COMO INHIBIDOR .....	95
3.2.1 Prevención de hidratos .....	96
3.2.2 Nuevas tecnologías que permiten observar y analizar de forma rápida la formación de hidratos .....	97
3.2.4 Selección del inhibidor.....	108
3.2.5 Determinación de la tasa de inyección de metanol para la inhibición hidratos en gas natural.....	109
4.2.6 Simulador HYSYS.....	133
3.3 ESTIMACIÓN MEDIANTE VALORES Y RANGO, EL COMPORTAMIENTO DE LOS HIDRATOS EN UN SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE GAS. ....	142
3.3.1 Formación de hidrato e inhibición en el sistema de recolección .....	144
3.3.2 Temperatura de Formación de Hidrato .....	146
3.3.3 Requisito actual de metanol .....	147
3.4 EVALUACIÓN DE LOS ESTUDIOS REALIZADOS POR LA GPA EN CUANTO A LOS REQUERIMIENTOS DE METANOL PARA UN SISTEMA DE RECOLECCIÓN REAL .....	150
3.4.1 Comparación entre el estudio realizado por la GPA y el de México.....	150
3.5 ANÁLISIS LOS FACTORES DE SEGURIDAD DE LAS TASAS DE INYECCIÓN DE METANOL Y POSIBLES OPTIMIZACIONES. ....	156
4.5.1 Factor de seguridad para las tasas de inyección de metanol .....	156
3.5.2 Optimización del estudio de la GPA.....	157
3.5.3 Optimización del estudio realizado en México.....	158
4.5.4 Optimización de la simulación.....	159
CAPITULO IV .....	161
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	161

4.1 CONCLUSIONES.....	168
4.2 RECOMENDACIONES .....	170
BIBLIOGRAFIA .....	172

## LISTA TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN TÍPICA DEL GAS NATURAL. ....	28
TABLA 2. COMPOSICIÓN DEL GAS SEGÚN EL YACIMIENTO.....	28
TABLA. 3 PÉRDIDAS DE GLICOL. ....	54
TABLA 4 RANGO DE OPERACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	58
TABLA 5. COMPOSICIONES DE GAS USADA PARA LAS FIGURAS 24, 27 Y 30. ....	70
TABLA 6. CONDICIONES DE TEMPERATURA PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL (SPE – AIME).....	71
TABLA 7. COMPOSICIÓN DEL GAS Y RESULTADOS A 300 Y 400 PSI DEL EJEMPLO PROBLEMA 2. ....	86
TABLA 8. COMPOSICIÓN DEL GAS DEL EJEMPLO PROBLEMA 3. ....	87
TABLA 9. RESULTADO DE LOS CÁLCULOS A DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS. ....	88
TABLA 10. RESULTADO DE LOS CÁLCULOS REALIZADOS A 200 Y 300 PSIA ....	88
TABLA 11. COMPOSICIÓN DEL GAS DEL EJEMPLO PROBLEMA 4. ....	91
TABLA 12. DATOS EXPERIMENTALES VS. CONDICIONES DE PREDICCIÓN DE HIDRATOS PARA GASES QUE CONTIENEN C <sub>1</sub> , C <sub>3</sub> , Y H <sub>2</sub> S. ....	92
TABLA 13. PROPIEDADES FÍSICAS DE SELECCIÓN DE GLICOL Y METANOL. ....	117
TABLA 13. RESULTADOS DEL EJEMPLO 6.6 DEL VOLUMEN 1 DE “GAS CONDITIONING AND PROCESSING”.....	132
TABLA 14. COMPARACIÓN DE RESULTADOS. ....	133
TABLA 15. CORRIENTE DE ENTRADA FQT1 ....	138
TABLA 16. CORRIENTE DE ENTRADA FQT2 ....	139
TABLA 17. CONDICIONES DE LA CORRIENTE DE ENTRADA FQT1.....	140

TABLA 18. CONDICIONES DE LA CORRIENTE DE ENTRADA FQT2.....	140
TABLA 19. COMPOSICIÓN TÍPICA DEL GAS EN EL SISTEMA DE RECOLECCIÓN	144
TABLA 20. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN REQUERIDA DE METANOL PARA LA REPRESIÓN A 40 ° F EN EL ESCENARIO DE VERANO.....	149
TABLA 21. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN REQUERIDA DE METANOL PARA LA REPRESIÓN A 20 ° F EN EL ESCENARIO DE INVIERNO. ....	149
TABLA 22. PARÁMETROS EMPLEADOS EN ECUACIÓN DE ESTADO PARA EL CÁLCULO DE HIDRATOS (PARRISH Y PRAUSNITZ, 1972) .....	154
TABLA 23. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN. ....	165

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DIAGRAMA DE FASE DE UN GAS SECO.....	32
FIGURA 2. DIAGRAMA DE FASE DE UN YACIMIENTO DE GAS HÚMEDO.....	32
FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASE DE UN YACIMIENTO DE GAS CONDENSADO....	33
FIGURA 4. REPARTICIÓN DE LAS RESERVAS DE GAS EN EL 2004.....	35
FIGURA 5. PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL, PERÍODO 1970 – 2004.....	36
FIGURA 6. CONSUMO DE GAS MUNDIAL, PERÍODO 1965 – 2004.....	37
FIGURA 7. FUNCIONAMIENTO DEL MERCADO DEL GAS NATURAL EN E.E.U.U PARA 1998. ....	40
FIGURA 8. TRANSPORTE DEL GAS NATURAL EN EUROPA. ....	41
FIGURA 9. HIDRATOS DE GAS.....	42
FIGURA 10. OBSTRUCCIÓN EN GASODUCTOS CAUSADA POR HIDRATOS. ....	45
FIGURA 11. DESCOMPOSICIÓN DE 1M <sup>3</sup> DE HIDRATO DE GAS. ....	46
FIGURA 12. BACTERIAS QUIMIOSINTÉTICAS. ....	51
FIGURA 13. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE HIDRATOS. ....	53
FIGURA 14. PUNTO DE CONGELAMIENTO PARA LOS GLICOLES MÁS COMÚNES. .....	57
FIGURA 15. LOGO DEL PAQUETE DE SOFTWARE CHEMCAD. ....	60
FIGURA 16 LOGO DEL PAQUETE DE SOFTWARE SUPERPRO DESINGER. ....	61
FIGURA 17. LOGO DEL PAQUETE DE SOFTWARE ASPENTECH. ....	62
FIGURA 18. LOGO DEL PAQUETE DE SOFTWARE HYSYS 3.2. ....	62
FIGURA 19. SOFTWARE DE SIMULACIÓN HYSYS 3.2. ....	63
FIGURA 20. ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS.....	65

FIGURA 21. CAVIDAD PEQUEÑA DE LA ESTRUCTURA I FORMADA POR 12 PENTÁGONOS. ....	66
FIGURA 22 CAVIDAD GRANDE DE LA ESTRUCTURA II FORMADA POR 12 PENTÁGONOS Y 4 HEXÁGONOS.....	68
FIGURA 23 CAVIDAD GRANDE DE LA ESTRUCTURA H. ....	68
FIGURA 24 CURVAS DE PRESIÓN VS TEMPERATURA PARA LA PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS.....	69
FIGURA 25. CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL (CORTESÍA DE SPE – AIME) .....	71
FIGURA 26. CONTENIDO DE AGUA DE HIDROCARBUROS DE GAS. ....	77
FIGURA 27. VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA CON LA TEMPERATURA EN HIDRATOS DE GAS (5,31% C <sub>3</sub> /94,69% C <sub>1</sub> ). ....	78
FIGURA 28. EXPANSIÓN PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON GRAVEDAD ESPECÍFICA DE 0.60 Y CON FORMACIÓN DE HIDRATOS (ASOCIACIÓN DE PROVEEDORES DE PROCESADORES DE GAS). ....	78
FIGURA 29. EXPANSIÓN PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON GRAVEDAD ESPECÍFICA DE 0.90 Y CON FORMACIÓN DE HIDRATOS (ASOCIACIÓN DE PROVEEDORES DE PROCESADORES DE GAS). ....	79
FIGURA 30 EXPANSIÓN PERMISIBLE DE UN GAS NATURAL CON GRAVEDAD ESPECÍFICA DE 0.70 Y CON FORMACIÓN DE HIDRATO (ASOCIACIÓN DE PROVEEDORES DE PROCESADORES DE GAS). ....	79
FIGURA 31. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA METANO. ....	81
FIGURA 32. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA ETANO. ....	82
FIGURA 33. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA PROPANO.....	83
FIGURA 34. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA ISO - BUTANO. ....	84
FIGURA 35. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA N - BUTANO.....	84

FIGURA 36. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA DIÓXIDO DE CARBONO.....	85
FIGURA 37. CONSTANTES DE EQUILIBRIO K PARA SULFURO DE HIDRÓGENO ...	85
FIGURA 38. SOLUCIÓN DEL PROBLEMA 3. ....	90
FIGURA 39. GRÁFICO DE HIDRATOS PARA LOS GASES QUE CONTIENEN H <sub>2</sub> S.....	94
FIGURA 40. CONDICIONES PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS DULCE MOSTRANDO LOS EFECTOS DE CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S. ....	95
FIGURA 41. SISTEMA LÁSER DE IMÁGINES GTI.....	98
FIGURA 42. IMAGEN DE LÁSER DE HIDRATO DE METANO PURO.....	99
FIGURA 43. IMÁGENES DE LÁSER DE HIDRATOS EN PRESENCIA DE: A. INHIBIDOR DE METANOL, B. CONDENSADO, C. ANTI - AGLOMERANTE Y CONDENSADO.....	100
FIGURA 44. COMPARACIÓN DE LOS DATOS DE LABORATORIO DEL GTI CON DATOS DE LA LITERATURA Y EL MODELO DE HIDRATO DE METANO PURO....	101
FIGURA 45. INHIBICIÓN DE HIDRATOS POR CALENTAMIENTO INDIRECTO.....	106
FIGURA 46. PROCESO TÍPICO DE INYECCIÓN DE EG EN UN SISTEMA DE REFRIGERACIÓN. ....	108
FIGURA 47. PUNTOS DE CONGELACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS CON GLICOL. .....	110
FIGURA 48. DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETILENGLICOL. ....	110
FIGURA 49. DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE DIETILENGLICOL.....	111
FIGURA 50. DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE TRIETILENGLICOL....	111
FIGURA 51. VISCOSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETILENGLICOL. ....	112
FIGURA 52. VISCOSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE DIETILENGLICOL. .	112
FIGURA 53. VISCOSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE TRIETILENGLICOL. .....	113

FIGURA 54. CAPACIDAD CALORÍFICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETILENGLICOL. ....	113
FIGURA 55. CAPACIDAD CALORÍFICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE DIETILENGLICOL. ....	114
FIGURA 56. CAPACIDAD CALORÍFICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE TRIETILENGLICOL. ....	114
FIGURA 57. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE ETILENGLICOL – MEZCLA. ....	115
FIGURA 58. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE DIETILENGLICOL – MEZCLA. ....	115
FIGURA 59. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE TRIETILENGLICOL – MEZCLA. ....	116
FIGURA 60. FRACCIÓN MOLAR VS. PORCENTAJE EN PESO DE METANOL. ....	118
FIGURA 61. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON ETILENGLICOL: HAMMERSCHMIDT VS. DATOS EXPERIMENTALES [30]. ....	119
FIGURA 62. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON ETILENGLICOL: HAMMERSCHMIDT VS. DATOS EXPERIMENTALES [30]. ....	119
FIGURA 63. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON METANOL: NIELSEN & BUCKLIN [28] VS. DATOS EXPERIMENTALES [30]. ....	120
FIGURA 64. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON METANOL: NIELSEN & BUCKLIN [28] VS. DATOS EXPERIMENTALES [30]. ....	120
FIGURA 65. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON METANOL: MADDOX [29] VS. DATOS EXPERIMENTALES [30]. ....	121
FIGURA 66. PROPORCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE VAPOR DE METANOL A COMPOSICIÓN DE METANOL LÍQUIDO. ....	122
FIGURA 67. SOLUBILIDAD DEL METANOL EN HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS [34,35, 36] VS TEMPERATURA EN DIVERSAS CONCENTRACIONES DE METANOL .....	123

FIGURA 68 REDUCCIÓN DE HFT Y TASA DE SOLUCIÓN DE MEOH VS % EN PESO DE SOLUCIÓN RICA DE MEOH @ 3 MPA UTILIZANDO EL 100% EN PESO DE MEOH SOLUCIÓN DE MAGRA.....	127
FIGURA 69. REDUCCIÓN DE HFT Y TASA DE SOLUCIÓN DE MEOH VS % EN PESO DE SOLUCIÓN RICA DE MEOH @ 5 MPA UTILIZANDO EL 100% EN PESO DE MEOH SOLUCIÓN DE MAGRA.....	127
FIGURA 70 REDUCCIÓN DE HFT Y TASA DE SOLUCIÓN DE MEOH VS % EN PESO DE SOLUCIÓN RICA DE MEOH @ 7 MPA UTILIZANDO EL 100% EN PESO DE MEOH SOLUCIÓN DE MAGRA.....	128
FIGURA 71 REDUCCIÓN DE HFT Y TASA DE SOLUCIÓN DE MEOH VS % EN PESO DE SOLUCIÓN RICA DE MEOH @ 9 MPA UTILIZANDO EL 100% EN PESO DE MEOH SOLUCIÓN DE MAGRA.....	128
FIGURA 72. PORCENTAJE EN PESO DE METANOL DE LOS FACTORES DE CORRECCIÓN ( $W_1$ Y $W_2$ ) EN FUNCIÓN DEL FACTOR DE REDUCCIÓN HFT Y S, RESPECTIVAMENTE. ....	129
FIGURA 73. FACTOR DE CORRECCIÓN DEL CAUDAL DE METANOL (FLC) EN FUNCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE HFT. ....	130
FIGURA 74. LOGO DE HYSYS 3.2.....	134
FIGURA 75. PÁGINA DE ENTRADA DEL SIMULADOR HYSYS. ....	134
FIGURA 76. VENTANA DONDE SE ADICIONAN LA COMPOSICIÓN DEL GAS A SIMULAR. ....	135
FIGURA 77 VENTANA DONDE SE SELECCIONA EL TIPO DE PAQUETE TERMODINÁMICO.....	135
FIGURA 78. PÁGINA DE INICIO A LA SIMULACIÓN. ....	136
FIGURA 79. ADICIÓN DE LOS EQUIPOS NECESARIOS PARA LA SIMULACIÓN....	136
FIGURA 80. PLANTA DEETANIZADORA .....	137

FIGURA 81. ENVOLVENTE DEL GAS Y CURVA DE HIDRATOS DESPUÉS DEL ENFRIAMIENTO SIN INHIBIDOR.....	141
FIGURA 82. PLANTA DEETANIZADORA CON INHIBIDOR .....	141
FIGURA 83. RECORRIDO DEL SISTEMA DE RECOLECCIÓN EN ESTUDIO.....	143
FIGURA 84. HISTÓRICO DE USO DEL METANOL EN EL SISTEMA DE RECOLECCIÓN (ESTACIONES DE REFUERZO Y POZOS). .....	145
FIGURA 85. HISTÓRICO DE USO DEL METANOL EN EL SISTEMA DE RECOLECCIÓN (ESTACIONES DE REFUERZO Y POZOS). .....	146
FIGURA 86. TEMPERATURA DE FORMACIÓN DE HIDRATOS EN CADA ESTACIÓN. ....	147
FIGURA 87. EL USO DE METANOL EN CADA ESTACIÓN DE REFUERZO PARA EL ESCENARIO VERANO / INVIERNO.....	148
FIGURA 88. PERFILES DE TEMPERATURA DEL GASODUCTO TERRESTRE. ....	155
FIGURA 89. REQUERIMIENTOS DE METANOL Y CONTENIDO DE AGUA VS LA TEMPERATURA FINAL FRÍA PARA UNA ESTACIÓN DE REFUERZO.....	158
FIGURA 90. COMPORTAMIENTO DE LA CURVA DE HIDRATOS EN PRESENCIA DE UN INHIBIDOR (METANOL, TRIETILENGLICOL). .....	159
FIGURA 91. INHIBICIÓN CON METANOL A UNA TASA DE 220 LB/H.....	161
FIGURA 92. INHIBICIÓN CON METANOL A UNA TASA DE 110 LB/H.....	162
FIGURA 93. INHIBICIÓN CON ETANOL A UNA TASA DE 220 LB/ H. ....	163
FIGURA 94. INHIBICIÓN CON ETANOL A UNA TASA DE 110 LB/H. ....	164

# **CAPÍTULO I**

## **EL PROBLEMA**

En los últimos 100 años, la demanda de combustibles basados en hidrocarburos se ha incrementado exponencialmente. Para hacer frente a esta creciente demanda, la exploración y explotación de petróleo y gas natural convencional ha debido avanzar al mismo ritmo. Estos recursos, sin embargo, no son renovables en un futuro cercano y de acuerdo a expertos en la materia se prevé un severo agotamiento de ellos.

En este orden de ideas, los hidratos de gas aparecen como una alternativa, que si se aborda en forma integral, pueden llegar a ser la principal y más absolutamente fuente de combustibles para un mundo altamente necesitado de energía.

El gas asociado a estos hidratos representa una fuente potencial de energía, el estudio y caracterización de este recurso es sumamente importante para cualquier país, como Venezuela, que presenta las características esenciales para la formación de hidratos de gas.

Los hidratos de gas son sustancias sólidas cuasi-estables, compuestas por “redes” rígidas de moléculas de agua unidas por Hidrógeno que atrapan moléculas de gas natural, principalmente metano.

La unidad básica del hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua con una sola molécula de gas flotando en el interior. Los cristales se agrupan en un enrejado compacto. Los hidratos, conocidos también como hidratos de gas, hidratos de metano o clatratos (de las palabras griega y latina “emparrillado”), presentan una estructura similar al hielo, excepto que las moléculas de gas se encuentran ubicadas dentro de los cristales, en vez de estar entre ellos.

Cuatro elementos principales son referidos para formar hidratos de gas, los cuales son gas de hidrocarburos o gas natural como se le llama, agua, alta presión y baja temperatura.

Las compañías de petróleo y gas han centrado su preocupación en los problemas y riesgos que representan, los hidratos, sobre todo en aquellos lugares donde el agua y el gas

natural entran en contacto, debido a que ocasionan restricciones para el flujo de petróleo y gas, provocando riesgos de perforación y de terminación submarina, además de riesgos a la estabilidad de las plataformas marinas.

Los fenómenos que ocurren relacionados con estos compuestos, durante la producción, transporte, procesamiento y refinación del petróleo crudo y el gas natural pueden ser entendidos, desde un punto de vista fundamental, si se comprenden los mecanismos moleculares que dan origen a las estructuras de compuestos como los hidratos.

Esto se traduce en la necesidad de llevar a cabo estudios tanto experimentales como teóricos, que resulten en el desarrollo de tecnologías relacionadas con las aplicaciones diversas donde se manifiesta su presencia.

## **1.1 Planteamiento del problema**

Los hidratos de gas son un grupo especial de sustancias químicas cristalinas que ocurren naturalmente, de agua y gases de poco peso molecular, llamado compuestos de inclusión, que tienen una estructura clathrática o red, que incluyen moléculas de gas metano. La molécula huésped en la estructura clathrática es el agua, en forma de hielo, y la inclusión está conformado por el metano y otros gases. Son sustancias sólidas que se asemejan al hielo, sin embargo, se pueden formar a temperaturas sobre el punto de congelación del agua. Generalmente, todos los gases (exceptuando el hidrógeno, helio y neón) forman hidratos, El helio y el neón monoatómicos. Los átomos de helio y neón no son lo suficientemente grandes para quedar atrapados dentro de la “jaula” y no forman clatratos. El agua tiene la capacidad de formar una estructura por medio de la unión del hidrógeno y estabilizada por las moléculas pequeñas no polares. El  $H_2$  casi siempre se consigue en estado plasma, el  $H_2$  elemental es muy escaso en la tierra y es producido inicialmente a partir de hidrocarburos y también se obtiene por electrólisis; sin embargo, los más conocidos y abundantes en la naturaleza son los hidratos de metano.

Hidratos de cloro fueron descubiertos en 1812 por Sir Humphrey Davis, mientras trataba de licuar cloro en presencia de agua. 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. 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 por debajo del punto de congelación existe permanentemente) como Alaska, Norte de Canadá y Siberia; se encuentran altamente distribuidos en el margen continental externo en sedimentos del fondo y subsuelo marino del talud y elevación continental, estabilizado *in situ*.

Existen oportunidades del uso de metanol, basándose en condiciones operacionales, en las variaciones estacionales del país donde se presenten los hidratos, en la temperatura y en las predicciones exactas de temperatura de formación de hidratos; con el propósito de mejorar y predecir los requerimientos apropiados en la distribución de metanol entre la fase de gas y líquido. Las oportunidades de uso de metanol optimizado pueden generar condiciones operacionales más precisas y hacer posible el desarrollo de investigaciones que permitan conocer a fondo el problema de los hidratos en los sistemas gasíferos.

La formación de hidratos de hidrocarburos tiene impacto en el taponamiento de líneas de transporte o procesamiento de gas natural, en aseguramiento de flujo en sistemas de producción y transporte de crudo de yacimiento de aguas profundas, en el almacenamiento y transporte de gas natural. Otro impacto es la explotación de los hidratos de metano de subsuelo marino, en la separación selectiva de hidrocarburos (desde 1 – penteno a n – pentano) y en el secuestro y disposición de los gases que están provocando el calentamiento global del planeta ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Se analizará el artículo [45] relacionado con la optimización de metanol usado para la inhibición de hidratos en un sistema de recolección de gas, que permitió ver la aplicación del inhibidor. Se estudió el comportamiento de los principales hidratos presentes en el gas, el cual llevó a la determinación de los posibles métodos de cálculo y los procedimientos existentes para cuantificar los requerimientos del metanol como inhibidor. Se estimó mediante valores y rango, el comportamiento de los hidratos en un sistema de recolección de gas. Se evaluó los estudios realizados por la GPA en cuanto a los requerimientos de metanol para un sistema de recolección real. Se analizaron los factores de seguridad de las tasas de inyección de metanol y posibles optimizaciones, finalmente se consultó las oportunidades de uso del fenómeno de formación de hidratos en el transporte y distribución del gas. Este análisis se realizó a través de consultas bibliográficas para dar a conocer la importancia del mismo.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General**

Optimizar el uso de metanol para la inhibición de formación de hidratos en un sistema de recolección de gas.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- 1.- Estudiar el comportamiento de los principales hidratos presentes en el gas.
- 2.- Determinar posibles métodos de cálculos y procedimientos existentes para cuantificar los requerimientos de metanol como inhibidor.
- 3.- Estimar, mediante valores y rango, el comportamiento de los hidratos en un sistema de recolección de gas.
- 4.- Evaluar los estudios realizados por la GPA en cuanto a los requerimientos de metanol para un sistema de recolección real.
- 5.- Analizar los factores de seguridad de las tasas de inyección de metanol y posibles optimizaciones.

## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Origen del gas

El gas natural se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos como animales y plantas, quedaron sepultados bajo lodo y arena, en lo más profundo de antiguos lagos y océanos. [1]

En la medida que se acumulaba lodo, arena y sedimento, se fueron formando capas de roca a gran profundidad. La presión causada por el peso sobre éstas capas más el calor de la tierra, transformaron lentamente el material orgánico en petróleo crudo y en gas natural.

El gas natural se acumula en bolsas entre la porosidad de las rocas subterráneas. Pero en ocasiones, el gas natural se queda atrapado debajo de la tierra por rocas sólidas que evitan que el gas fluya, formándose lo que se conoce como un yacimiento.

Los primeros descubrimientos de yacimientos de gas natural fueron hechos en Irán entre los años 6000 y 2000 A.C. Estos yacimientos de gas, probablemente encendidos por primera vez mediante algún relámpago, sirvieron para alimentar los "fuegos eternos" de los adoradores del fuego de la antigua Persia.

También se menciona el uso del gas natural en China hacia el 900 A.C. Precisamente en China se reporta la perforación del primer pozo conocido de gas natural de 150 metros de profundidad en el 211 A.C. Los chinos perforaban sus pozos con varas de bambú y primitivas brocas de percusión, con el propósito expreso de buscar gas en yacimientos de caliza. Quemaban el gas para secar las rocas de sal que encontraban entre las capas de caliza.

El gas natural era desconocido en Europa hasta su descubrimiento en Inglaterra en 1659, e incluso entonces, no se masificó su utilización. La primera utilización de gas natural en Norteamérica se realizó desde un pozo poco profundo en la localidad de Fredonia, estado de Nueva York, en 1821. El gas era distribuido a los consumidores a través de una cañería de plomo de diámetro pequeño, para cocinar e iluminarse.

A lo largo del siglo XIX, el uso del gas natural permaneció localizado porque no había forma de transportar grandes cantidades de gas a través de largas distancias, razón por la que el gas natural se mantuvo desplazado del desarrollo industrial por el carbón y el petróleo. Durante el mismo siglo el gas natural fue casi exclusivamente utilizado como fuente de luz. Su consumo permaneció muy localizado por la falta de infraestructuras de transporte que dificultaban el traslado de grandes cantidades de gas natural a grandes distancias. En 1890, se produjo un importante cambio con la invención de las juntas a prueba de fugas en los gasoductos. No obstante, las técnicas existentes no permitieron transportar el gas natural a más de 160 kilómetros de distancia por lo que el producto se quemaba o se dejaba en el mismo lugar. El transporte del gas natural a grandes distancias se generalizó en el transcurso de los años veinte, gracias a las mejoras tecnológicas aportadas a los gasoductos. Después de la segunda guerra mundial, el uso del gas natural creció rápidamente como consecuencia del desarrollo de las redes de gasoductos y de los sistemas de almacenamiento.

En los primeros tiempos de la exploración del petróleo, el gas natural era frecuentemente considerado como un subproducto sin interés que impedía el trabajo de los obreros forzados a parar de trabajar para dejar escapar el gas natural descubierto en el momento de la perforación. Hoy en día, en particular a partir de las crisis petroleras de los años 70, el gas natural se ha convertido en una importante fuente de energía en el mundo.

Durante muchos años, la industria del gas natural estuvo fuertemente regulada debido a que era considerada como un monopolio de Estado. En el transcurso de los últimos 30 años, se ha producido un movimiento hacia una mayor liberalización de los mercados del gas natural y una fuerte desregulación de los precios de este producto. Esta tendencia tuvo como consecuencia la apertura del mercado a una mayor competencia y la aparición de una industria de gas natural mucho más dinámica e innovadora. Además, gracias a numerosos avances tecnológicos se facilitó el descubrimiento, la extracción y el transporte de gas natural hasta los consumidores. Estas innovaciones permitieron también mejorar las aplicaciones existentes así como crear nuevas aplicaciones. El gas natural es cada vez más utilizado para la producción de electricidad.

## **2.2 Gas natural**

El gas natural es una mezcla de gases, de composición variable –con el metano como componente predominante que se encuentra a presiones relativamente elevadas en formaciones geológicas, porosas y estancas, de la corteza terrestre, conocidas como rocas almacén, que constituyen yacimientos de hidrocarburos. Se dice que un yacimiento es de petróleo cuando, a las condiciones de presión y temperatura del subsuelo, la mezcla de hidrocarburos que lo constituye se encuentra en fase líquida en el yacimiento. En el mismo sentido, se dice que un yacimiento es de gas cuando, a las condiciones de presión y temperatura del subsuelo, la mezcla de hidrocarburos se encuentra en fase gaseosa.

Existen muchas definiciones del gas natural. Cada una enfatiza un determinado elemento o característica de este energético; sin embargo, para que sea completa debe considerar estos tres aspectos:

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, en donde se encuentra una mayor proporción de metano ( $\text{CH}_4$ ) y cantidades menores de otros hidrocarburos tales como el etano, propano, butano, pentano y gasolinas naturales.

En esta mezcla se encuentran también otros elementos y compuestos en fase gaseosa como el nitrógeno, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, helio vapor de agua, entre otros.

El tercer aspecto es que este energético ocurre en forma natural (en los yacimientos), se encuentra en estructuras rocosas habitualmente de origen sedimentario, que en otras épocas geológicas se encontraban en el fondo de lagos o de océanos. Pero, según varíen los componentes de estas mezclas y según ocurra el gas en el yacimiento, acompañando o no al petróleo, surgen otras definiciones relacionadas. Para evitar confusiones, a continuación se incluyen estas definiciones, complementarias a la definición básica.

## **2.3 Composición del gas natural**

La composición del gas natural incluye diversos hidrocarburos gaseosos, con predominio del metano, por sobre el 90%, y en proporciones menores etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases inertes como dióxido de carbono y nitrógeno, tabla

**TABLA 1. COMPOSICIÓN TÍPICA DEL GAS NATURAL.**

Fuente: UNTAD. "Gas Natural". [1]

Hidrocarburo	Composición Química	Rango(en %)
Metano	CH <sub>4</sub>	91-95
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2-6
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0-2
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0-2
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0-1

La  
del gas natural varía según el yacimiento:

composición

**TABLA 2. COMPOSICIÓN DEL GAS SEGÚN EL YACIMIENTO.**

Fuente: OSINERG hidrocarburos. "Gas Natural". [2]

Componente	Nomenclatura	Composición(%)	Estado Natural
Metano	(CH <sub>4</sub> )	95,08	gas
Etano	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	2,14	gas
Propano	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0,29	gas licuable (GLP)
Butano	(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,11	gas licuable (GLP)
Pentano	(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,04	líquido
Hexano	(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0,01	líquido
Nitrógeno	(N <sub>2</sub> )	1,94	gas
Gas Carbónico	(CO <sub>2</sub> )	0,39	gas

Las propiedades del gas natural según la composición del cuadro anterior (tabla 2) son:  
Densidad relativa: 0,65 - Poder calorífico: 9,032 kcal/m<sup>3</sup> Cp (presión Cte): 8,57 cal/mol.°C Cv  
(volumen Cte): 6,56 cal/mol.°C.

## 2.4 Descripción y características técnicas

El gas natural es incoloro, inodoro, insípido, sin forma particular y más ligero que el aire. Se presenta en su forma gaseosa por debajo de los  $-161^{\circ}\text{C}$ . Por razones de seguridad, se le añade mercaptano, un agente químico que le da un olor a huevo podrido, con el propósito de detectar una posible fuga de gas.

El metano es altamente inflamable, se quema fácilmente y casi totalmente y emite muy poca contaminación. El gas natural no es ni corrosivo ni tóxico, su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que hace de él un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía. Además, por su densidad de 0.60, inferior a la del aire (1.00), el gas natural tiene tendencia a elevarse y puede, consecuentemente, desaparecer fácilmente del sitio donde se encuentra por cualquier grieta.

A una presión atmosférica normal, si el gas natural se enfría a una temperatura de  $-161^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, se condensa bajo la forma de un líquido llamado gas natural licuado (GNL). Un volumen de este líquido ocupa casi 600 veces menos espacio que el gas natural y es dos veces menos pesado que el agua (45% aproximadamente). Es inodoro, incoloro, no es corrosivo ni tóxico. Cuando se evapora se quema solamente en concentraciones del % al 15% mezclado con el aire. Ni el GNL ni su vapor pueden explotar al aire libre. Puesto que el gas natural licuado ocupa menos espacio, el gas natural se licúa para facilitar su transporte y almacenaje.

El gas natural es considerado como un combustible limpio. Bajo su forma comercializada, casi no contiene azufre y virtualmente no genera dióxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Sus emisiones de óxidos de nitrógeno (NO) son menores a las generadas por el petróleo y el carbón. Las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) son inferiores a la de otros combustibles fósiles (según Eurogas emite 40 à 50% menos que el carbón y 25 à 30% menos que el petróleo).

## **2.5 Clasificación del gas natural**

El gas natural se clasifica de acuerdo a: Su composición y a su localización en el subsuelo de la siguiente manera:

### **2.5.1 Gas natural húmedo (gas rico)**

La mezcla que compone el gas natural en los yacimientos tiene un alto contenido de hidrocarburos que se licuan en la superficie y pueden recuperarse comercialmente.

### **2.5.2 Gas natural seco (gas pobre)**

No hay en el gas un contenido de hidrocarburos líquidos que se puedan recuperar comercialmente.

### **2.5.3 Gas natural amargo (gas agrio)**

En la mezcla de otros compuestos gaseosos, no hidrocarburos, que forman parte del gas natural en el yacimiento, hay un gran contenido de azufre, ya sea como sulfuro de hidrógeno o en forma de mercaptanos.

### **2.5.4 Gas natural dulce (gas dulce)**

Es gas natural con un contenido muy bajo de azufre, ya sea porque así ocurre en el yacimiento o porque el gas amargo ha sido procesado para eliminar los compuestos de azufre.

### **2.5.5 Gas natural asociado (gas asociado)**

El gas natural se encuentra en el yacimiento junto con petróleo crudo.

### **2.5.6 Gas natural no asociado (gas no asociado)**

Cuando en el yacimiento de gas no hay petróleo.

### **2.5.7 Gas condensado**

El gas condensado presenta condensación retrógrada isotérmica en un rango de temperatura (200 – 400°F) y presiones (3000 -8000 lpc) normales de yacimiento, presenta un color incoloro amarillo claro.

## **2.6 Clasificación de los yacimientos de gas**

### **2.6.1 Yacimiento de gas seco**

Estos yacimientos se caracterizan por contener principalmente metano ( $\%C_1 > 90$ ) con pequeñas cantidades de pentanos y componentes más pesados ( $\%C_5^+ < 1$ ). Como consecuencia de su alto contenidos de componentes volátiles, la condensación de líquidos solo se alcanza a temperaturas bajo 0° F. Se considera que un yacimiento es de gas seco si la relación gas-petróleo es mayor de 100000 (PCN/BN).

En un diagrama de fases (figura 1), para un yacimiento de gas seco, la temperatura del yacimiento siempre es mayor que la cricondetérmica, de tal manera que durante el agotamiento de presión no se traspase la región de dos fases, lo que permite que la mezcla permanezca en fase gaseosa.

### **2.6.2 Yacimiento de gas húmedo**

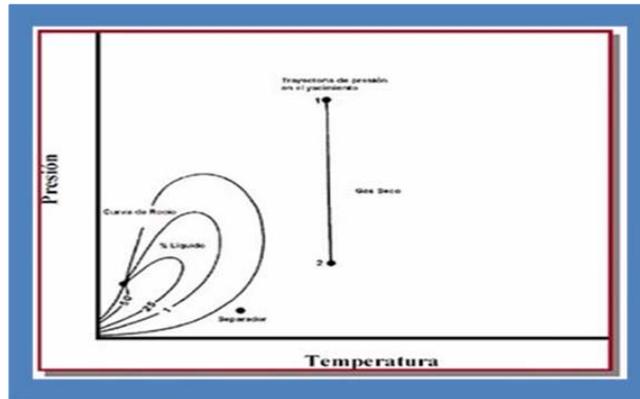
Se caracterizan por contener un mayor porcentaje de componentes intermedios y pesados que los gases secos. Es llamado “húmedo” porque a las condiciones de separación en superficie la mezcla cae en la región de dos fases generando relaciones de gas-liquido que pueden variar entre 60000 y 100000 PCN/BN. La palabra humedad no se refiere a que si el gas está humectado por agua sino a los hidrocarburos líquidos que se condensan en la superficie. En efecto el gas de yacimiento, está normalmente saturado con agua.

Los gases húmedos se diferencian de los gases condensados en lo siguiente:

No ocurre condensación retrógrada (figura 2) durante el agotamiento de presión.

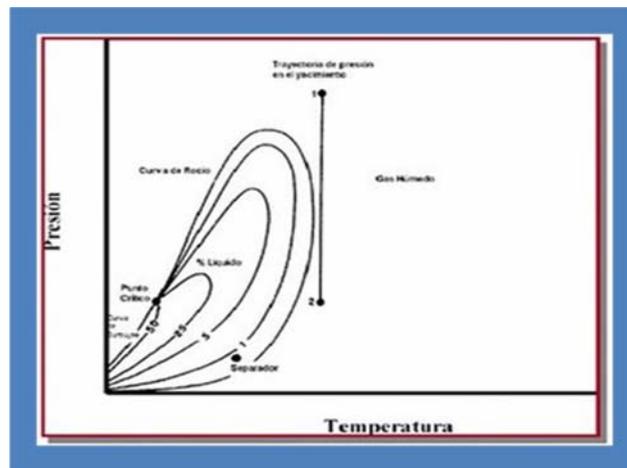
Tienen menor cantidad de componentes pesados.

La cantidad de líquidos condensados en el separador es menor.



**Figura 1. Diagrama de fase de un gas seco.**

Fuente: M. García. “Clasificación de los yacimientos en base a los hidrocarburos que lo contienen”. [3]



**Figura 2. Diagrama de fase de un yacimiento de gas húmedo.**

Fuente: M. García. “Clasificación de los yacimientos en base a los hidrocarburos que lo contienen”. [3]

### 2.6.3 Yacimiento de gas condensado

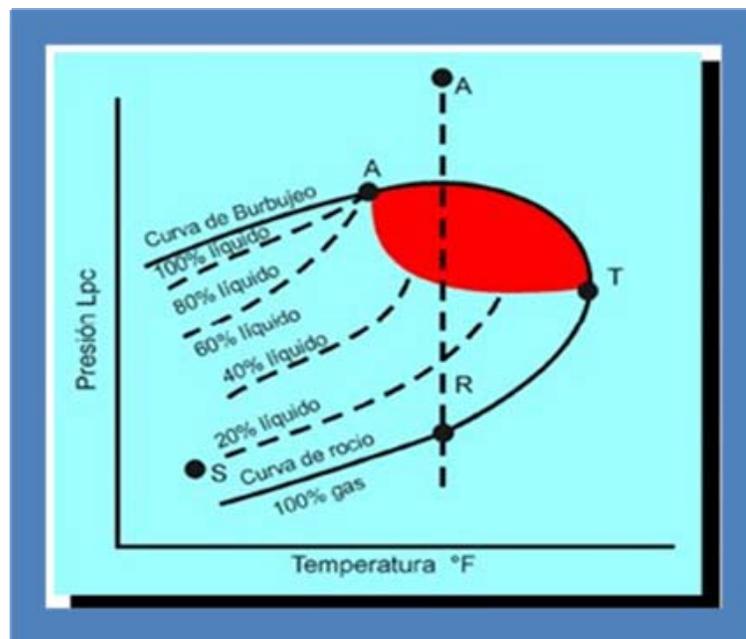
Un yacimiento de gas condensado, se constituye como una mezcla compleja de hidrocarburos, que se caracteriza por presentar un porcentaje de metano mayor de un 60% y contener mayor cantidad de componentes pesados. Dicha mezcla a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, se encuentra en estado gaseoso y en su trayecto a la superficie,

donde logran condensarse sus componentes hidrocarburos más pesados, producto de la variación de sus condiciones iniciales.

En los yacimientos de gas condensado, la temperatura del yacimiento se encuentra entre la temperatura crítica y la temperatura cricondentérmica de la mezcla, figura 3. Los líquidos producidos son incoloros o pálidos, con gravedades generalmente por encima de 45°API y razones gas-petróleo de producción inicial comúnmente comprendido entre 5000-10000 PCN/BN.

#### 2.6.4 Yacimientos de gas condensado subsaturado

Son aquellos yacimientos cuya presión inicial es mayor que la presión de rocío ( $P_i > P_{roc}$ ). La mezcla se encuentra inicialmente en fase gaseosa con deficiencia de líquido en solución. Durante el agotamiento de presión, la composición del gas condensado permanece constante hasta alcanzar la presión de rocío, lo mismo la relación gas condensado en superficie.



**Figura 3. Diagrama de fase de un yacimiento de gas condensado.**

Fuente: Blog de la Comunidad Petrolera. "Clasificación de los yacimientos de gas". [3]

### **2.6.5 Yacimientos de gas condensado saturado**

Son aquellos yacimientos cuya presión inicial es igual a la presión de rocío ( $P_i = P_{roc}$ ). La mezcla se encuentra inicialmente en fase gaseosa en equilibrio con una cantidad infinitesimal de líquido. Tan pronto disminuye la presión del yacimiento ocurre formación de líquido en el mismo, a este líquido se le llama condensado retrógrado.

### **2.6.6 Yacimientos de gas condensado con condensación retrógrada**

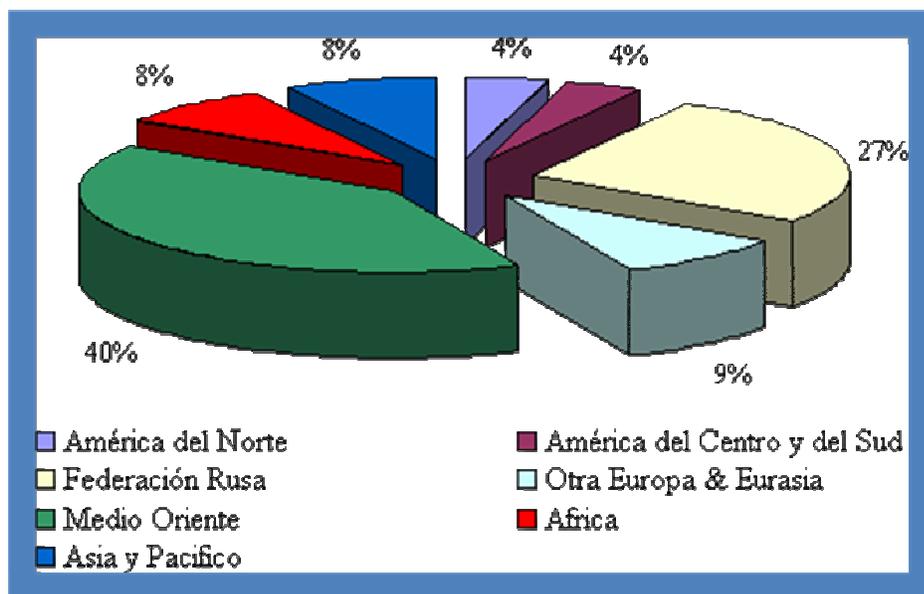
Estos yacimientos se caracterizan por la formación de condensado retrógrado en el yacimiento al caer la presión por debajo de la presión de rocío retrogrado.

### **2.6.7 Yacimientos de gas condensado sin condensación retrógrada**

La presión de estos yacimientos se mantiene igual o superior a la presión de rocío retrógrada, no ocurre condensación retrógrada en el yacimiento.

## **2.7 Las reservas de gas natural**

Las reservas mundiales de gas natural, aunque limitadas, son muy importantes y las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que las nuevas técnicas de explotación, de exploración y de extracción son descubiertas. Las reservas de gas natural son abundantes y ampliamente distribuidas por el mundo. Se estima que una cantidad significativa de gas natural queda aún por descubrir, figura 4.



**Figura 4. Repartición de las Reservas de Gas en el 2004.**

Fuente: Secretariado de la UNCTAD según datos de BP Amoco, Statistical Review of World Energy 2005.

Las reservas probadas son aquellas que podrían ser producidas con la tecnología actual. Las mayores reservas mundiales se encuentran en la antigua Unión soviética, con el 38% del total mundial. Junto con el Medio Oriente, que representa el 35% de las reservas mundiales, suponen aproximadamente las tres cuartas partes de las reservas mundiales de gas natural.

Las reservas mundiales de gas natural se han multiplicado por dos en el transcurso de los últimos veinte años para alcanzar en el 2000, los 150,19 trillones de metros cúbicos.

El ratio mundial de reservas de gas natural respecto a la producción a niveles actuales esta entre 60 y 70 años. Esto representa el tiempo que las reservas existentes durarían si se mantuvieran los actuales niveles de producción.

## 2.8 La producción de gas natural

Los principales países productores eran Estados Unidos y la Federación de Rusia con, respectivamente, el 22,9 % y el 22,5 % de la producción mundial en el año 2000 (figura.5). Otros países como Canadá, Reino Unido, Argelia, Indonesia, Irán, los Países Bajos, Noruega y

Uzbekistán presentan también importantes niveles de producción. Estos 10 países representan el 86% de la producción total de gas natural en el 2000. América del Norte y la antigua Unión soviética representan el 59% de la producción mundial.

La producción mundial total en el año 2000 alcanzó los 2422,3 miles de millones de metros cúbicos, lo que representa un crecimiento del 4,3% con respecto al año anterior. Este crecimiento es sensiblemente superior al crecimiento medio anual durante el período 1990-2000. Aunque la producción haya aumentado en todas las regiones, el crecimiento más rápido fue registrado en el Medio Oriente y en África. Durante los años 90, la producción aumentó en todas las regiones salvo en la antigua Unión soviética.

Se espera un crecimiento de la producción mundial de gas natural como consecuencia de la planificación de proyectos de exploración y de expansión en respuesta a las previsiones de crecimiento de la demanda.

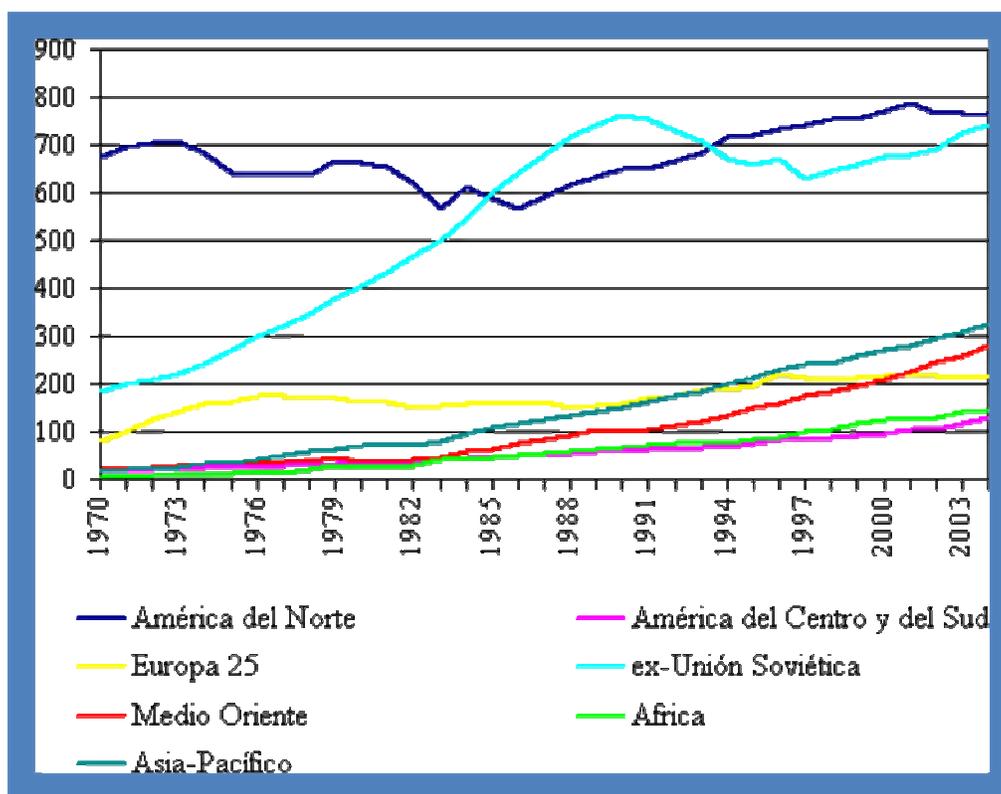


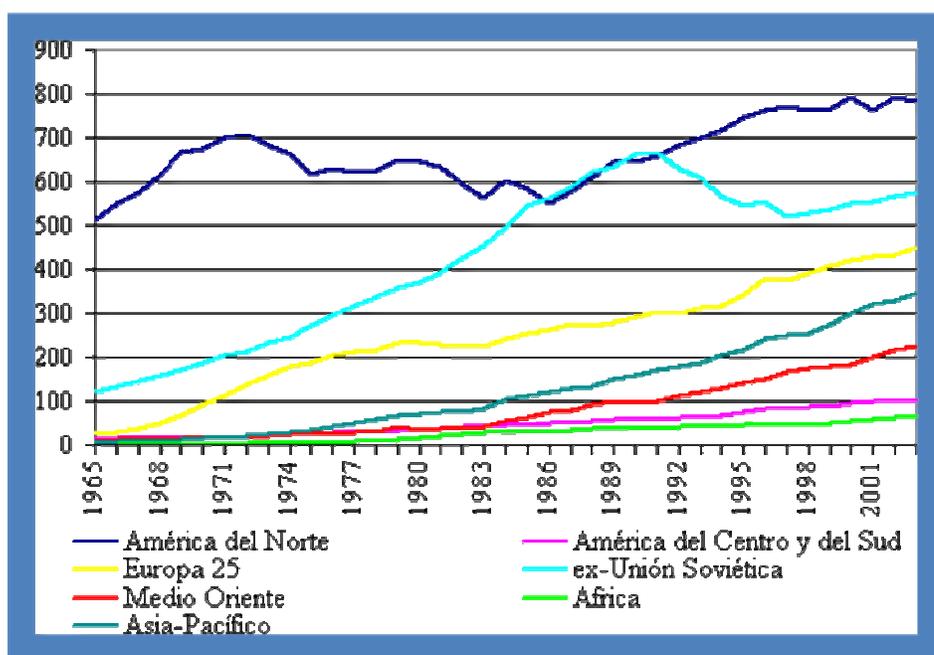
Figura 5. Producción de Gas Natural, período 1970 – 2004.

Fuente: Secretariado de la UNCTAD según los datos de BP Amoco, Statistical Review of World Energy 2005.

## 2.9 El consumo de gas natural

El gas natural representa casi la cuarta parte del consumo energético mundial. Como lo muestra claramente el gráfico siguiente, este consumo ha aumentado fuertemente en el transcurso de los últimos 30 años, figura 6.

Los principales países consumidores de gas natural en el 2000 fueron: Estados Unidos, con 27,2% del consumo total y la Federación de Rusia, con el 15.7%. Entre América del Norte y la antigua Unión Soviética el consumo totalizó el 55% del gas producido. Europa consumió el 19.1% de la producción total. Solamente estas tres zonas consumieron las tres cuartas partes de la producción mundial.



**Figura 6. Consumo de Gas Mundial, período 1965 – 2004.**

Fuente: Secretariado de la UNCTAD según los datos de BP Amoco, Statistical Review of World Energy 2005.

El crecimiento del consumo en el año 2000 alcanzó el 4,8%, siendo el crecimiento mayor en África (12,8%) y en Asia (7,8%). Ese mismo año el consumo mundial total fue de 2404,6 miles de millones de metros cúbicos.

Las principales agencias energéticas mundiales predicen un fuerte aumento de la demanda mundial para los próximos veinte años, crecimiento que debería producirse principalmente en el seno de los países en desarrollo.

## **2.10 El comercio internacional**

Según Cedigaz, solamente el 26,3% de la producción comercializada fue objeto de intercambios internacionales. El comercio por buques de GNL (gas natural licuado) representó el 21% del comercio internacional de gas. El bajo porcentaje de intercambios internacionales se debe principalmente a los altos costos de transporte. Transportar gas natural es complejo y requiere inversiones altas, mientras que la mayoría de las reservas están lejos de los centros de consumo. Igualmente, la construcción y la gestión de los gasoductos crean problemas legales y logísticos.

Los principales países exportadores en el año 2000 por gasoducto fueron la Federación de Rusia, Canadá, Noruega, los Países Bajos, Argelia y el Reino Unido. La primera zona de importación por gasoducto, independientemente de los Estados Unidos que absorbió todas las exportaciones canadienses, fue Europa la mayor parte del comercio internacional de GNL fue realizado por las regiones Asia-Pacífico, siendo los principales países exportadores Indonesia, Malasia y Australia y siendo Japón el principal país importador. Argelia y Qatar son igualmente importantes exportadores de GNL.

### **2.10.1 Mercados regionales**

Como consecuencia del porcentaje reducido de gas natural intercambiado en relación con el gas producido, no existe un verdadero mercado global, sino más bien mercados regionales, que poseen diferentes niveles de organización, de madurez y de estructuras del mercado. Los principales mercados son América del Norte, Europa Occidental y la antigua Unión soviética. Otros mercados regionales, como el latinoamericano y el de los países de la región Asia- Pacífico, adquieren cada vez más importancia. La demanda proveniente de África, del Sudeste Asiático y de China es satisfecha, en su mayor parte, por fuentes internas o regionales. El Medio Oriente es sobre todo una región productora.

### **2.10.2 América del Norte**

El mercado de gas natural en América del Norte está muy integrado y es muy maduro. Es casi autosuficiente. El proceso de liberalización del mercado comenzó en los años 70, en Canadá y en Los Estados Unidos, siendo estos los países en los que el mercado está más abierto a la competencia.

Los Estados Unidos son el primer productor y consumidor de gas natural. Según el estudio del USEA (United States Energy Association) "Hacia una estrategia nacional de la energía", la cantidad de consumidores que utilizan el gas natural en los Estados Unidos ha aumentado desde hace algunos años hasta alcanzar alrededor de 175 millones en el 2001.

El gas natural se produce a partir de 288'000 pozos, es despachado por 125 compañías de explotación de gasoductos, vía una red subterránea de 1,3 millones de millas, a más de 1'200 compañías distribuidoras de gas que proveen a los clientes en más de 50 Estados. La casi totalidad del gas consumido en los Estados Unidos es producido en América del Norte. Existen grandes yacimientos en alrededor la mitad de los 50 Estados, pero 5 de ellos: Texas, Luisiana, Nuevo México y Oklahoma, poseen más de la mitad de las reservas del país.

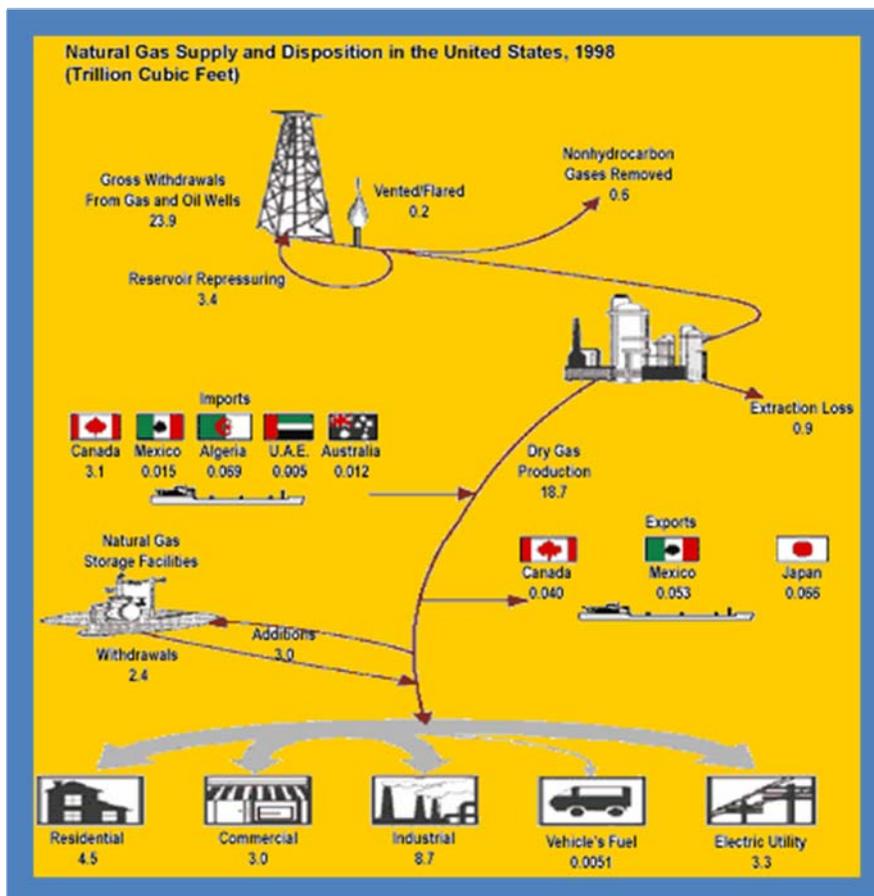
El gráfico que sigue representa un esquema del funcionamiento del mercado de gas natural en los Estados Unidos en 1998, figura 7.

### **2.10.3 Europa occidental**

En Europa Occidental, las reservas de gas natural son limitadas. Representan solo el 5% de los recursos globales. Actualmente, el mercado europeo está marcado por cambios estructurales importantes que son el resultado del proceso de liberalización. Los principales países productores son los Países Bajos, Noruega y el Reino Unido. La industria del gas en Europa consiste principalmente en actividades situadas al final de la cadena de la producción tales como el transporte o la distribución.

Más del 30% del consumo de gas es satisfecho a través de gasoductos, por importaciones provenientes de la antigua Unión soviética y de Argelia y por GNL proveniente de África del Norte. En el futuro se espera un incremento de la dependencia hacia las importaciones, aunque se considera que la oferta está situada a una distancia geográficamente razonable.

La estructura de la oferta de gas natural y del sistema de transporte en Europa es presentada en la figura 8.



**Figura 7. Funcionamiento del Mercado del Gas Natural en E.E.U.U para 1998.**

Fuente: Energy Information Administration.

#### 2.10.4 Antigua unión soviética

La antigua Unión soviética posee la mayor parte de las reservas mundiales probadas de gas natural. La Federación de Rusia es el segundo país productor y el primer exportador. El gas natural es el combustible preponderante en Rusia, donde representa casi la mitad del consumo interior. La Federación de Rusia exporta la totalidad del gas que no es consumido domésticamente. Antes de la disolución de la Unión Soviética, la mayor parte de este gas era exportado hacia Europa del Este. Desde entonces, Rusia continúa aprovisionando a la CEI y

Europa del Este aunque ha diversificado geográficamente sus exportaciones, pues más del 62% del volumen es exportado hacia zonas no tradicionales. Además de Rusia, Turkmenistán es el único exportador significativo. La industria rusa de gas es un monopolio dominado por la sociedad Gazprom, que controla más del 95% de la producción.



**Figura 8. Transporte del Gas Natural en Europa.**

Fuente: Eurogas.

## 2.11 Hidratos de gas

Los hidratos de gas (figura 9), son combinaciones de hidrocarburos gaseosos y agua líquida que forman sólidos, parecidos al hielo, a temperaturas que sobrepasan un poco a la temperatura de congelación del agua. Lo importante de estos sólidos para la industria del gas

es que pueden encontrarse a presiones y temperaturas que generan en los procesos de producción y transporte del gas natural.

Los hidratos de gas pueden estar compuestos por dos o más componentes donde siempre uno de ellos es el agua. Estos hidratos existen ya que el agua tiene la capacidad de formar una estructura por medio de la unión del hidrogeno y estabilizada por las moléculas pequeñas no-polares.

Los hidratos mas 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).



**Figura 9. Hidratos de Gas.**  
Fuente: ICM Divulga. “Mediterraneo”.

### **2.11.1 Formación de hidratos de gas**

Los hidratos de gas 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 hidrocarburo ocupan espacios vacíos dentro del espacio de la red de las moléculas de agua. [4]

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.

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.

### **2.11.2 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.

### **2.11.3 Formación de hidratos de gas por reducción de presión**

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

### **2.11.4 Temperatura de formación de hidratos**

Es la temperatura a la cual una mezcla de vapor gas puede prevalecer en forma de hidratos de los componentes de gas, cuando se enfría a presión total constante, siempre y cuando este presente en el sistema agua en estado líquido.

### **2.11.5 Problemas causados por la formación de hidratos**

La formación de hidrato es indeseada porque los cristales pueden causar taponamiento de las líneas de flujo, válvulas e instrumentación. Esto puede reducir la capacidad de la línea y causar daño físico a las tuberías y el equipo.

Aseguramiento del flujo es un problema significativo para las empresas petroleras que trabajan en aguas profundas y ha despertado preocupaciones que podrán detener o prevenir la comercialización de la producción de gas proveniente de hidratos. El aseguramiento del flujo es uno de los problemas importantes en lo que se trata de yacimientos convencionales profundos de gas y la industria está gastando millones de dólares al día para prohibir la formación de hidrato en tuberías y mitigar o eliminar el hidrato indeseado una vez formado. Obstrucciones o bloqueos que aparecen en las tuberías (figura 10), se mueven algunas veces. Si las obstrucciones son estáticas o móviles, el taponamiento causará que la presión aumente o que el bombeo sea más difícil en un lado de la línea y la presión disminuya en el otro lado de la línea. Depresión del flujo es actualmente la mejor manera para detectar la formación de hidrato aunque otros métodos, sobre todo acústicos, están en desarrollo para uso limitado. La evitación y la gestión de riesgos son técnicas para controlar la formación de hidrato.

### **2.11.6 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.



**Figura 10. Obstrucción en gasoductos causada por hidratos.**

Fuente: [http://www.mdswater.com/GasHy\\_6\\_pipelines\\_sp.htm](http://www.mdswater.com/GasHy_6_pipelines_sp.htm).

## **2.12 Hidratos de gas, el oro negro del siglo XXI**

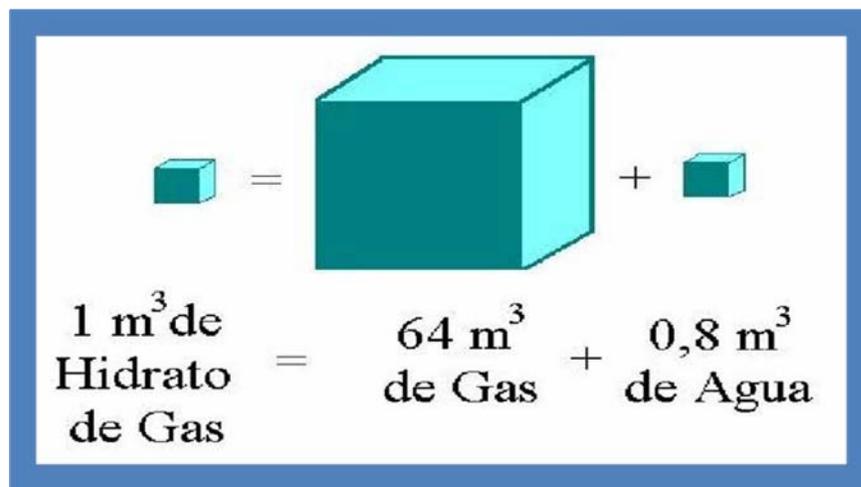
Sobre la civilización industrial planea una amenaza de dimensiones impredecibles. Especialistas de todo el mundo, señalan que la era del petróleo toca a su fin. Para los más pesimistas, bastará un par de décadas para que el mundo se detenga, literalmente, por falta de gasolina. Para los más optimistas, cada vez menos, nuevos hallazgos, junto al aprovechamiento más eficaz de los yacimientos, podrían alargar su vida hasta los albores del siglo XXII [5]. Pero las reservas acabarán por agotarse y sólo el hallazgo de nuevos combustibles o nuevos modelos energéticos preservará un mundo energéticamente rico. Los hidratos de gas, todavía pobremente conocidos por la comunidad científica, podrían ser la mejor y más duradera alternativa.

### **¿Por qué los hidratos de gas?**

Simplemente porque constituyen la mayor reserva de metano que existe en el planeta. Y los hay en una cantidad tal que doblan literalmente las reservas conocidas de petróleo, carbón y gas natural juntos. Solo que, hoy por hoy, su acceso es extraordinariamente complicado y nadie ha diseñado un método suficientemente eficaz para obtener de ellos la energía deseada.

Los hidratos de gas, describe Mariano Marzo, catedrático del departamento de Geología Dinámica y Geofísica de la Universidad de Barcelona, vienen a ser algo así como una mezcla de gases "atrapados en un ataúd de hielo" de entre los cuales el metano es el que se presenta en una mayor proporción.

Estos gases se forman generalmente tras la descomposición bacteriana de materia orgánica de los sedimentos marinos (en este caso su origen es biogénico), o bien por descomposición térmica de hidrocarburos en profundidad (origen termogénico). En condiciones de temperatura y presión adecuadas, el agua que inunda los poros de los sedimentos se congela y atrapa literalmente al metano, de forma que éste se asocia con el agua helada generando un compuesto altamente concentrado. Un metro cúbico de hidrato de metano contiene cerca de 64 metros cúbicos de gas metano por tan solo 0,8 metros cúbicos de agua, figura 11.



**Figura 11. Descomposición de  $1\text{m}^3$  de Hidrato de Gas.**

Fuente:

[http://www.armada.cl/p4\\_armada/site/artic/20041022/pags/20041022112719.html](http://www.armada.cl/p4_armada/site/artic/20041022/pags/20041022112719.html).

### **2.13.1 Conversión a los hidratos**

Ya sea que los hidratos formados naturalmente se conviertan o no en la próxima fuente de combustible en el mundo es posible encontrar otros usos para el conocimiento adquirido a cerca de la formación de hidratos. Los investigadores de la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU, por sus siglas en inglés) en Trondheim están analizando la posibilidad de

almacenar y transportar gas natural en su estado de hidrato a presión atmosférica. Experimentos realizados en la NTNU demostraron que una vez que se forma el hidrato de gas a presión atmosférica, no se disociará si se lo mantienen en o por debajo de los  $-15^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}\text{F}$ )

### **2.13.2 Aplicaciones potenciales**

Aplicaciones potenciales de esta tecnología abundan. Entre ellas, se pueden mencionar:

El gas producido en los campos petroleros podría convertirse en hidrato de gas sólido y transportarse en tanques de transporte o mezclarse con petróleo crudo refrigerado y transportarse como pasta aguada en tanques de transporte o través de tuberías.

El hidrato congelado, así como el gas natural líquido, (LNG, por sus siglas en inglés), puede transportarse a través de grandes distancias cuando no se disponen de ductos.

Cuando sea necesario el almacenamiento de gas, el gas natural puede convertirse en hidratos y almacenarse refrigerados a presión atmosférica.

El nitrógeno, el dióxido de carbono y el sulfuro e hidrógeno pueden separarse del metano mediante la formación de hidratos.

Las sales y los materiales biológicos pueden separarse del agua mediante el proceso de formación de hidratos.

El dióxido de carbono puede eliminarse de la atmósfera y almacenarse en forma de hidrato sólido para ser transportado y eliminado en aguas profundas.

Hidratos de gas tienen varias características que los hacen atractivos para propósitos industriales. Ejemplos incluyen el agua dulce de la desalación del agua de mar, descontaminación, y purificación del gas. En segundo lugar, forman sólidos fácilmente que pueden ser utilizados para almacenar gases industriales. Esto es significativo para el almacenaje de energía, donde buques más seguros llenos de hidrato de gas pueden competir con los buques de gas natural líquido o LNG; almacenaje químico, donde cloro puede ser transportado en estado sólido en vez de líquido; y almacenamiento de dióxido de carbono del sub-lecho marino. En tercer lugar, hidratos se forman y se disocian reversiblemente, intercambiando una gran cantidad de calor al mismo tiempo. Esto es una característica ideal para refrigerantes.

### **2.13.3 Los gases hidratados en los fondos marinos: una revolución científica, económica y medio-ambiental**

El descubrimiento del "*Hielo Inflamable*" o "*Hidratos de Gas*", que aparece en la mayoría de fondos oceánicos del mundo, ha suscitado un interés repentino tanto en la comunidad científica, como en los organismos estatales dedicados a la investigación de recursos naturales, así como en empresas de exploración de hidrocarburos. Este interés viene provocado por un parte, porque las primeras evaluaciones científicas, estiman que el volumen de gas contenido en los reservorios de hidratos puede exceder con mucho el de las *reservas mundiales de gas* conocidas actualmente. Por otra, la comunidad científica sospecha que repentinas y masivas fusiones de este "gas helado" provocadas por deslizamientos submarinos, terremotos, etc., puedan iniciar la emisión de grandes volúmenes de metano a la atmósfera, *acelerando el efecto invernadero*, y a su vez el *calentamiento global de la Tierra*. Uno de los hechos más alarmantes ligado al descubrimiento de estas reservas en los fondos oceánicos, es que el gas metano contenido en los "hidratos submarinos" es aproximadamente 3,000 veces el volumen de metano contenido en la atmósfera. [6]

### **2.13.4 Un "congelador" en los fondos marinos**

Aunque parezca increíble, solo ha sido en los últimos años, cuando los gases hidratados están siendo considerados como una de las *fuentes más importantes de recursos energéticos mundiales*, muy por encima de las reservas convencionales conocidas actualmente. Esto es, como si tuviéramos un congelador repleto de gases sin descongelar.

Las reservas que se estiman de carbono asociado a los hidratos son de  $10^4$  giga tones, lo que significa el doble de carbono que hay en todos los combustibles fósiles que se conocen. Muestra de la creciente importancia de estos hidratos como fuente energética es el informe publicado por el Departamento de Energía de Estados Unidos, en agosto de 1998, mostrando las estrategias a seguir para los próximos años (hasta el 2015) en cuanto a prospección y potencial de estos sólidos. La estimación de las reservas mundiales de gas contenido en hidratos está todavía por investigar. Como ejemplo, están las estimaciones del Servicio Geológico de Estados Unidos que varían desde 100,000 trillones de pies cúbicos (Trillions Cubic Feet, TCF) a las más optimistas de 270,000,000 TCF. Las previsiones más pesimistas estiman que pueden ser el doble de las reservas conocidas actualmente.

### **2.13.5 El gas hidratado: "culpable o víctima" de calentamiento global de la tierra**

El metano contenido en el aire es 10 veces más efectivo que el dióxido de carbono para absorber la energía calorífica solar, y así provocar un mayor calentamiento de la temperatura del aire. Teniendo en cuenta que el metano contenido en los fondos oceánicos en forma de "hidratos" es aproximadamente 3,000 veces el contenido en la atmósfera, la capacidad de los hidratos submarinos como potencial agente provocadora del "efecto invernadero" es enorme. Un gran deslizamiento submarino puede provocar la salida de cerca de 5 gigas toneladas de metano desde los fondos submarinos hasta la atmósfera, según estimaciones realizadas en el deslizamiento de Storegga, en Noruega. Una decena de estos deslizamientos submarinos en varias zonas del planeta, pueden provocar el mismo efecto o aun mayor que el provocado por la emisión de CO<sub>2</sub> durante todo el siglo XX.

En el *continente antártico*, dado que la temperatura de las aguas favorecen la estabilidad de los hidratos, expediciones geofísicas españolas, americanas e italianas ya han descubierto importantes acumulaciones de hidratos submarinos, entre ellas en la Península Antártica y en las islas Shetland del Sur, donde están situadas las bases científicas españolas. La desestabilización de los hidratos en estas áreas entre Tierra del Fuego y el continente antártico, puede ser un factor añadido para el calentamiento global, ya que coinciden el agujero de ozono estable y una de las mayores zonas potenciales de fusión de casquetes polares del planeta como es el Mar de Weddell.

Uno de los retos científicos actuales es conocer si realmente la emisión de gas a la atmósfera por fusión de los hidratos submarinos, puede ser una de las *causas mayores del calentamiento global de la Tierra*. Y si por el contrario, los hidratos submarinos son una víctima del aumento progresivo de temperatura de los océanos como consecuencia de la emisión de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera.

### **2.13.6 Tsunamis provocados por grandes deslizamientos submarinos**

La relación causa-efecto entre los grandes deslizamientos submarinos a nivel mundial y los gases hidratados, es otro de los retos científicos abiertos con el descubrimiento de los gases hidratados. Se ha comprobado que las zonas de inicio de la mayoría de los grandes deslizamientos submarinos coinciden donde la zona de estabilidad de los hidratos (ZEH)

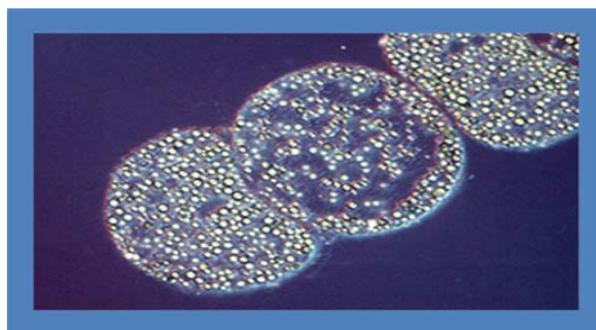
intersecciones el fondo marino. Estos provocan deslizamientos de dimensiones mayores que los generados en tierra, como ejemplo el deslizamiento de Cabo Fear con un escarpe de 50km de anchura; el deslizamiento de Storegga, en el Atlántico Norte, con un escarpe de 250 km, que recorre 800 km afectando un espesor de 450 m. En el Golfo de Cádiz, se han descrito deslizamientos de 200-300 km que afectan a  $50 \times 10^3$  kilómetros, del tamaño de media Andalucía.

La desestabilización de los fondos marinos causados por la fusión de los gases hidratados pueden ser también responsable de los grandes "Tsunamis" que se generan en los océanos y que llegan a tener efectos devastadoras en las costas, como el que sucedió en el Golfo de Cádiz en 1755 y que arrasó ciudades como Lisboa y Cádiz. La zona de estabilidad de hidratos (ZEH) puede actuar como zona de "patinaje" entre los sedimentos superiores "helados" y los inferiores con sedimentos blandos y con gas en estado libre. Esto es como si nos encontráramos una placa de hielo inestable sobre una rampa de barro. Si agitamos o calentamos un poco la barra de hielo, esta se deslizará inmediatamente. Este mecanismo provoca que grandes masas de sedimento se desplacen bruscamente hacia el fondo oceánico, generando importantes ondas oceánicas conocidas como "Tsunamis", y relacionadas a su vez con sacudidas sísmicas. [6]

### **2.13.7 Pueden crecer vida submarina profunda gracias a los gases hidratados**

La vida submarina en zonas de emisión de metano se consideraba, en las últimas décadas, como inexistente debido a las condiciones químicas ambientales. Sin embargo, recientemente, exploraciones científicas con submarinos autónomos que alcanzan profundidades de 1000 metros, han observado la presencia de numerosos organismos como mejillones, estrellas de mar, gusanos tubícolas alargados y el descubrimiento del denominado "gusano de hielo".

Estos organismos viven en este medio hostil gracias a su simbiosis con *bacterias* "quimiosintéticas", figura 12.



**Figura 12. Bacterias quimiosintéticas.**

Fuente: C. "El Gas Helado Inflamable". (2007). [6]

Estos son grupos de bacterias que se adaptan a vivir en medios ricos en metano y en otros componentes químicos, adoptando la "quimiosimbiosis", esto es la transformación energética a través de sulfuros o carbono del metano, como principal fuente de derivación de energía y nutrición. Estas bacterias, que son los productores primarios de la cadena alimenticia, son los encargados de "manufacturar" químicamente el alimento, viviendo a cientos en el interior de los mejillones y gusanos tubícolas, que a su vez sirven de comida a cangrejos, estrellas de mar, etc. Esta simbiosis permite el crecimiento de grandes colonias denominadas "quimiosintéticas", con condiciones químicas extremas, a grandes profundidades y con muy baja luminosidad. La emisiones de gas metano y sulfhídrico, al contrario de perjudicar, son el sustento alimenticio de estas grandes colonias de vida submarina.

En el Golfo de México, se ha encontrado grandes colonias de mejillones por debajo de los 500 metros de profundidad, con un tamaño mucho mayor que los que encontramos en las zonas costeras, y que forman especies de mejillonerías redondeadas alrededor de puntos de escape de gases, y cerca de salmueras sobresaturadas en gas metano. Así mismo, uno de los organismos denominado "gusano de hielo" se ha descubierto recientemente, similar a una pulga de agua, y viviendo en simbiosis con bacterias quimiosintéticas.

En la Antártida, la existencia de vida en los grandes lagos descubiertos por debajo de los casquetes polares, como el Lago Vostok, puede estar, así mismo, favorecida por la presencia de gases hidratados, y por el desarrollo de organismos quimiosintéticos en condiciones extremas de baja temperatura y falta de luminosidad.

La oxidación del metano que asciende a la superficie, es otro de los procesos que facilita las condiciones de vida en zonas profundas, provocando la formación de carbonato, sulfuros y sulfatos sobre el fondo del mar y creando costras duras sobre el fondo blando. Estas son aprovechadas como "fondeaderos", por los organismos quimiosintéticos, que a su vez pueden

crecer verticalmente formando colonias de arrecifes. En Porcupine, al sur de Irlanda, se han identificado una serie de arrecifes que viven en profundidades entre 750 a 1000 metros, asociados a emisiones de gas metano, a través de fisuras en el talud continental. El estudio de los *arrecifes de colonias quimiosintéticas* relacionados con emisiones de gas y disociación de hidratos metano, son uno de los grandes retos en la exploración submarina para la nueva década, no solo por la posibilidad de la existencia de nuevos recursos biológicos, sino que también son claros indicios de existencia de grandes volúmenes de metano en el subsuelo marino.

Desde el punto de vista medio ambiental, el descubrimiento *de vida en condiciones químicas extremas* por la presencia de grandes cantidades de gas, ha cambiado la idea de que las zonas con emisiones submarinas de hidrocarburos son zonas abióticas "desérticas" sin presencia alguna de fauna marina. Esto puede ser un valor decisivo en la desmantelación de plataformas petrolíferas, si se llegan a "regenerar" con estos organismos quimiosintéticos.

## **2.14 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.

### **2.14.1 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, figura 13.

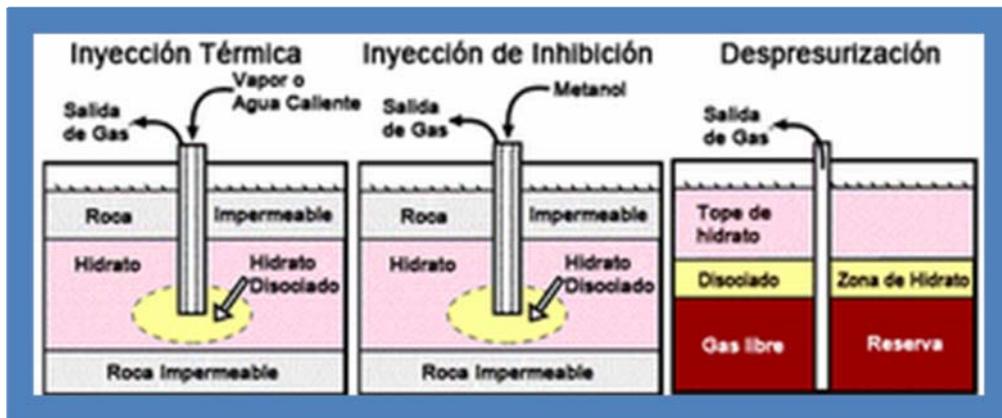
### **2.14.2 Inyección de Inhibición**

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, figura 13.

### 2.14.3 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.



**Figura 13. Métodos de extracción de hidratos.**

Fuente: Edixon. "Hidratos de Gas". (2008).

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 promisoría 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, figura 13.

## 2.15 Inhibición de hidratos

La forma ideal de prevenir la formación de hidratos es mantener las tuberías y los equipos libres de agua líquida.

Si se decide operar una tubería de gas con la presencia de agua libre y a una temperatura por debajo de la temperatura de formación de hidrato, es necesario implementar un mecanismo de inhibición de hidratos en el sistema.

Muchos materiales se pueden adicionar al agua para disminuir tanto la temperatura de congelamiento como la temperatura de formación de hidratos.

Un alcohol (metanol) o un glicol (DEG, EG) se inyecta como un inhibidor.

Todos ellos se pueden recuperar y recircular, aunque recuperar el metanol muchas veces no es rentable.

El metanol se puede utilizar de forma efectiva a cualquier temperatura.

El DEG no se recomienda a temperaturas por debajo de -10 °C debido a su viscosidad y dificultad de separación al estar presentes hidrocarburos líquidos.

Por encima de los -10 °C se prefiere el uso del DEG puesto que origina menores pérdidas por vaporización que el EG y el metanol.

El flujo de inyección total es el requerido para proveer la concentración de inhibidor necesaria en el agua líquida más el inhibidor que pueda pasar a la fase de vapor.

### 2.15.1 Pérdida de inhibidor a la fase de hidrocarburos

Se pierde debido a su solubilidad en el hidrocarburo en fase líquida o vapor, tabla 3

**TABLA. 3 PÉRDIDAS DE GLICOL.**

Fuente: A. De Turrís. "Fundamentos Del Gas Natural". (2005) [7].

	Pérdidas de Glicol	
Vapor	3.5 l/MMm <sup>3</sup> E	0.23 lbm/MMPCE
Líquida	Despreciable	Despreciable

Para los sistemas con glicol estas pérdidas son pequeñas.

Las pérdidas de metanol son mayores, sobre todo en la fase gaseosa.

La solubilidad del metanol en la fase del hidrocarburo líquido es baja, sin embargo, en sistemas que contienen cantidades sustanciales de hidrocarburos líquidos las pérdidas totales en la fase líquida pueden ser significativas.

A través de figuras se puede estimar las pérdidas por vaporización y solubilidad en la fase líquida.

Las principales pérdidas de glicol no ocurren por vaporización sino durante la regeneración, por fugas, contaminación con sales y pérdidas en la separación del hidrocarburo de la fase acuosa del glicol.

Las pérdidas por regeneración deben ser pequeñas en una unidad bien diseñada a menos que la contaminación con sales tiendan a obstruir la columna de regeneración.

Las sales son un problema debido a que el agua se destila y la sal queda. Las sales se pueden remover del glicol en un recuperador de destilación al vacío o por drenaje y enjuague del sistema y reemplazando el glicol contaminado con glicol nuevo.

### **2.15.2 Regeneración del inhibidor – glicol**

Una parte integral de un sistema de inhibición es la regeneración del inhibidor.

El glicol casi siempre se regenera debido a sus altos costos.

El glicol se regenera a presión atmosférica a una concentración típica de EG pobre de 80 % y a una temperatura de regeneración de 121-127 °C.

La temperatura de regeneración máxima es de 164 °C debido a la descomposición térmica del glicol.

La volatilidad relativa del agua al EG es 30, por lo que la regeneración requiere sólo unas pocas etapas teóricas.

El calor del rehervidor proviene de aceite caliente, combustión lado tubos, vapor o serpentines eléctricos.

Las sales se acumulan en el glicol. Cuando se satura, precipitan en el empaque de la columna, sobre las superficies de transferencia de calor y en los filtros.

### **2.15.3 Regeneración del inhibidor – metanol**

El metanol puede o no ser regenerado dependiendo del flujo de inyección, si es continuo o intermitente, y por las regulaciones locales de descargas ambientales.

La regeneración del metanol por fraccionamiento, es más difícil. la volatilidad relativa del metanol y agua a la presión atmosférica es cerca de 2.5.

El metanol se regenera a muy altas concentraciones alrededor del 99 %.

La concentración de metanol en el agua (en el producto de fondo) son bastante bajas para evitar las pérdidas de metanol y conseguir los estándares ambientales locales.

La columna de destilación es bastante alta, entre 20-30 m.

La torre opera cerca de la presión atmosférica y la temperatura del rehervidor esta entre 100-105 °C.

### **2.15.4 Cristalización del glicol**

Los glicoles no se solidifican pero si forman una solución espesa que no fluye adecuadamente.

La cantidad total de agua a ser inhibida es la del sistema mas las inyectada con el glicol.

Con EG y DEG el rehervidor no debe operar por encima de los 150-160 °C para minimizar la descomposición térmica.

La figura muestra el punto de congelamiento para los 3 glicoles más comunes. (Ver fig. 19)

Las curvas alcanzan un mínimo.

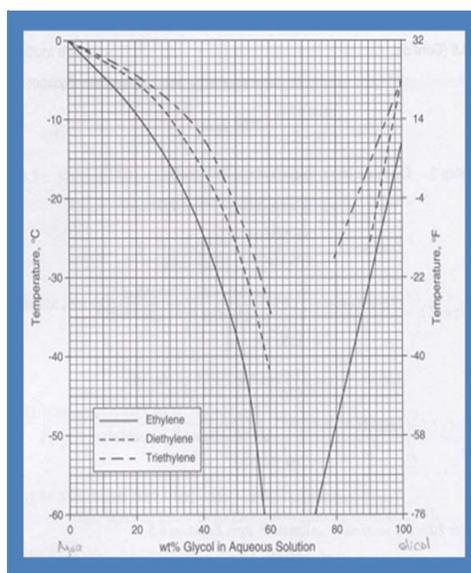
Para una temperatura dada la concentración de glicol se debe mantener entre las líneas.

Un valor de 60-70 % es seguro para cualquier temperatura.

## **2.16 Simulación de procesos**

La simulación de procesos ha constituido una herramienta básica y de gran aplicación en la ingeniería. Mediante ecuaciones de estado, modelos matemáticos y ecuaciones de diseño para cada operación, se predicen las propiedades y el comportamiento de las corrientes involucradas en un proceso determinado. [8]

También, con el uso de simuladores es posible analizar y/o optimizar la secuencia operacional de los elementos que componen el proceso (diagramas de flujo), localizar restricciones (cuellos de botella) y predecir el comportamiento de plantas existentes que pueden ser sometidas a diversas condiciones de operación, fin de predecir la respuesta del proceso a estas modificaciones, proporcionando suficiente información para planificar una mejor operación.



**Figura 14. Punto de Congelamiento para los Glicoles más Comunes.**  
 Fuente: Ing. A. Turrís. “Fundamentos de Gas Natural”, (2005).

### 2.16.1 Partes especiales de un simulador de procesos

Las partes de un simulador de procesos son sus modelos matemáticos, conjunto de ecuaciones que relacionan entre sí las variables de proceso, tales como: presión, temperatura, composición, flujo, carga térmica, etc. Los modelos matemáticos fundamentales de un simulador de procesos son las ecuaciones de estado, entre las más usadas en la industria del gas natural se encuentran: Soave – Redlich – Kwong (SRK), Peng – Robinson (PR) y Benedict – Webb – Rukin – Starling (BWRS). Otros datos fisicoquímicos importantes utilizados en estos paquetes son las correlaciones sobre solubilidades de impurezas del gas con los agentes absorbentes.

### 2.16.1.1 Selección del sistema termodinámico

En la tabla anexa se muestra una guía para la selección del método termodinámico para sistemas de hidrocarburos. Según las características del gas de entrada a la planta y debido a la ausencia de hidrógeno en la corriente de alimentación y presencia de C<sub>5</sub> y más pesados, las ecuaciones que se pueden emplear son: Peng – Robinson (PR), Soave Redlich Kwong (SRK), Benedict Webb Rubein Starding Twu (BRWST) y Lee Kesler <plocker (LKP).

En la tabla 4 se muestra un rango de operación de las ecuaciones y se observa que PR y SRK, presentan el mismo rango de operación.

**TABLA 4 RANGO DE OPERACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS.**

Fuente: Monografía de grado. Evaluación de la corrosión en una planta de endulzamiento de gas natural.

Método	Rango de Temperatura (°F)	Rango de Presión (psia)
PR/SRK	-460 a 1200	0 a 5000
LPK	-460 a 600	0 a 2000
GS	0 a 800	0 a 3000
BWRST	-460 a 200	0 a 2000
BK10	100 a 200	0 a 100

### 2.16.2 Aplicaciones generales de los simuladores de procesos

Entre las múltiples aplicaciones que tienen los simuladores de proceso [9], las más relevantes son:

#### 2.16.2.1 Diseño de procesos

La simulación de procesos puede utilizarse para el diseño de nuevos procesos, establecer las condiciones de operación en la cual trabajará un determinado equipo para la identificación

del mejor diagrama de flujo de proceso, para estudiar el efecto de nuevas alimentaciones al proceso, etc.

#### **2.16.2.2 Readaptación (Revamping)**

La simulación de procesos ayuda a examinar el comportamiento de equipos existentes que estarían sometidos a condiciones de operación distintas, a las cuales fueron diseñados.

También, permite encontrar usos nuevos para los equipos a modificar y evaluar opciones para la optimización de n proceso existente.

#### **2.16.2.3 Operación**

La simulación de procesos permite predecir el comportamiento de plantas en operaciones, cuando se produce cambios en variable del proceso, como por ejemplo: nuevas alimentaciones, cambios en especificaciones en los productos y/o en las condiciones de operación. Permite optimizar la utilización de la energía y detectar restricciones en el proceso (cuellos de botella) que puedan afectar su eficiencia.

### **2.17 Metodología par la simulación de procesos**

Existen ciertas consideraciones que se deben de seguir para simular procesos, a continuación se explicará de manera general:

#### **2.17.1 Recopilación de datos**

Se debe recopilar toda la información necesaria sobre el proceso, como características de las corrientes de alimentación y productos; y de los equipos de la planta que se desea simular. Algunas veces se hace necesario planificar un muestreo de las corrientes de proceso y recopilar los registros diarios de los datos operacionales. Esto se hace con el objeto de obtener resultados que se ajusten lo mejor posible a lo que realmente sucede en la planta.

#### **2.17.2 Diagrama de flujo de proceso**

Se debe preparar y obtener el diagrama de flujo del proceso a simular, el cual debe contener todos los datos y corrientes que lo integran, así como la numeración de estas para reflejar la interrelación entre los equipos mayores del proceso. En caso de una evaluación, se

debe cotejar este diagrama de flujo con la configuración actual de la planta y hacer los ajustes necesarios para que la simulación se represente exactamente el estado actual de la misma.

### **2.17.3 Estrategia de Simulación**

Se definen los métodos para el cálculo de las propiedades termodinámicas y físicas. También se establece la secuencia a seguir por la simulación, con el fin de hacerla lo más sencilla posible y de resolver en forma adecuada los reciclos de la materia y la energía.

### **2.17.4 Análisis de los resultados**

Se analizan los resultados generados por la simulación, a fin de verificar su confiabilidad y de cotejar el esquema de simulación que se ha elegido para representar el proceso de la planta. A nivel de procesos existen varios simuladores en el mercado, tales como HYSYM, PRO II. PROVISION, I – HYSYS, entre otros.

### **2.17.5 Paquetes de software actuales**

Algunos de los paquetes actuales de software para se muestran a continuación:



**Figura 15. Logo del paquete de software Chemcad.**

Fuente: A. Aristizábal. “Introducción a las Prácticas de Diseño de Procesos”.

CHEMCAD creado en 1984. Paquete de módulos que abarca:

Cálculo y diseño de intercambiadores de calor

Simulación de destilaciones dinámicas

Simulación de reactores por lotes

Simulación de destilaciones por lotes

Simulación de redes de tuberías



**Figura 16 Logo del paquete de software SuperPro Desinger.**  
Fuente: A. Aristizábal. “Introducción a las Prácticas de Diseño de Procesos”.

SuperPro-Designer, provee:

Simulación del proceso

Evaluación económica

Análisis avanzado del rendimiento específico

Programación del proceso

Valoración del impacto ambiental (incluyendo cálculos rigurosos de la emisión de VOC).

Adquirido por Aspentech en 2004. Software especializado para la industria petroquímica.

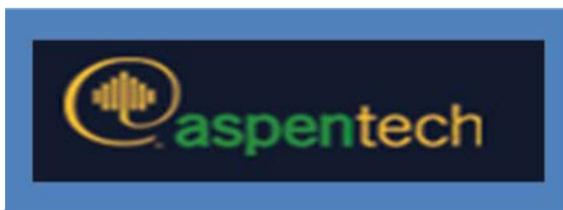
Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos - Advanced System for Process Engineering (ASPEN)

Desarrollado en los años 1970s por investigadores del MIT

Comercializado desde 1980 por una compañía denominada AspenTech.

AspenPlus tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos.

Tiene muchos datos de propiedades a varias temperaturas y presiones



**Figura 17. Logo del paquete de software AspenTech.**

Fuente: A. Aristizábal. "Introducción a las Prácticas de Diseño de Procesos".

Las principales ventajas de HYSYS son:

Su facilidad de uso (interfaz amigable)

Base de datos extensa (superada solo por la de AspenPlus)

Utiliza datos experimentales para sus correlaciones. La mayoría de los datos son experimentales, aunque algunos son estimados (la mayoría de simuladores usa modelos predictivos como UNIFAC)

Las principales desventajas de HYSYS son:

Pocas o nulas aplicaciones de sólidos

Software de optimización limitado (el optimizer no es muy potente)



**Figura 18. Logo del paquete de software Hysys 3.2.**

Fuente: A. Aristizábal. "Introducción a las Prácticas de Diseño de Procesos".

## 2.18 Software de simulación HYSYS 3.2

HYSYS, figura 19, es uno de los simuladores más completos que existe en el mercado. Con este software se pueden crear rigurosos modelos en estado estable o estado dinámico para el diseño de una planta (a partir de un diseño conceptual), monitorear el rendimiento, solución de problemas y mejorar las operaciones.

Este simulador fue diseñado por AEA Technology Engineering Software Products, que es un distribuidor de software de ingeniería y soluciones al sector de la Industria Química, cuyo representante es Hyprotech.

Este software se encarga de predecir el comportamiento de los diferentes equipos y propiedades de las corrientes luego de establecerse el estado estable en el sistema (en el caso de estado estable o estacionario).

Este programa soporta dos interfases básicas; la primer se caracteriza por la definición de las instrucciones a la computadora por medio de un lenguaje de programación específico. La otra interfase, es completamente gráfica, en el cual la definición del proceso se realiza por medio de diversos menús.



**Figura 19. Software de Simulación HYSYS 3.2.**  
Fuente: Programa de Simulación Hysys 3.2.



## CAPITULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Estudio del comportamiento de los principales hidratos presentes en el gas

##### 3.1.1 Hidratos en sistemas de gas natural

La estructura Clathratica, en general, incluye moléculas como el metano o el dióxido de carbono en contacto con agua a temperatura ambiente (por lo general inferior a 300 K) y presiones moderadas (generalmente más de 0,6 MPa). En una escala molecular, de un solo huésped, moléculas pequeñas son encapsuladas por el agua en hidrógeno y en régimen de servidumbre en estas cavidades. Los diferentes tamaños de las redes de agua, que se combinan, forman los tres cristales de la unidad que se muestra en la figura 20. Su formación en el gas y / o en sistemas LGN (gas natural licuado) puede causar la restricción o interrupción de flujo en tuberías, equipos, e instrumentos.

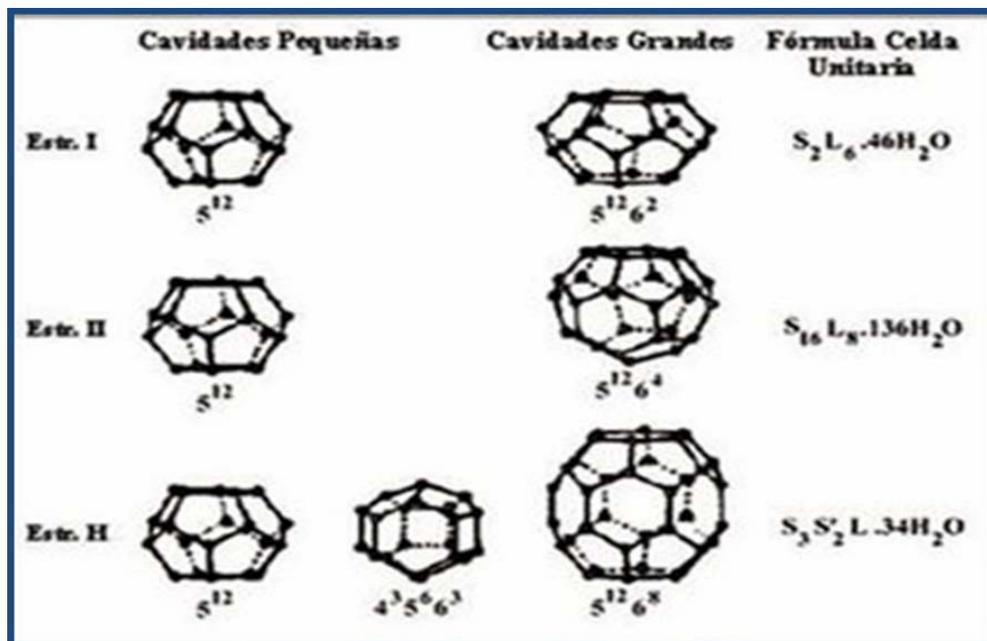


Figura 20. Estructura de los hidratos.  
Fuente: J. Jarohueh. "Hidratos de Gas". (2009).

La velocidad con la que se forman estas estructuras está dada por las condiciones de equilibrio de temperatura, presión y composición, así como por el tamaño y el volumen de la partícula [10], que se dan entre la interfase del agua líquida y los sólidos cristalinos.

Hay tres reconocidas estructuras cristalinas de tales hidratos. En tanto, las moléculas de agua construyen el entramado y los hidrocarburos, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno ocupan la cavidad. Pequeñas moléculas (metano, etano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno) estabiliza un organismo centrado en la estructura I. 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. En la figura 21, se muestra la cavidad más pequeña de la estructura I, es una estructura cúbica de cuerpo-centrado formado por un dodecaedro pentagonal, es decir, un sólido de 12 caras pentagonales.



**Figura 21. Cavidad pequeña de la estructura I formada por 12 pentágonos.**

Fuente: J. Jarohueh. "Hidratos de Gas". (2009).

Una estructura cúbica llamada moléculas más grandes (pentano, isobutano, normal butano) forman un entramado de diamantes llamado Estructura II, 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, como se puede ver en la Figura 22. Si sólo las cavidades grandes están ocupadas lo cual es típico, entonces la composición teórica es  $8X \cdot 136H_2O$ . La Figura 22, muestra la cavidad más grande de la estructura II, es un enrejado de diamante dentro de un armazón cúbico, formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos.

La normal parafina contiene moléculas más grandes que el normal butano, no forman estructura I y II, ya que los hidratos son demasiado grandes para estabilizarla. Sin embargo, algunas iso parafinas y ciclo alcanos más grandes que el pentano se sabe que forman la estructura H. Constan de 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $S3S'2L.34H_2O$ , donde 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. La figura 23, muestra la cavidad más grande de la estructura H que se ha encontrado recientemente, formada por 12 pentágonos y 8 hexágonos.

Desde un punto de vista práctico, el tipo de estructura no afectará el aspecto, propiedades, o problemas causados por el hidrato. Sin embargo, tiene un efecto significativo sobre la presión y temperatura a la que se forman los hidratos. Hidratos de estructura II son más estables que la estructura I. Esta es la razón por la que gases que contengan propano e isobutano formarán temperaturas de hidratos más altas, similares a las mezclas de gases que no contienen estos componentes. El efecto del propano y la formación de las condiciones del hidrato de isobutano se pueden ver en la fig. 24.



**Figura 22 Cavity Grande de la Estructura II Formada por 12 Pentágonos y 4 Hexágonos.**  
Fuente: J. Jarohueh. "Hidratos de Gas". (2009).



**Figura 23 Cavity Grande de la Estructura H.**  
Fuente: J. Jarohueh. "Hidratos de Gas". (2009).

A 1000 psia, 0,6 de gravedad específica del gas (composición se muestra en la tabla 5) tiene una formación de hidrato a la temperatura de 12°- 13 ° F más alto que metano puro.

La presencia de H<sub>2</sub>S en las mezclas de gas natural se traduce sustancialmente en una formación de hidratos a una temperatura más caliente en un aumento de la presión. El CO<sub>2</sub>, en general, tiene un impacto mucho menor y, a menudo reduce la temperatura en la formación de hidratos a una presión fija para una mezcla de gases de hidrocarburos.

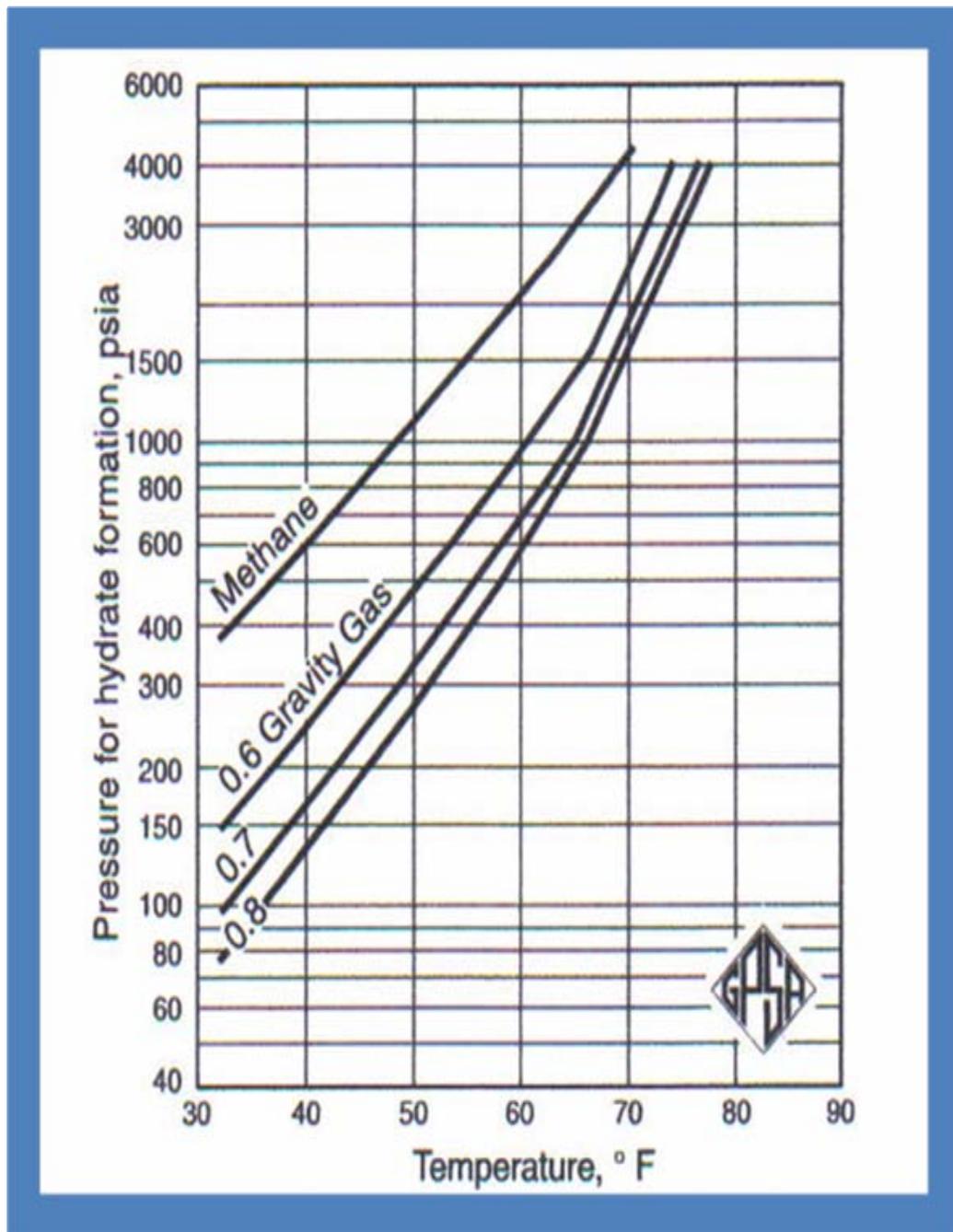


Figura 24 Curvas de presión vs temperatura para la predicción de formación de hidratos.

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

**TABLA 5. COMPOSICIONES DE GAS USADA PARA LAS FIGURAS 24, 27 Y 30.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

Mole Fraction			
C <sub>1</sub>	0.9267	0.8605	0.7350
C <sub>2</sub>	0.0529	0.0606	0.1340
C <sub>3</sub>	0.0138	0.0339	0.0690
iC <sub>4</sub>	0.0018	0.0084	0.0080
nC <sub>4</sub>	0.0034	0.0136	0.0240
nC <sub>5</sub>	0.0014	0.0230	0.0300
Sp. Gr.	0.603	0.692	0.796

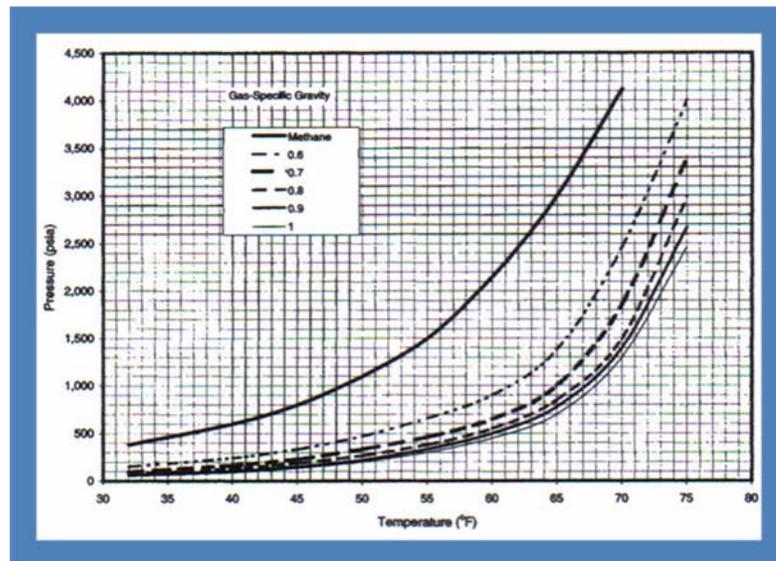
La condición de formación de un hidrato depende de la composición del gas natural. Para gases naturales normales con composiciones definidas por sus gravedades, tabla 6 y figura 25, presentar algunos valores de presión y temperatura críticas para las condiciones de formación de hidratos.

La figura 25 muestra las condiciones de formación de hidratos de gas natural con varias gravedades específicas.

**TABLA 6. CONDICIONES DE TEMPERATURA PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL (SPE – AIME).**

Fuente: Dr. Ali Galambor and Dr. Boyun Guo, Natural Gas Engineering Handbook.

Temperature °F	Gas-Specific Gravity (air = 1)					
	Methane	0.6	0.7	0.8	0.9	1
32	381	150	95	76	60	50
40	600	243	165	132	105	90
45	800	335	230	188	150	136
50	1,100	470	335	267	220	200
55	1,500	658	462	381	335	300
60	2,150	900	650	550	500	450
65	3,000	1,380	1,000	851	780	700
70	4,122	2,463	1,860	1,500	1,400	1,300
75		4,000	3,400	2,980	2,670	2,460



**Figura 25. Condiciones de Formación de Hidratos de Gas Natural (Cortesía de SPE – AIME)**

Fuente: Dr. Ali Galambor and Dr. Boyun Guo, Natural Gas Engineering Handbook

### 3.1.2 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.

#### 3.1.2.1 Densidad de los hidratos de gas

Los métodos para el cálculo de la densidad, fueron desarrollados después del estudio de sus estructuras usando resonancia magnética.

Conociendo los parámetros de la estructura de los hidratos, la relación de llenado de las cavidades en la estructura I y II ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) respectivamente, y la densidad del hidrato del gas formador con peso molecular M, podemos encontrar su densidad:

Densidad del Hidrato de Estructura I:

$$\delta^I = \frac{(46H_2O + 6M\alpha_1)(1/N)}{a^3}$$

Ec. (1)

Densidad del Hidrato de Estructura II:

$$\delta^{II} = \frac{(136H_2O + 8M\alpha_2)(1/N)}{a^3}$$

Ec. (2)

Donde:

$\delta$ : densidad del hidrato en lb. /pie<sup>3</sup>;

M: Es el peso molecular del formador de hidratos en lb. / lbmol;

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ : son las relaciones de llenado de las cavidades en las estructuras I y II, respectivamente;

N: es el número de Avogadro (2,733 x 10<sup>26</sup> moléculas / lbmol);

a: es la constante de estructura de la unidad de hidratos.

### **3.1.2.2 Elasticidad de los hidratos de gas**

Esta propiedad depende de las condiciones de formación, composición y estructura, grado de subenfriamiento y tiempo de estabilización, además es necesario conocer la compresibilidad y los esfuerzos de los hidratos durante el diseño de los métodos para la eliminación completa de los tapones de hidratos en pozos y gasoductos, durante la perforación de rocas sedimentarias en zonas de formación de hidratos y durante la construcción y operación de instalaciones en zonas de formación de hidratos de gas.

### **3.1.3 Consideraciones que afectan a la formación de hidratos**

#### **3.1.3.1 Consideraciones primarias**

Gas o el líquido debe estar en o por debajo de su punto de rocío de agua o condición de saturación (el agua líquida no tiene que estar presente en forma de hidratos).

Temperatura

Presión

Composición

#### **3.1.3.2 Consideraciones secundarias**

Mezcla

Cinética

Lugar físico para la formación de cristales y aglomeración tales como el codo de una tubería, orificio, o línea de escala

Salinidad

En general, la formación de hidratos se producirán aumentos en la presión y / o la temperatura se reduce a la condición de la formación.

Los hidratos pueden formarse en cualquier mezcla de gas (gas natural, condensados de gas y gas asociado a crudo) siempre y cuando se alcancen las condiciones de temperatura y presión necesarias.

La formación de hidratos se divide en dos grupos:

Formación de hidratos de gas disuelto

Formación de hidratos de gas libre contenido en los poros

### **3.1.4 Zona de formación de hidratos**

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.

Condiciones de presión y temperatura que conducen la formación de hidratos frecuentemente ocurren en tubería. Condiciones secundarias como velocidad elevada de gas agitación, y la formación de sitios de nucleación también pueden ayudar a formar hidratos.

### **3.1.5 Contenido de agua en la región de hidratación**

La figura 26 se basa en el supuesto de que la fase de agua condensada sea un líquido. Sin embargo, a temperaturas por debajo de los hidratos, temperatura del gas, el "condensado" será

una fase sólida (hidrato). El contenido de agua de un gas en equilibrio con un hidrato será inferior a un equilibrio con el líquido meta estable.

La formación de hidrato es un proceso dependiente del tiempo. La velocidad a la que el hidrato se forma que depende de varios factores, entre ellos la composición del gas, la presencia de sitios de nucleación de cristal en la fase líquida, el grado de agitación, etc. Durante esta transición, "Período de formación de hidratos", el agua en estado líquido está presente conocida como "líquido meta estable". La meta estable de agua es el agua líquida que existe en equilibrio con un hidrato.

GPA RR -45 [12], 50 [11] y 80 presentan los datos experimentales que muestran equilibrio de los gases contenidos en agua por encima de los hidratos. Datos de RR-50 se presenta en la figura 27. Para fines de comparación, el líquido meta estable y el contenido de agua dulce de un gas en la figura 27 también se indican. El contenido de agua de los gases en la región de hidratos es una fuerte función de la composición. La figura 27 no debe ser extrapolada a otras composiciones (ya que esta gráfica es basada en la composición del gas de la tabla 5).

Al diseñar los sistemas de deshidratación (especialmente sistemas TEG) para hacer frente a muy baja especificaciones del punto de rocío de agua, es necesario determinar el contenido de agua del gas en equilibrio con un hidrato, esto se puede hacer usando la correlación de la figura 27. Si una correlación de un líquido meta estable se utiliza, se sobrestima el contenido de agua saturada de gas en la especificación del punto de rocío. Esto, a su vez, podría ocasionar una deshidratación, diseño que es incapaz de cumplir con la eliminación de agua requerido. Cuando no se dispone de datos experimentales, la utilización de un sonido termodinámico basado en la correlación puede proporcionar una estimación del contenido de agua en equilibrio con los hidratos.

### **3.1.6 Condiciones de predicción de hidratos de gas natural dulce** **Es conveniente dividir la formación de hidratos en dos categorías:**

(a) La formación de hidratos debido a una disminución de la temperatura sin súbita caída de presión, como en el flujo de los oleoductos, y

(b) La formación de hidratos donde se produce una expansión repentina, como en orificios, copias de los reguladores de presión.

Por problemas en la categoría (a), la figura 25 da valores aproximados de la temperatura de formación de hidratos en función de la presión y la gravedad específica. Por problemas en la categoría (b), a través de la figura 28 y de la figura 29 pueden ser utilizadas para aproximar las condiciones de formación de hidratos. Estas cifras son estrictamente aplicables a los gases naturales dulces. Estas se pueden utilizar ya que separa los gases de ácido teniendo en cuenta que la presencia del sulfuro de hidrógeno y del dióxido de carbono aumenta la temperatura de formación de hidratos y reduce la presión. En otras palabras, la presencia de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono aumenta la posibilidad de formación de hidratos.

### Ejemplo Problema 1

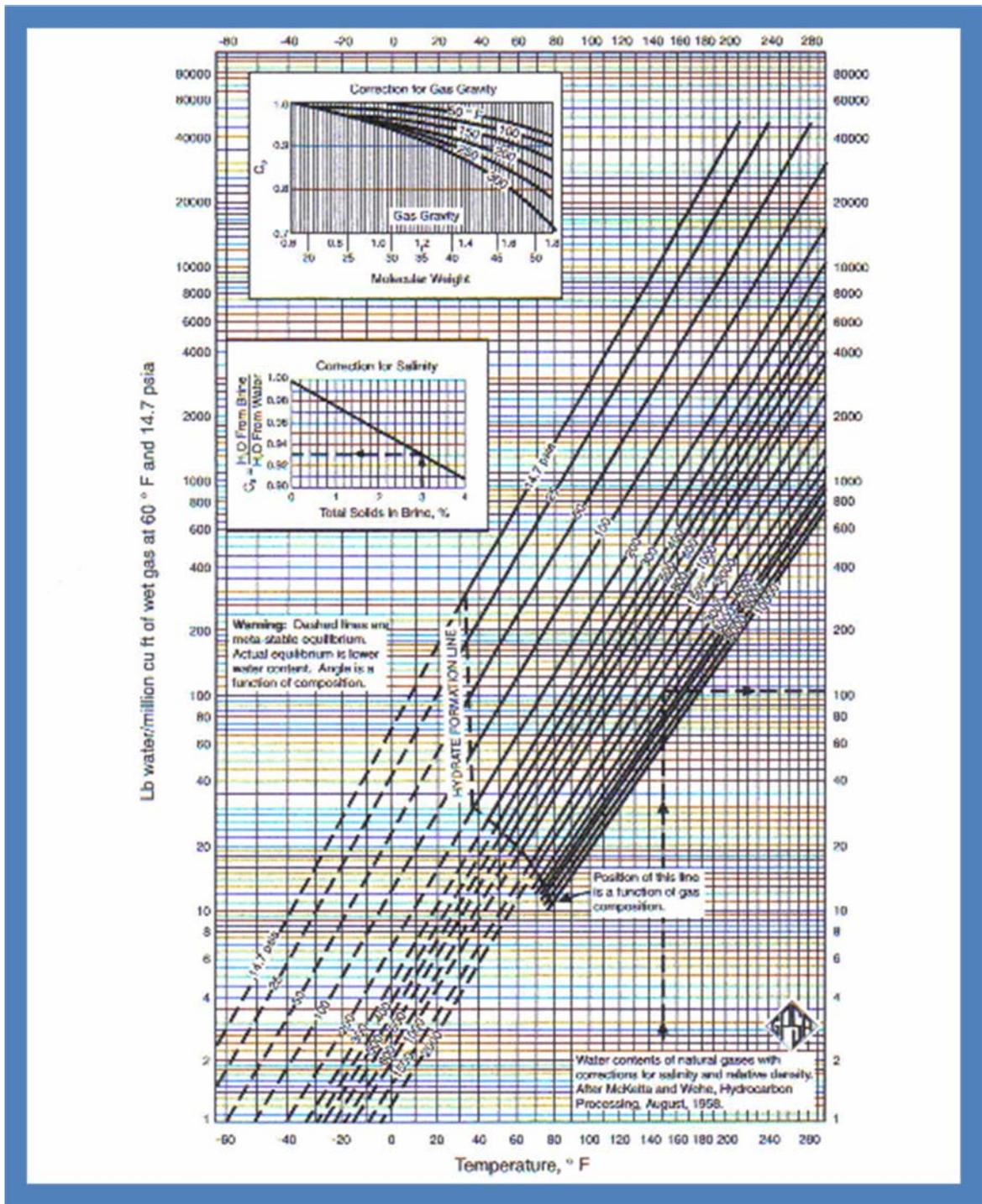
Un peso específico de gas de 0,7 a una presión de 1.000 psia. Asumiendo la presencia de agua libre, (a) en qué medida puede la temperatura ser reducida sin la formación de hidratos? (b) en qué medida puede el gas ser expandido sin formación de hidratos, si el gas inicial tiene una temperatura es de 100°F? (c) en qué medida el gas puede ser ampliado sin la formación de hidratos, si la temperatura inicial del gas es de 80°F?

### Solución

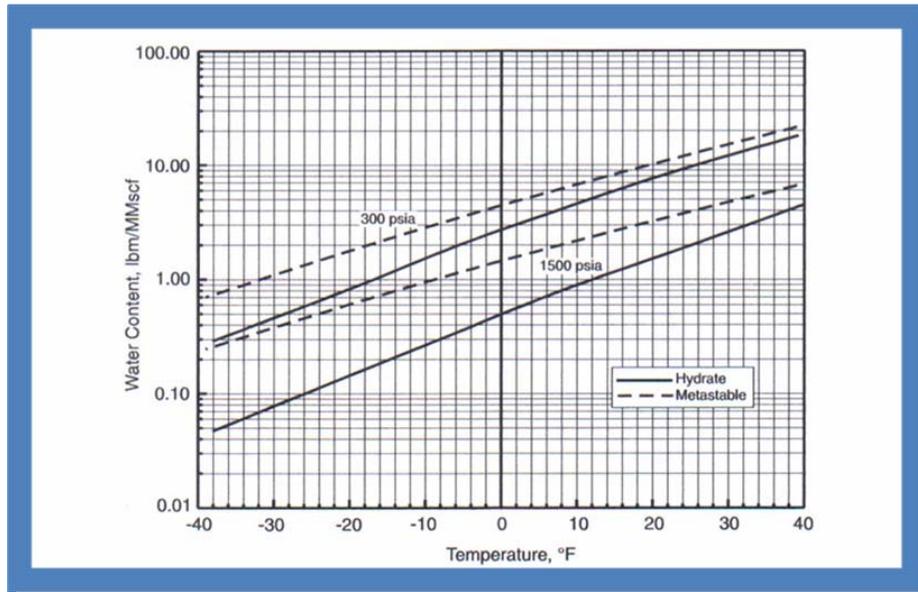
a) De la figura 25 a una gravedad específica de 0,7 y una presión de 1.000 psia, la temperatura hidrato es de 65 °F. Así, puede formar hidratos temperatura igual o inferior a 65°F.

b) De la figura 30, a 100 °F la curva de temperatura inicial no se intercepta con la línea de 1000 psia de presión. Por lo tanto, este gas puede ser ampliado a la presión atmosférica sin la formación de hidratos.

(c) De la Figura 30, la intersección de la línea de 1000 psia de presión con 80°F de la curva de temperatura da una presión de 620 psia. Por lo tanto, este gas puede se ampliarse a una presión de 620 psia sin posibilidad de formación de hidratos.

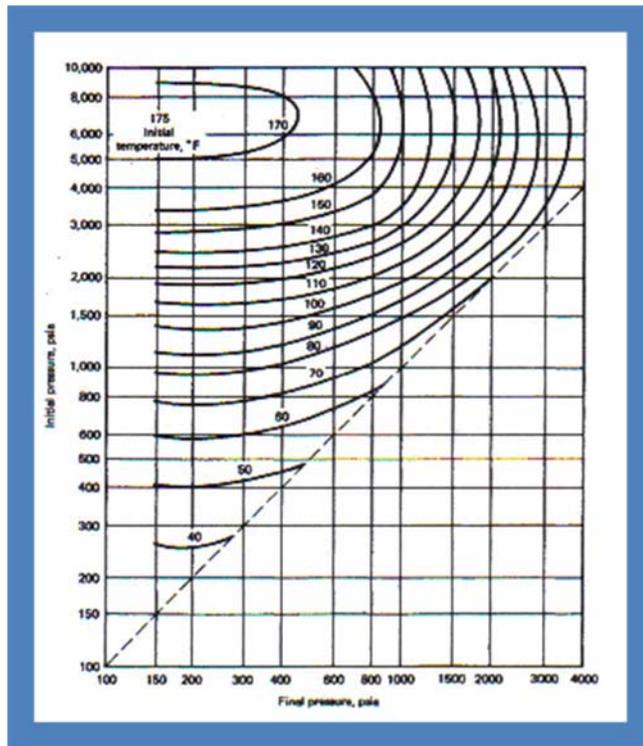


**Figura 26. Contenido de agua de hidrocarburos de gas.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



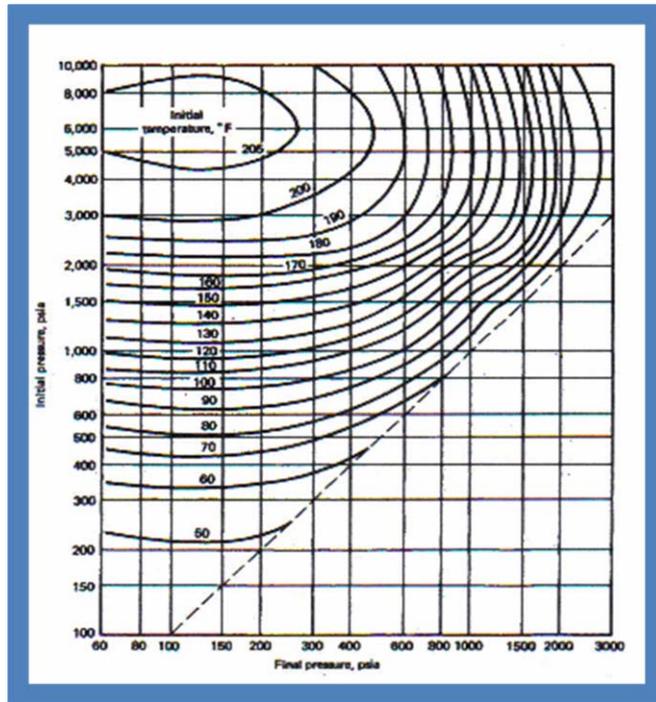
**Figura 27. Variación del contenido de agua con la temperatura en hidratos de gas (5,31% C<sub>3</sub>/94,69% C<sub>1</sub>).**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

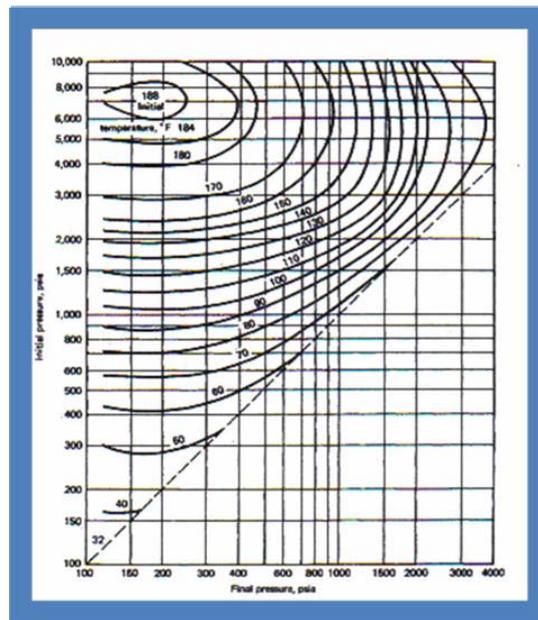


**Figura 28. Expansión permisible de un gas natural con gravedad específica de 0.60 y con formación de hidratos (Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas).**

Fuente: Dr. Ali Galambor and Dr. Boyun Guo, Natural Gas Engineering Handbook



**Figura 29. Expansión permisible de un gas natural con gravedad específica de 0.90 y con formación de hidratos (Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas).**  
 Fuente: Dr. Ali Galambor and Dr. Boyun Guo, Natural Gas Engineering Handbook



**Figura 30 Expansión Permisible de un Gas Natural con Gravedad Específica de 0.70 y con Formación de Hidrato (Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas).**  
 Fuente: Dr. Ali Galambor and Dr. Boyun Guo, Natural Gas Engineering Handbook.

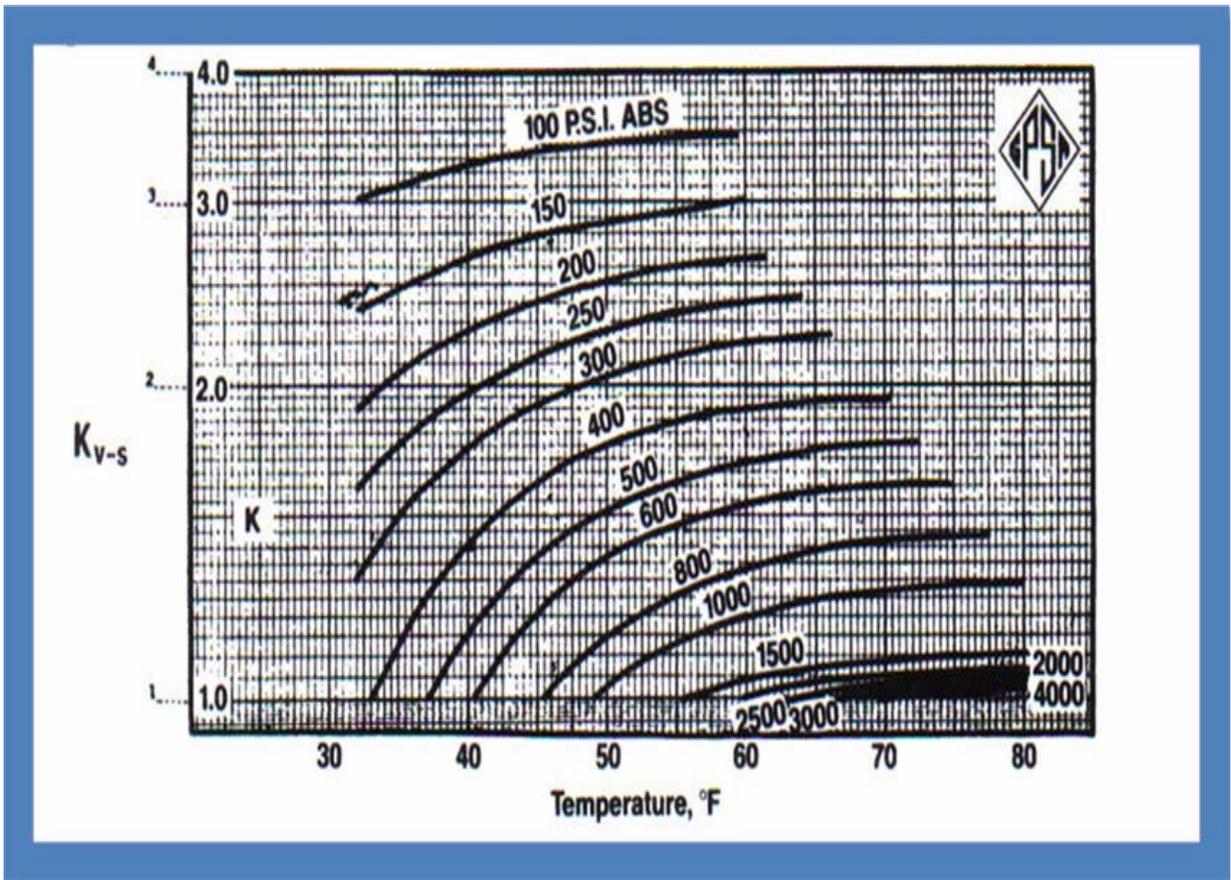
### 3.1.7 Predicción de hidratos basado en la composición de gases dulces

Varias correlaciones han resultado útiles para la predicción de formación hidrato que contienen los gases dulces mínima cantidades de CO<sub>2</sub> y / o de H<sub>2</sub>S. Los más confiables que requieren un análisis de gases. El método de Katz [13-14] utiliza el vapor en constantes de equilibrio definidas por la ecuación 3.

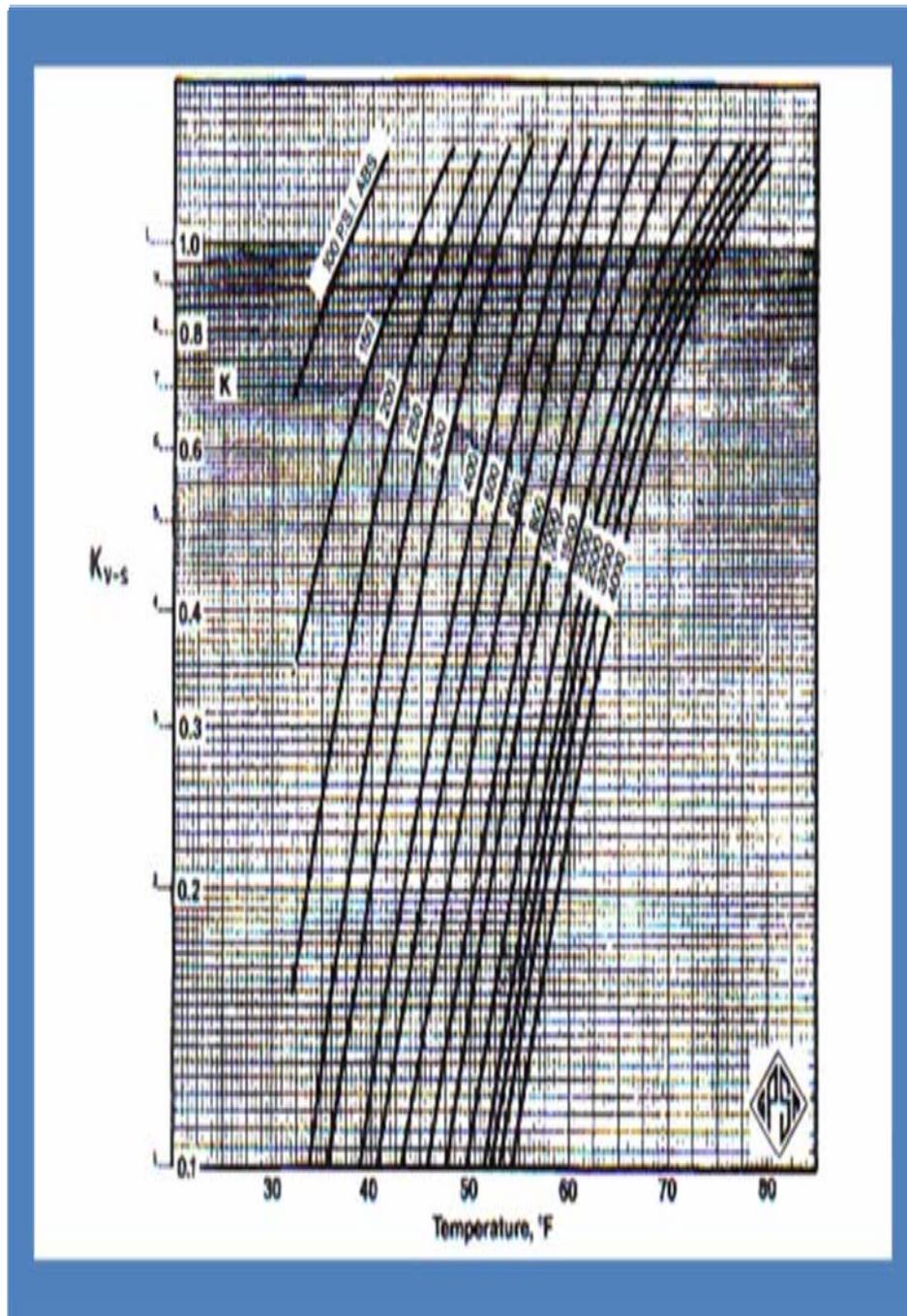
$$K_{v_i} = y/x_i \quad (\text{Ec. 3})$$

ADVERTENCIA: No es bueno para los componentes puros - sólo las mezclas.

El valor K se aplica como correlación de las moléculas (metano, etano, propano, isobutano [15], normal butano [17], dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno) para la formación de hidratos. Estos valores de K se muestran en las figuras 31 a la 37. Las moléculas de normal butano no pueden por sí misma formar un hidrato, pero pueden contribuir a la formación de hidratos en una mezcla.

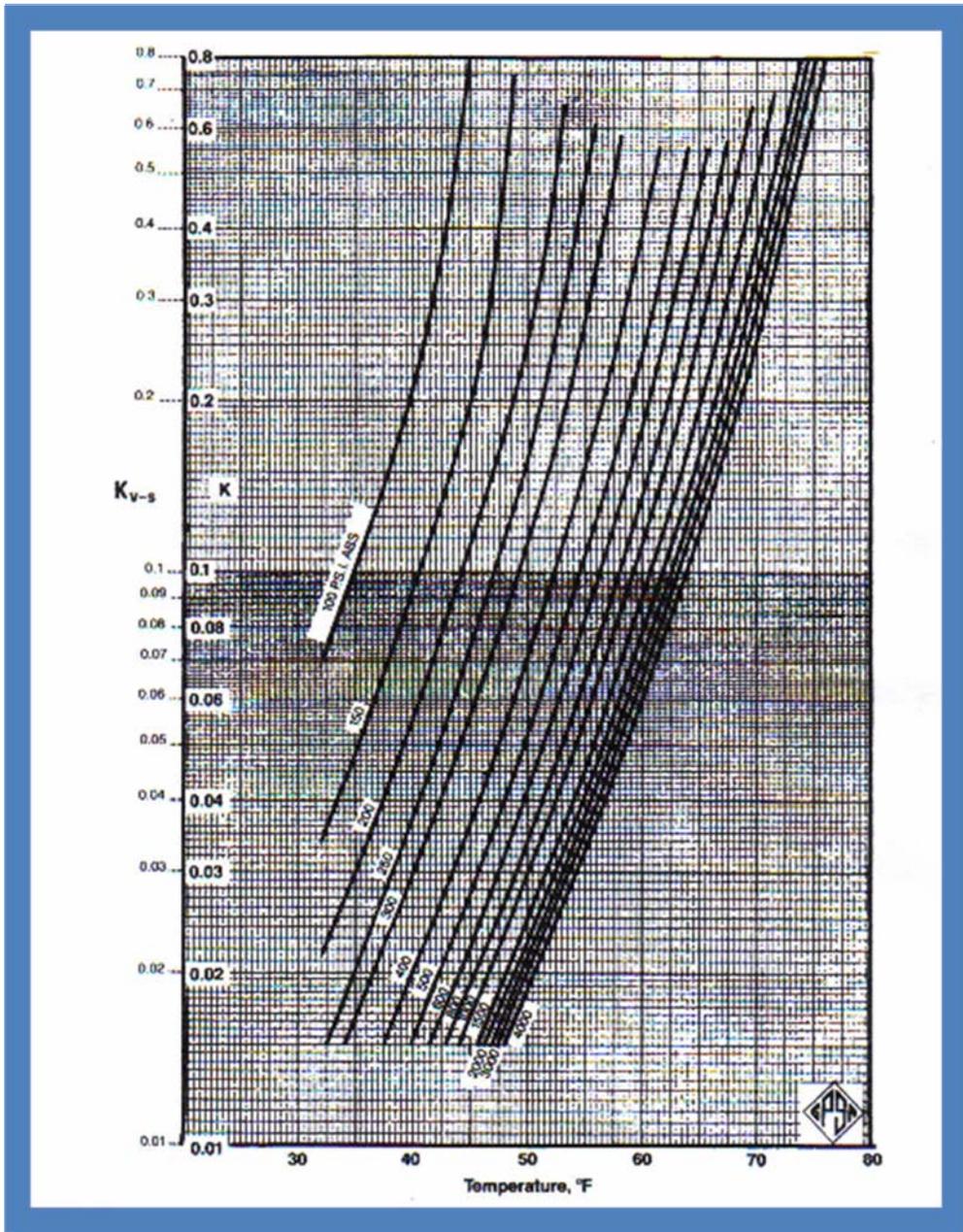


**Figura 31. Constantes de equilibrio K para metano.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



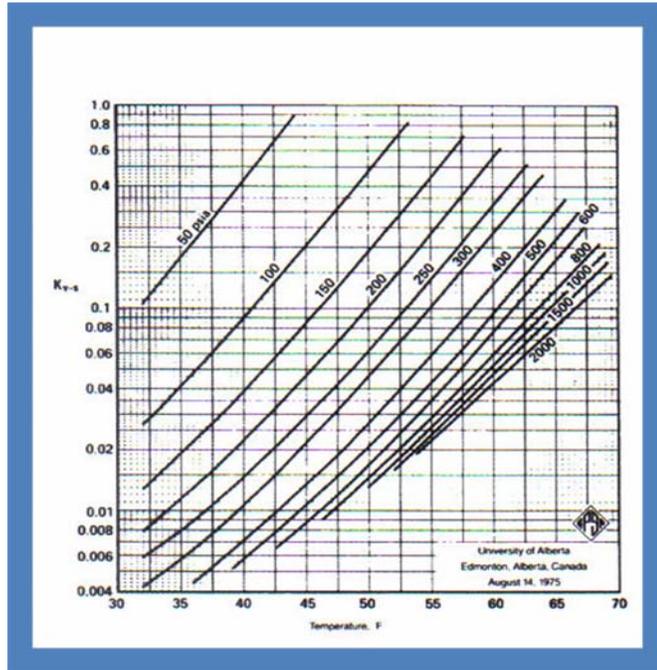
**Figura 32. Constantes de equilibrio K para Etano.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

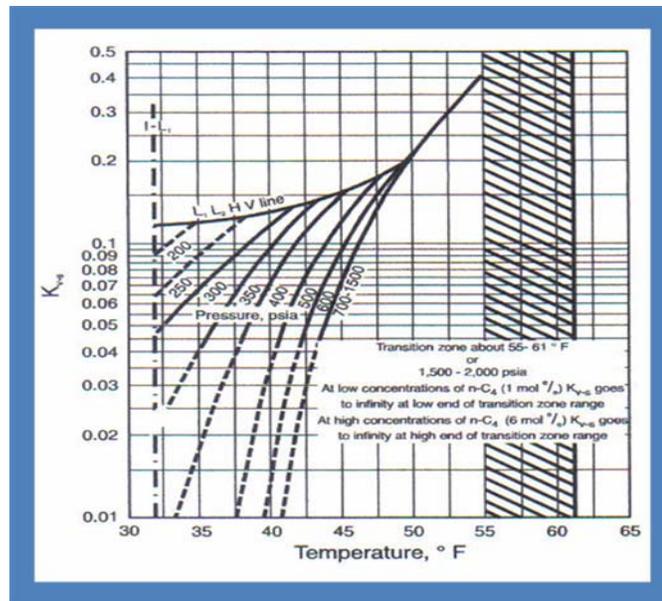


**Figura 33. Constantes de Equilibrio K para Propano.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



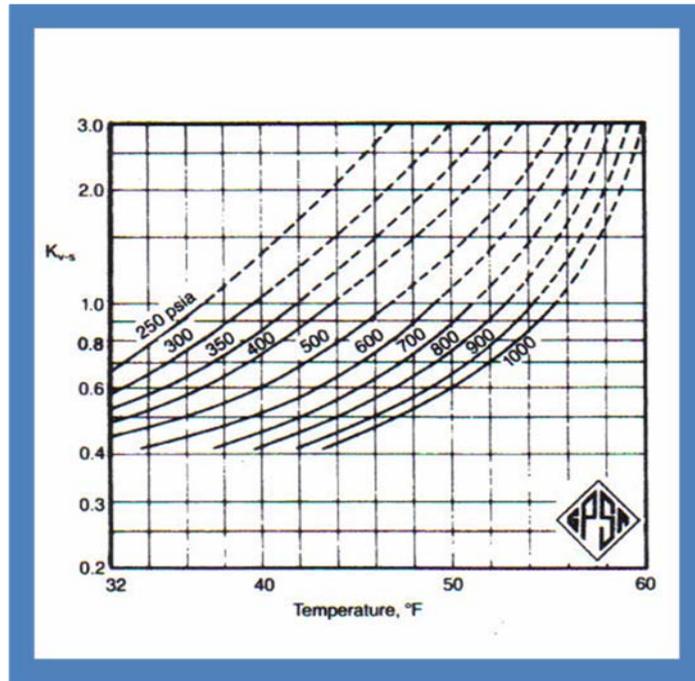
**Figura 34. Constantes de Equilibrio K para Iso - Butano.**



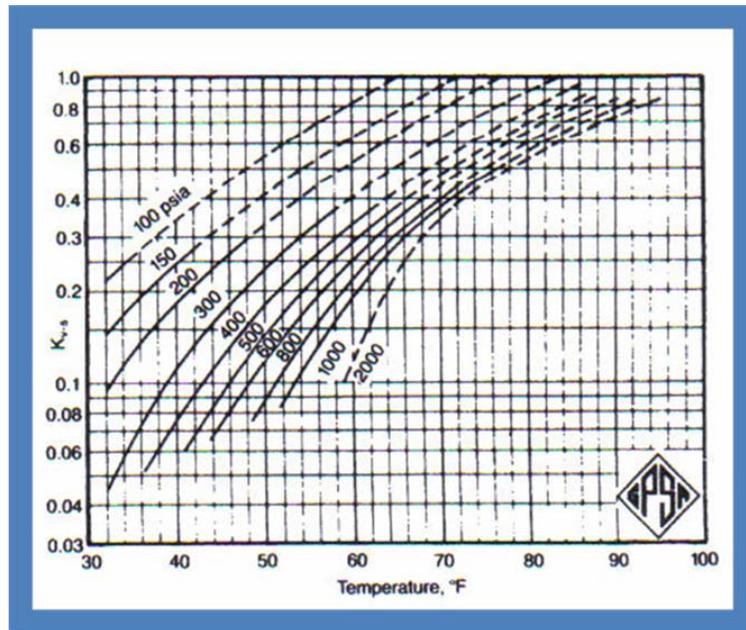
**Figura 35. Constantes de Equilibrio K para n - Butano.**

Fuentes de las Figuras: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition

GPSA.



**Figura 36. Constantes de Equilibrio K para Dióxido de Carbono.**



**Figura 37. Constantes de Equilibrio K para Sulfuro de Hidrógeno**

Fuentes de las Figuras: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition

GPSA

A efectos de cálculo, todas las moléculas grandes tienen un valor de K infinito para formar hidratos. Entre ellos se incluyen todas las moléculas de hidrocarburos normal parafina larga que normal butano. El nitrógeno se supone que no forma hidrato y se le asigna un valor K de infinito.

Los valores de  $K_{vs}$  se utilizan en la ecuación 4 para determinar el "punto de rocío" del hidrato a una temperatura o presión determinada. El cálculo es iterativo y la convergencia se logra cuando la ecuación 4 está satisfecha.

$$\sum_{i=1}^n (y_i / K_{vs,i}) = 1.0 \quad (\text{Ec.4})$$

### Ejemplo Problema 2

Calcular la presión para la formación de hidratos a 50 ° F de un gas con la siguiente composición:

**TABLA 7. COMPOSICIÓN DEL GAS Y RESULTADOS A 300 Y 400 PSI DEL EJEMPLO PROBLEMA 2.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

Componente	Fracción Molar en gas	a 300 psi		A 400 psi	
		$K_{vs}$	$y/K_{vs}$	$K_{vs}$	$y/K_{vs}$
Metano	0.784	2.04	0.384	1.75	0.448
Etano	0.060	0.79	0.076	0.50	0.120
Propano	0.036	0.113	0.319	0.072	0.500
Isobutano	0.005	0.046	0.109	0.027	0.185
n-butano	0.019	0.21	0.090	0.21	0.090
Nitrógeno	0.094	*	0.000	*	0.000
Dióxido de Carbono	0.02	3.0	0.001	1.9	0.001
Total	1.00	-	0.979	-	1.344

\*Infinito Interpolación lineal,  $\sum \frac{y}{K_{vw}} = 1.0$  a 305psia

La prudencia debe ejercerse cuando algunas moléculas de peso superior a las iso-parafinas y algunas presentes como ciclo alcanos pueden formar hidratos de estructura H.

### Ejemplo Problema 3

El gas con la siguiente composición mostrada es a 3500 psia y 150 ° F. ¿Cuáles serán las condiciones de hidrato cuando este gas se expande?

**TABLA 8. COMPOSICIÓN DEL GAS DEL EJEMPLO PROBLEMA 3.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

Componente	Fracción Molar
C <sub>1</sub>	0.9267
C <sub>2</sub>	0.0529
C <sub>3</sub>	0.0138
i-C <sub>4</sub>	0.0018
n-C <sub>4</sub>	0.0034
n-C <sub>5</sub>	0.0014
Total	1.0000

### Solución

1. Realizar varios cálculos de flash adiabático a diferentes presiones y se grafica presión vs la temperatura. (Véase la figura. 38)

**TABLA 9. RESULTADO DE LOS CÁLCULOS A DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions,12th Edition GPSA.

Presión inicial, psia	Temperatura inicial, °F	Presión Final, psia	Temperatura final, °F
3500	150	300	38
3500	150	400	45
3500	150	500	52
3500	150	600	58
3500	150	700	64

2. Asumir una temperatura y predecir la presión de formación de hidratos de este gas utilizando los datos de sólido - vapor para K. Graficar los resultados. Ejemplo de cálculos para 200 y 300 psia se ofrece más adelante. Este cálculo se ha repetido para 400, 500, 800 y 1000 psia para desarrollar la figura 38.

**TABLA 10. RESULTADO DE LOS CÁLCULOS REALIZADOS A 200 Y 300 PSIA**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions,12th Edition GPSA

T= 40°F	Y	200 psia		300 psia	
		K <sub>vs</sub>	y/K <sub>vs</sub>	K <sub>vs</sub>	y/K <sub>vs</sub>
C <sub>1</sub>	0.9267	2.25	0.4119	1.75	0.5295
C <sub>2</sub>	0.0529	0.50	0.1058	0.205	0.2580
C <sub>3</sub>	0.0138	0.055	0.2509	0.030	0.4600
i-C <sub>4</sub>	0.0018	0.0225	0.0800	0.0105	0.1714
n-C <sub>4</sub>	0.0034				
n-C <sub>5</sub>	0.0014				
Total	1.0000		0.8486		1.4189

$$\sum y/K_{vs}=1.0 @ 227 \text{ psia}$$

3. La intersección de las líneas de la figura 38 será el punto en la que los hidratos comienzan a formarse. En este ejemplo, el resultado es de 500 psia y 52 ° F.

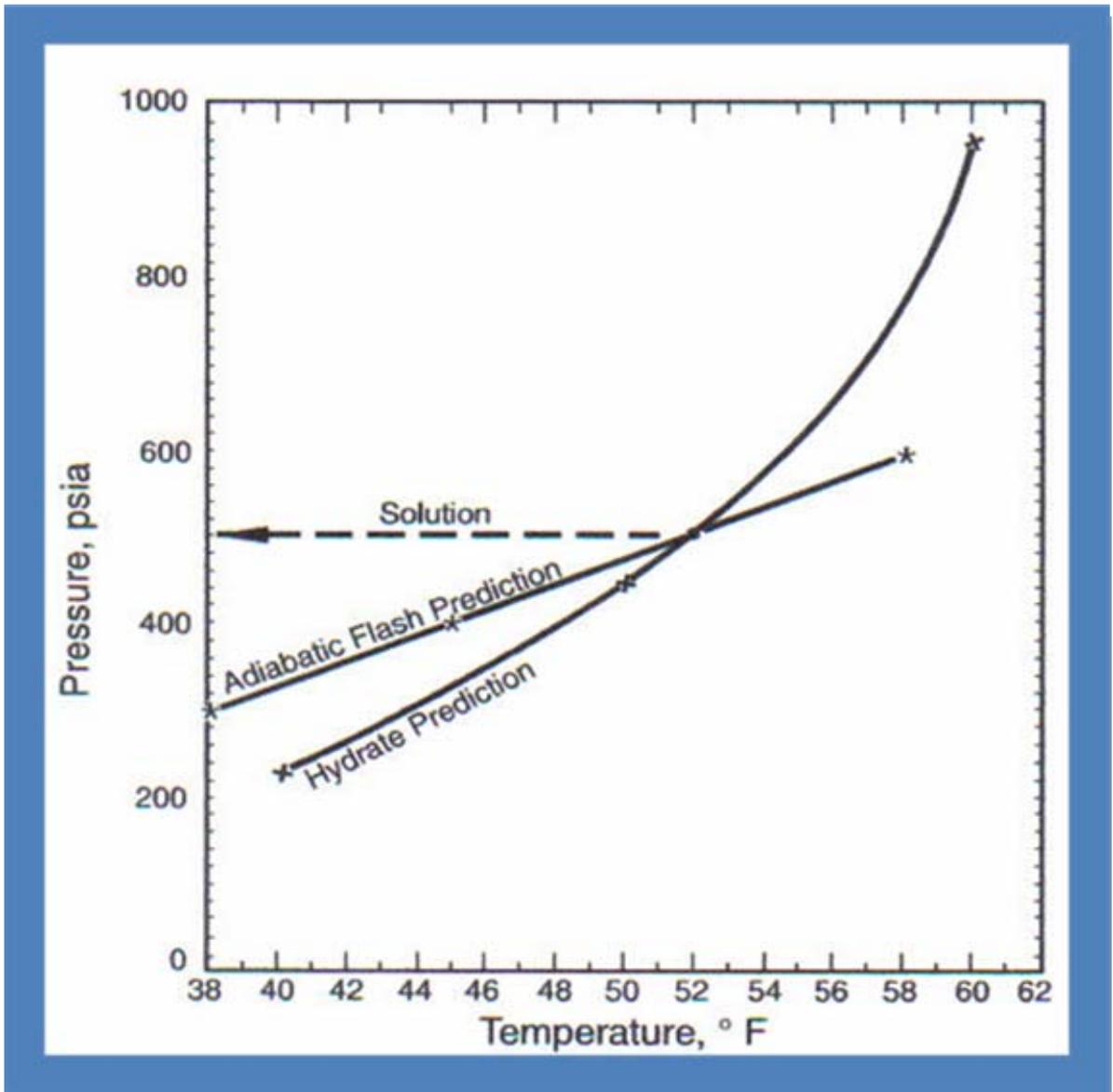
La figura. 28 muestra únicamente la expansión de predicción admisible a una presión de alrededor de 700 psia.

La correlación de Katz, no es recomendable por encima de 1000-1500 psia, en función de la composición. La predicción de formación de hidratos en condiciones de alta presión requiere la utilización de otros métodos. Sloan [18], presenta una alternativa de valores suplentes de  $K_{vs}$  que, en general, son válidos a 4000 psia. Su padre y Campbell [19] presentan los datos experimentales de hidratos de gas natural para las mezclas hasta 10000 psia así como una correlación para la estimación de alta presión, las condiciones de formación de hidratos. Blanc & Tournier-hidrato Lasserre [20] proporcionan datos experimentales para 14500 psia y compara la predicción con correlaciones de datos experimentales.

### **3.1.8 Predicciones Para el Hidrato de Alto Contenido de Gases CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S**

El método de Katz de predicción de la temperatura de formación de hidratos da resultados razonables para parafina normal de hidrocarburos gases dulce. El método Katz no debe utilizarse para los gases que contienen cantidades significativas de CO<sub>2</sub> y / o de H<sub>2</sub>S, a pesar de que se dispone de valores de  $K_{vs}$  para estos componentes. Las condiciones de la formación de hidrato para un alto contenido de gases de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S pueden variar significativamente según la composición del hidrocarburo. La adición de H<sub>2</sub>S de una mezcla de gas natural dulce por lo general aumenta la temperatura de formación de hidratos de una presión [21].

Un método por balle Wichert y la temperatura de predicción de alto contenido de gases de H<sub>2</sub>S se muestra en la figura 29, [22]. Esto se basa en el principio de adaptación de los hidratos de propano condiciones de dar cuenta de la presencia de H<sub>2</sub>S como se ilustra en el siguiente ejemplo.



**Figura 38. Solución del problema 3.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

Ejemplo Problema 4

Estimación de la temperatura de formación de hidratos a 610 psia de un gas con el análisis que sigue utilizando la Figura 39.

**TABLA 11. COMPOSICIÓN DEL GAS DEL EJEMPLO PROBLEMA 4.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

Componente	% molar
N <sub>2</sub>	0.30
CO <sub>2</sub>	6.66
H <sub>2</sub> S	4.18
C <sub>1</sub>	84.27
C <sub>2</sub>	3.15
C <sub>3</sub>	0.67
i-C <sub>4</sub>	0.20
n-C <sub>4</sub>	0.19
C <sub>5+</sub>	0.40

$$M_w = 19.75 \quad \gamma = 0.682$$

### Solución

1. Introduzca al lado izquierdo de la fig. 39 la presión de 600 psia y proceda a la línea de concentración de H<sub>2</sub>S (4,18% mol)
2. Continúe hacia abajo verticalmente a la gravedad específica del gas ( $\gamma = 0,682$ )
3. Siga la línea diagonal de guía para la temperatura en la parte inferior de la gráfica ( $T = 63,5^\circ \text{F}$ ).
4. Aplicar la corrección mediante el C3, insertar en la parte superior izquierda. Introduzca el lado izquierdo en la concentración de H<sub>2</sub>S y proceda a la línea de concentración C3 (0,67%). Proceda verticalmente hacia abajo la presión del sistema y lee la corrección sobre la mano izquierda escala ( $-2,7^\circ \text{F}$ )

La corrección de la temperatura C3 es negativa en el lado izquierdo de la gráfica y positivo en el lado derecho.

$$TH = 63,5 - 2,7 = 60,8 \text{ } ^\circ \text{F}$$

La figura 39 fue desarrollada calculando sobre la base de condiciones de hidrato utilizando la ecuación de Peng-Robinson. Ha demostrado ser bastante exacta en comparación con la cantidad limitada de datos de experimentación que se dispone. Sólo debe extrapolar más allá de la base de datos de experimentación con cautela.

La tabla 12 [23] presenta la formación de hidratos datos experimentales de tres mezclas de metano, propano y el hidrógeno de sulfuro. También se indican resultados de una selección de métodos de predicción de hidratos.

**TABLA 12. DATOS EXPERIMENTALES VS. CONDICIONES DE PREDICCIÓN DE HIDRATOS PARA GASES QUE CONTIENEN C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, Y H<sub>2</sub>S.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

Composition, mol %				Experimental Data <sup>18</sup>		Predicted Temperature, °F		
C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	γ	Temperature, °F	Pressure, psia	Fig. 24	Eq 26	Fig. 38
88.654	7.172	4.174	0.649	40.3	102.4	NA	36.6	41.8
88.654	7.172	4.174	0.649	51.8	205.8	41	47.2	52.3
88.654	7.172	4.174	0.649	57.6	293.5	45	52.2	57.3
88.654	7.172	4.174	0.649	64.4	488.3	53	58.9	65.2
81.009	7.016	11.975	0.696	50.7	118.5	34	41.2	51.4
81.009	7.016	11.975	0.696	67.1	408	53	58.9	70.7
60.888	7.402	31.71	0.823	55.6	99.5	37	44.7	55.8
60.888	7.402	31.71	0.823	66.4	209.5	47	59.6	68.5
60.888	7.402	31.71	0.823	75.7	371	55	67.5	76.6
60.888	7.402	31.71	0.823	82.0	620	62	75.3	83.6

La adición de CO<sub>2</sub> al metano puro aumentará ligeramente la temperatura de hidrato a una presión [24]. Sin embargo, la adición de CO<sub>2</sub> a una "típica" mezcla de gas natural dulce a menudo reduce la temperatura en la formación de hidratos de una presión. La fig. 40 se proporciona para describir estos efectos de composición. Las curvas de hidrato de cuatro composiciones del gas se muestran. Estos se generaron mediante el empleo de un

hidrato comercial y un programa con la ecuación de Peng-Robinson. Las cuatro composiciones del gas son:

Gas dulce (0,6 gas de la tabla 5)

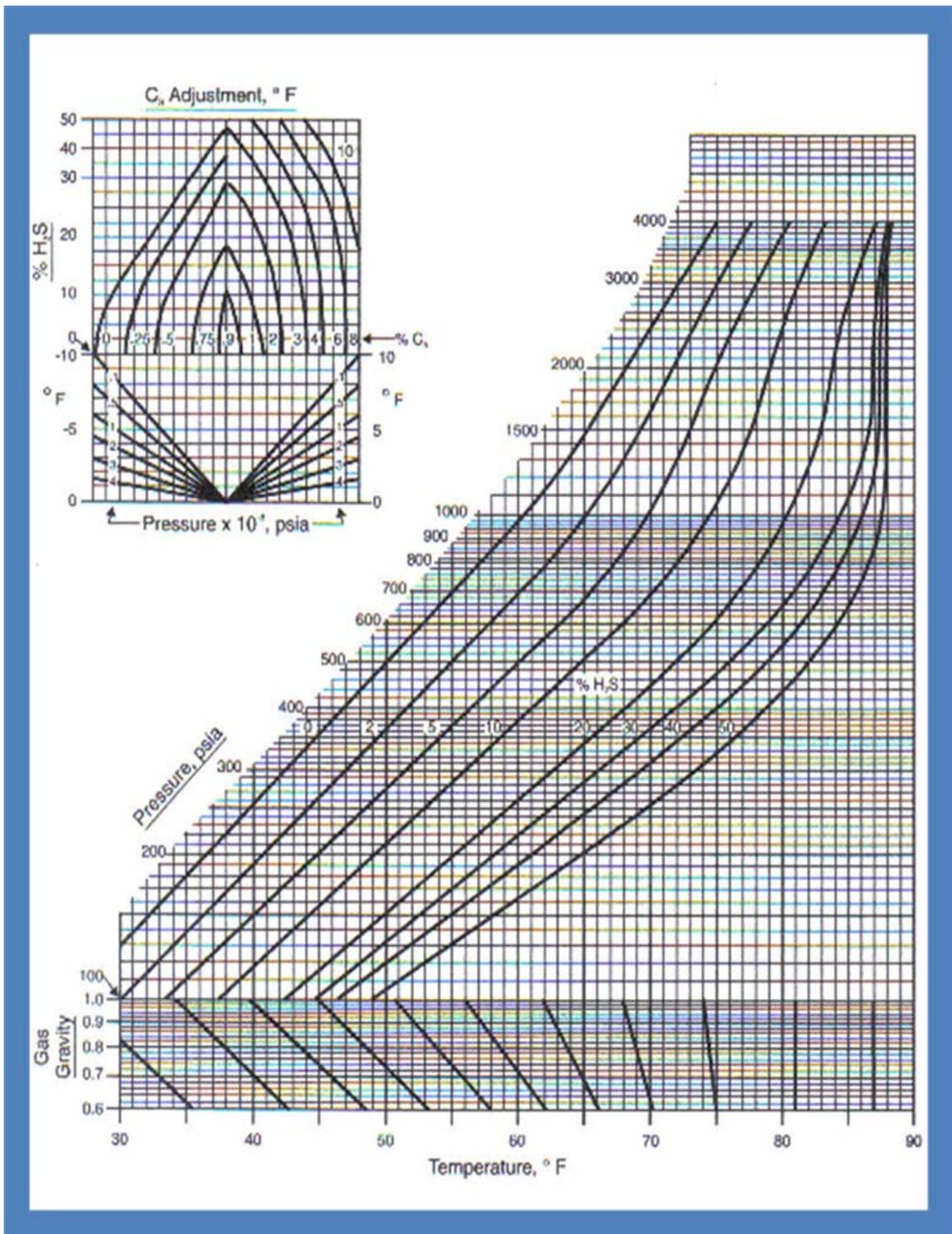
Gas dulce que contiene 10% de CO<sub>2</sub>

Gas dulce que contiene 10% de H<sub>2</sub>S

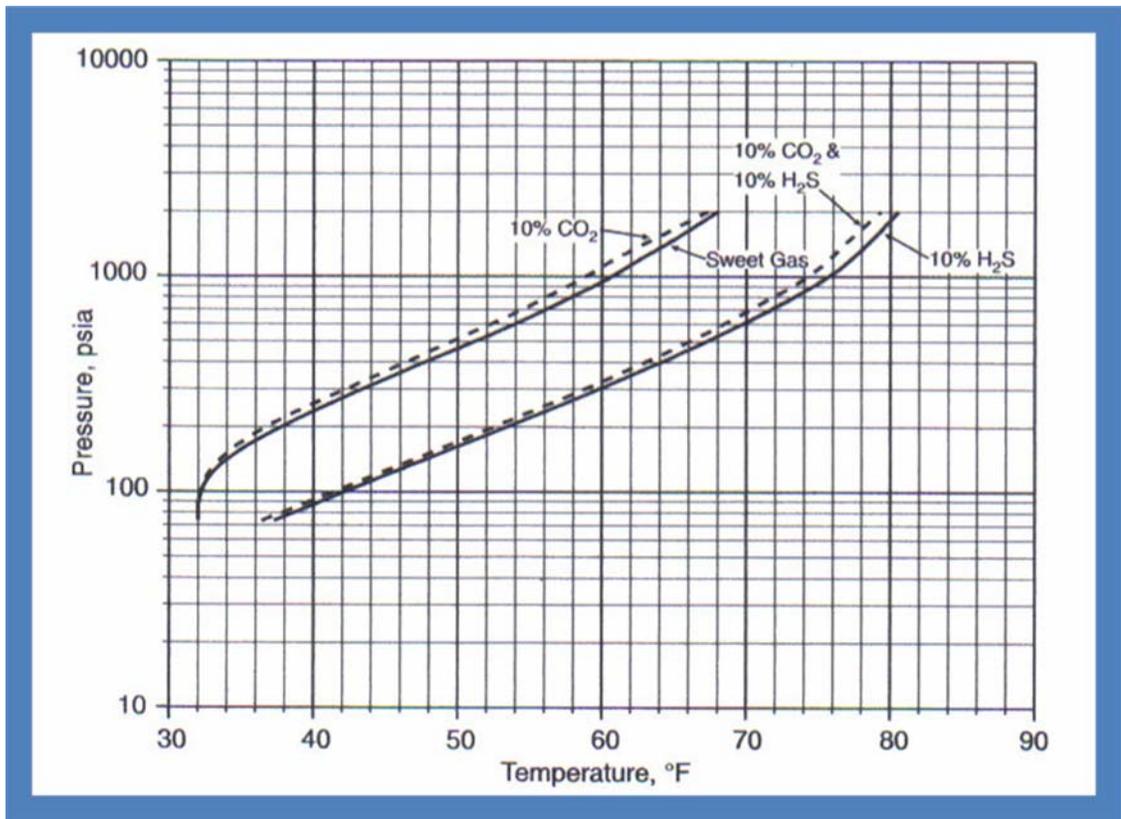
Gas dulce que contiene 10% de CO<sub>2</sub> y el 10% de H<sub>2</sub>S

Debe tenerse en cuenta que el H<sub>2</sub>S aumenta significativamente la temperatura de hidratos de un gas natural dulce. En este ejemplo, a 1000 psia, la adición de H<sub>2</sub>S (10 mol%) a una mezcla de gas dulce aumenta la temperatura de hidrato a 15 ° F. Por otra parte, el CO<sub>2</sub> tiene un menor efecto sobre la temperatura y la formación de hidratos disminuye ligeramente la temperatura de hidrato para el caso de los gases "dulce" y "agrio".

La ecuación basada en los programas de ordenador es, probablemente, el método más consistente de predicción de temperaturas de formación de hidratos. Precisión en comparación con los datos experimentales que se suele tener  $\pm 2$  ° F. Esto es generalmente suficiente para el diseño.



**Figura 39. Gráfico de hidratos para los gases que contienen H<sub>2</sub>S**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA



**Figura 40. Condiciones para la formación de hidratos de gas dulce mostrando los efectos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

### 3.2 Determinación de los posibles métodos de cálculos y procedimientos existentes para cuantificar los requerimientos de metanol como inhibidor

La formación de los hidratos en las facilidades de producción y tuberías ha presentado problemas a la Industria del Gas Natural. Aun cuando el problema se presente a nivel de transporte o procesamiento, la formación de los hidratos puede ocasionar paros, así como la destrucción de facilidades valiosas. Debido a estas condiciones devastadoras, y muchas veces de consecuencias costosas en la formación de hidratos, se han aplicado métodos para prevenir el desarrollo de los hidratos en corrientes del gas natural.

La formación de los hidratos se puede prevenir mediante la aplicación de cualquiera de las siguientes técnicas; ajuste de la temperatura y presión por debajo de las condiciones de formación de los hidratos, lo cual pudiese ser práctico debido a condiciones económicas, o prácticas; la deshidratación del gas con un lecho sólido o el glicol para prevenir la aparición de

una fase de agua libre, y impedir la formación de hidratos en la fase de agua libre mediante la inyección de un inhibidor. Los más comunes de éstos son Metanol (MeOH) , etilenglicol (EG), y dietilenglicol (DEG). Típicamente, el metanol se aplica en un sistema no regenerable, mientras que el EG, y DEG se aplican en procesos regenerables.

### **3.2.1 Prevención de hidratos**

Para la prevención de la formación de hidrato, existen seis métodos clásicos: [24

Eliminar el agua del sistema (la mejor protección).

Mantener la temperatura del sistema operativo por encima del umbral de formación de hidratos.

Mantener el sistema operativo de presión por debajo del umbral de formación de hidratos.

Inyectar un inhibidor (metanol o monoetilenglicol) de manera eficaz para disminuir la formación de hidratos por debajo de la temperatura de funcionamiento del sistema.

Añadir inhibidores cinética (lowmolecular, polímeros de peso) que vincule con el hidrato de superficie, retrasa el crecimiento de cristales por un período de tiempo que más largo que el tiempo de residencia de agua libre en el sistema, y

Añadir anti-aglomerantes que impidan la agregación de los cristales de hidratos por la dispersión de agua libre como gotitas en suspensión dentro del petróleo o condensado transportado.

La elección de cuál (o que combinación) de estos métodos para empleo depende de una serie de factores, incluyendo la configuración del sistema, el rango de temperaturas y presiones que se espera alcanzar durante el funcionamiento, la importancia relativa de los volúmenes de gas, agua y de hidrocarburos líquidos involucrados, y un número de consideraciones de costos. Para comprender la naturaleza de la formación de hidrato es fundamental hacer la mejor elección. ¿Dónde y cómo el metano forma hidratos en la tubería? ¿Cómo puede ser fácilmente detectado? ¿Cómo puede ser la mejor manera de suprimir o evitar la formación de hidratos? Investigadores de todo el mundo están tratando de encontrar respuestas a estas preguntas.

### **3.2.2 Nuevas tecnologías que permiten observar y analizar de forma rápida la formación de hidratos**

La investigación en el Instituto de Tecnología del Gas (GTI). En sus instalaciones, cerca de Chicago, Illinois, el GTI ha reunido una técnica laboratorio, operado por un equipo experto de investigación que es única equipadas para el estudio de hidrato de metano. El programa ofrece una serie de instrumentación, hardware y herramientas analíticas para el estudio de hidrato a nivel microscópico y macroscópico, tanto en el laboratorio y sobre el terreno. El GTI ha invertido 1,5 millones de dólares en su mecanismo de aseguramiento de flujo, el establecimiento de tres laboratorios únicos: el Laboratorio de imágenes de láser, Laboratorio de Espectrometría de resonancia; y el Laboratorio de Calorimetría.

A través del programa de investigación de aseguramiento de flujo, el GTI puede:

Evaluar la fase de transiciones de los hidratos de gas

Evaluar el efecto de bajas dosis inhibidores de control de hidrato

Desarrollar una mejor comprensión del hidrato y el tipo de mecanismo de crecimiento

Evaluar el impacto de los fluidos de perforación sobre la formación y disociación de hidratos

Ayudar a la industria química en el desarrollo de nuevos antiaglomerantes cinéticos y los inhibidores de control de hidrato, y

Llevar a cabo a escala completa pruebas de campo en circuito instalación en Colorado.

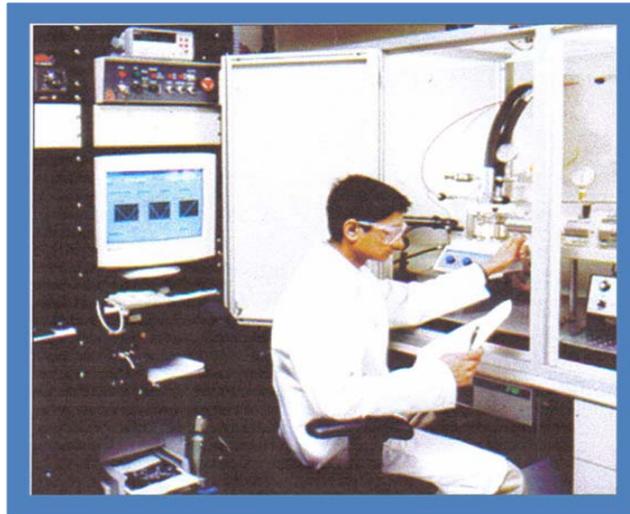
Una serie de nuevas tecnologías se han aportado a la problemática. Cada uno de estos se destacan brevemente a continuación.

#### **3.2.2.1 Tecnología láser de imágenes**

La tecnología de imágenes de láser permite a ingenieros y científicos observar y analizar rápidamente la formación de hidratos y los procesos de disociación en cámara lenta. Esto da lugar a ideas y a potentes datos cuantitativos que son valiosos para desarrollo de la investigación. Un láser que emite pulsos cortos sirve para iluminar una alta presión en la celda zafiro. La luz láser actúa con muy corta duración para una lámpara estroboscópica, la cámara digital, captura la rápida actuación de la formación de hidratos y la disociación en la celda en una serie de fotogramas en congelación y la eliminación de cualquier Motion Blur. Las

ventanas de la celda difunde la iluminación. Esto permite a los investigadores realmente ver el tamaño y la formación de hidrato y la evolución de los cristales.

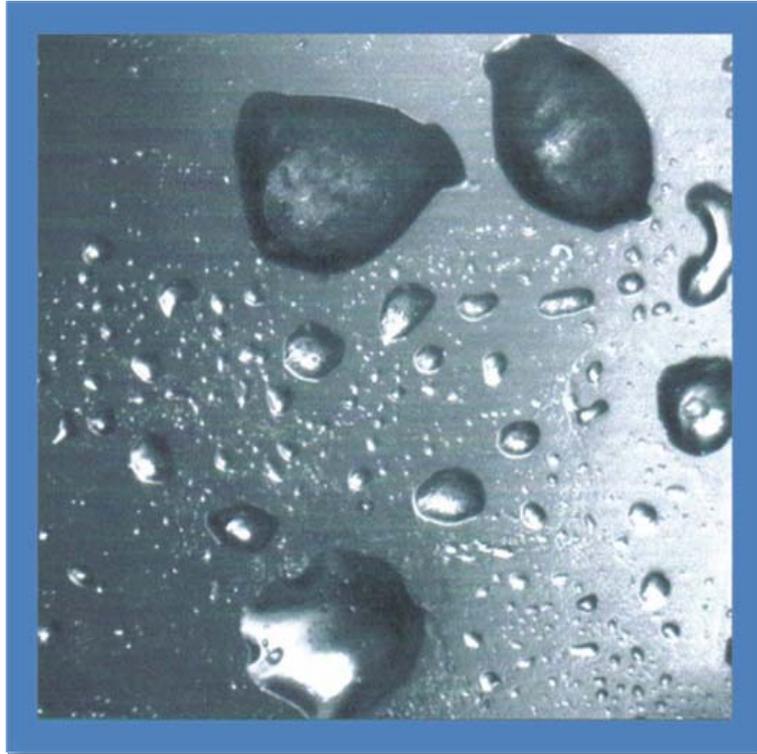
El completo sistema de imagen láser se muestra en la figura 41. Un aire refrigerado de estado sólido láser de diodo, que opera con un 200W de potencia de pico a longitudes de onda de 808nm y un pulso de energía de hasta 20mJ, se combina con una alta resolución de cámara digital capaz de capturar imágenes de hasta 10.000 imágenes por segundo. El sistema también incluye un difusor, una grabadora de movimiento, un controlador, equipos para controlar y almacenar datos, y una grabadora para grabar video las imágenes de los acontecimientos en la celda de zafiro. El sistema puede funcionar a presiones de 1500 psia y temperaturas de 100 ° C hasta -40 ° C.



**Figura 41. Sistema Láser de Imágenes GTI**

Fuente: Dr. R. Sivaraman; “Flow Assurance: Understanding and Controlling Natural Gas Hydrate”, (2002)

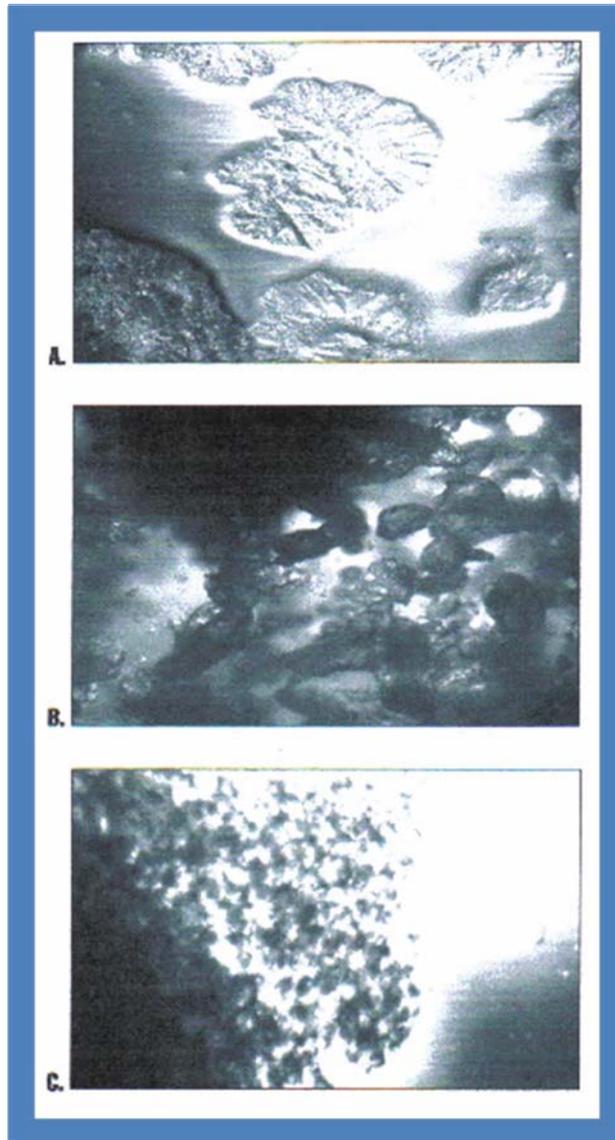
La figura 42 muestra una imagen (de 1 mm x 1 mm) de cristales de hidrato durante la formación.



**Figura 42. Imagen de Láser de Hidrato de Metano Puro**

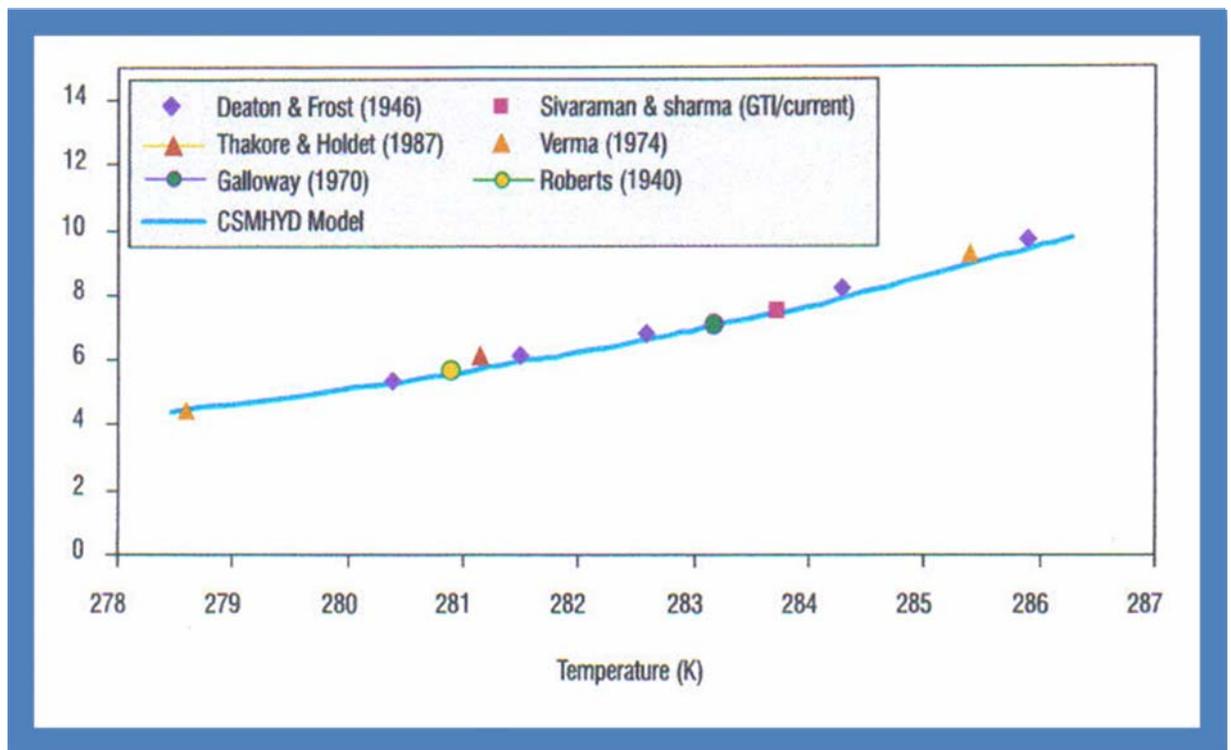
Fuente: Dr. R. Sivaraman; “Flow Assurance: Understanding and Controlling Natural Gas Hydrate”, (2002)

El láser de imágenes también pueden ser utilizado para evaluar la influencia de metanol (el inhibidor de hidratos más común en termodinámica), la condensación, o bajo las dosis de anti-aglomerantes en hidrato de metano. Como se muestra en la Figura 43 el tamaño y la forma de los cristales cambia considerablemente en la presencia de estas sustancias. Estudios en curso también ha confirmado la sospecha de que ciertos fluidos de perforación promueven la formación de hidratos, lo que subraya la necesidad de la pantalla de líquidos perforación antes de su aplicación en ambientes de aguas profundas. Una estrecha relación de los actuales resultados con los datos de la literatura y el modelo desarrollado por E. Dendy Sloan, en Colorado en la Escuela de Minas, (Figura 44).



**Figura 43. Imágenes de láser de hidratos en presencia de: A. Inhibidor de metanol, B. Condensado, C. Anti - aglomerante y condensado.**

Fuente: Dr. R. Sivaraman; "Flow Assurance: Understanding and Controlling Natural Gas Hydrate", (2002).



**Figura 44. Comparación de los datos de laboratorio del GTI con datos de la literatura y el modelo de hidrato de metano puro.**

Fuente: Dr. R. Sivaraman; "Flow Assurance: Understanding and Controlling Natural Gas Hydrate", (2002).

### 3.2.2.2 Espectrometría de resonancia acústica

El espectrómetro de resonancia acústica del GTI utilizada en obras en el principio de Rayleigh y la teoría del sonido de Ferris es la solución para la ecuación Helmholtz para una cavidad esférica. El corazón del sistema es de 25 mm de diámetro que cuenta con dos transductores montado en ángulos de 45 °. Uno transmite ondas acústicas a través del gas natural

y el otro recibe la onda de los frentes que han de recoger la fase de transición o cambios en la mezcla a diferentes presiones y temperaturas. Durante la fase de transición de un líquido, hay un cambio significativo en velocidad del sonido. Debido a que la frecuencia es directamente proporcional a la velocidad del sonido. Cuando la formación de hidratos ocurre, o a la temperatura en equilibrio de hidratos, la frecuencia radial envía señales de sufrir un gran

cambio que se mide en tiempo real. El espectrómetro de resonancia acústica del GTI es un instrumento importante para la investigación de hidrato por lo siguiente:

Indica detección y medición de temperaturas de equilibrio de hidrato, el crecimiento de la histéresis, y la cinética de descomposición

Recoge automatizadamente grandes volúmenes de información sobre el crecimiento de los hidratos

Analiza la formación de hidratos en líquidos oscuros y turbios que hace de la óptica convencional técnica inútil

Estudia el efecto de diferentes fluidos de perforación en la disociación de hidratos (una importante cuestión de seguridad es la estabilidad de el fondo del océano durante la perforación, cuando el hidrato de metano está presente en los sedimentos), y

Estudia la influencia de baja dosis (partes por millones) de los inhibidores en hidratos de metano.

### **3.2.2.3 Calorímetro con diferencial de transporte**

La Calorimetría de garantía de flujo de la GTI, cuenta con una instalación de un sistema de Mettler Toledo DSC821 con un brazo robótico automático que puede analizar 35 muestras en una carga. La DSC es una valiosa herramienta para sondear el impacto de los inhibidores de hidratos del gas natural a bajo niveles de dosificación. El uso de tales inhibidores como el metanol podría salvar millones de dólares en productos de gas por proporcionar alternativas a otros productos químicos tóxicos cuyo exceso de uso podría plantear la seguridad o los problemas ambientales. El sistema También se puede utilizar para diferentes inhibidores en el mercado.

Perfiles de transformación de tiempo y temperatura (TTT) pueden ser construidos a partir de datos DSC isotérmico, dando una información valiosa, no actualmente disponible sobre compleja nucleación de los hidratos y los mecanismos de crecimiento. Los resultados pueden proporcionar calor frente a la temperatura de referencia de flujo, con los calores de fusión y cristalización de hielo y la solución de a los hidratos de manera distinta.

Otras Capacidades. Otros instrumentos clave en la GTI el flujo de hidrato son una garantía con la instalación del cromatógrafo de gases Perkin Elmer (Auto Arnel sistema GC)

y un Dionex de alta presión, cromatógrafo líquido (HPLC) para el gas y el análisis del inhibidor químico.

Un Espectrómetro de sistema de Infrarrojo Perkin Elmer 2000 de transformada de Fourier (FTIR) también se ha añadido para utilización en la investigación de caracterización de hidratos. La instalación también es de GTI equipado con un Sistema Malvern Mastersizer 2000 para el análisis de distribución de partículas y en las emulsiones y suspensiones. Puede detectar partículas en el rango de 0,02 micras y 2000 micras.

#### **3.2.2.4 Pruebas de campo y los planes futuros de el GTI y su socio, Ingeniería de la Estación Experimental Inc. (CEESI), líder en pruebas de campo**

El plan de construir 100 pies de altura, 4 pulgadas de diámetro vertical ascendente, cerca de Fort Collins, Colorado. Los investigadores podrían entonces utilizar tecnología de imágenes por láser para realizar un seguimiento de concentraciones de los inhibidores, ya que desplazarse a través de los elevadores verticales durante cierre y la puesta en marcha de operaciones. El GTI y el CEESI también han presentado una propuesta para el Departamento de Energía, para un programa de investigación para ayudar a resolver los problemas de formación de hidrato de que se producen en el gas natural, cuando se transfiere en un sistema de almacenamiento subterráneo por tubería. Durante esta transferencia, la alta presión, puede desencadenar la formación de hidratos, que puede cortar las válvulas y detener las operaciones. El equipo de espectroscopia de láser de imágenes, acústico, y Calorimetría están plenamente dedicados a la investigación de los hidratos. La adición de estas nuevas capacidades es especialmente oportuna, en vista de que la industria tiene mayor interés en los hidratos de metano en los últimos años y la conciencia de que más es necesario invertir en servicios básicos y la investigación aplicada sobre cuestiones críticas de hidratos.

#### **3.2.3 Técnicas para deshidratar el gas natural**

La mayor parte del agua contenida en el gas natural se encuentra en forma líquida aunque también puede encontrarse en forma de vapor. El agua libre contenida en el gas natural puede ser removida con el uso de separadores (bifásicos o trifásicos), sin embargo para

eliminar el agua que se encuentra en fase de vapor es necesario recurrir a los procesos de deshidratación.

Las técnicas para deshidratar el gas natural son:

Absorción; usando un líquido higroscópico como los glicoles.

Adsorción; utilizando un sólido que adsorbe el agua específicamente, como el tamiz molecular (molecular sieve), gel de sílice (sílica gel) y aluminatos.

Expansión; reduciendo la presión del gas con válvula de expansión y luego separando la fase líquida que se forma. Altamente conocido en los procesos criogénicos para la extracción del líquido del gas natural.

Inyección; bombeando un líquido reductor del punto de rocío como el metanol. Altamente conocido en los procesos de inhibición de la formación de hidratos.

Enfriamiento directo; haciendo pasar la corriente de gas a través de un ventilador o intercambiador de calor y separando los líquidos a la salida del mismo.

### **3.2.3.1 Proceso de absorción**

Consiste en la transferencia de masa selectiva entre uno o más solutos de un fluido a otro, por diferencia de solubilidad de dichos solutos en cada uno de los fluidos.

En una torre contactora el glicol absorbe el agua contenida en la corriente de gas natural, dado que el agua es soluble en el glicol y es insoluble en el gas natural.

Como medios para la absorción existen varios tipos de glicoles pero los más utilizados en la deshidratación del gas natural son: etilenglicol (E.G), dietilenglicol (D.E.G) y trietilenglicol (T.E.G).

Los glicoles son alcoholes múltiples, es decir, son compuestos químicos que poseen dos grupos terminales –OH, los cuales presentan muchas características afines con el agua. La más importante es la capacidad de formar puentes de hidrógenos, que es un tipo de enlace intermolecular que favorece la solubilidad razón por la cual la miscibilidad del agua con estos compuestos es muy elevada.

El trietilenglicol (T.E.G) es aceptado como el más factible económicamente, debido a:

Bajos costos de material y operación.

Alta estabilidad térmica. La temperatura de descomposición teórica es 404°F.

Eficiente regeneración en rehervidores de alta temperatura. Alcanzando concentraciones e 99,9% T.E.G.

Bajo índice de pérdidas por vaporización

### **3.2.3.1.1 Principales factores que influyen en el deterioro del glicol**

Oxidación

Descomposición térmica.

Contaminación con sal.

Presencia de partículas sólidas.

Presencia de hidrocarburos.

Formación de espumas

PH bajo.

La mayor limitación de T.E.G como agente deshidratador es el mínimo punto de rocío en el gas. Es muy difícil obtener valores de punto de rocío menores de  $-25^{\circ}\text{F}$ ; por lo que en los procesos criogénicos se hace necesario la utilización de procesos de extracción profunda adicionales como lo son el uso de tamices moleculares.

### **3.2.3.2 Proceso de adsorción**

Consiste en la fijación de un gas o vapor sobre la superficie de un sólido sin que haya reacción con las moléculas de la superficie sólida.

Las operaciones de adsorción se basan en la capacidad especial que presentan ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en su superficie, quedando adheridas a ésta. De esta manera los componentes de una solución líquida, bien los de una corriente gaseosa pueden ser separados por medio de la adsorción.

Cuando ocurre el equilibrio entre una fase gaseosa y una superficie sólida; la concentración de las moléculas a adsorber es mayor cerca de la superficie que en el resto de la masa gaseosa.

Este fenómeno es fácilmente reversible, ya que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción que se producen entre las moléculas de sólido (adsorbente) y las de las sustancias retenidas (adsorbato).

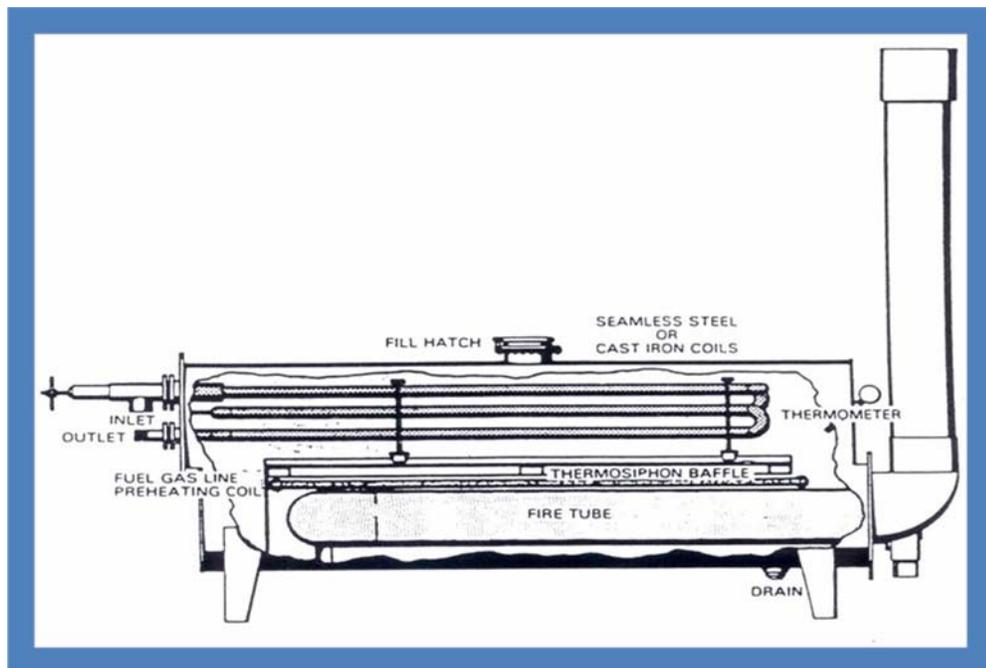
### 3.2.3.3 La inhibición de hidratos

La formación de hidratos puede ser prevenida por la aplicación de algunos de los métodos explicados anteriormente pero en algunos casos, sin embargo, su aplicabilidad puede no ser ni práctica ni económicamente factible.

En estos casos la inhibición puede ser un efectivo método para prevenir la formación de hidratos en las líneas de gas. La inhibición utiliza la inyección de inhibidores químicos dentro del sistema para así modificar el comportamiento de la mezcla ante los cambios de presión y temperatura y la cinética y morfología de formación de hidratos.

#### 3.2.3.3.1 Inhibición de hidratos por calentamiento indirecto

Se utilizan en sistemas de recolección de gas. Consisten de una carcasa exterior, una caja de fuego, serpentines de flujo, baño de agua o agua-glicol, sistema de control de gas combustible. se inhiben los hidratos por un aumento de la temperatura del gas.



**Figura 45. Inhibición de hidratos por calentamiento indirecto.**

Fuente: Ing. A. Turrís. “Fundamentos de Gas Natural”, (2005). [25]

### 3.2.3.3.2 Inhibidores de hidratos termodinámicos

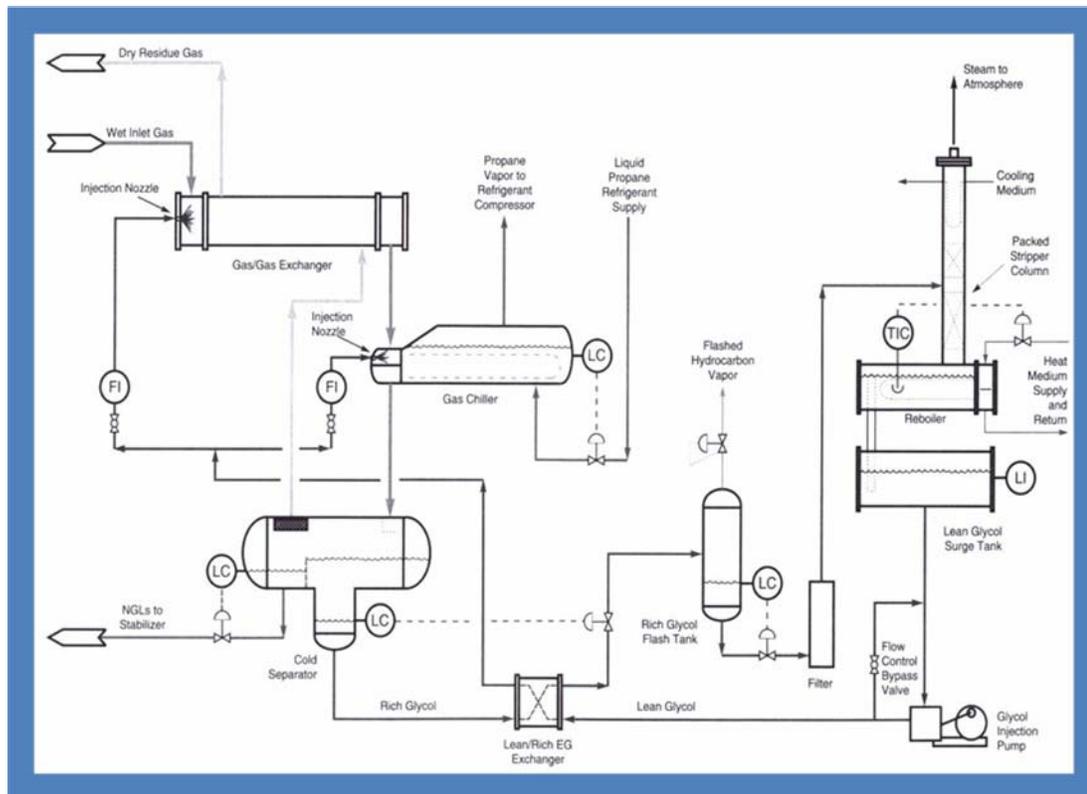
Estos químicos trabajan alterando el potencial químico de la fase acuosa de modo tal que la curva de disociación de equilibrio es desplazada a temperaturas menores y a presiones mayores. Ellos son agregados a concentraciones relativamente altas (10 – 60% en peso en la fase acuosa) y como ejemplos podemos incluir al metanol y los glicoles. Además las sales inorgánicas que se encuentran naturalmente en el agua de mar y en el agua de formación también actúan como inhibidores termodinámicos. [26]

La inhibición utiliza la inyección de uno de los glicoles o metanol dentro de una corriente del proceso donde estos pueden combinarse con la fase acuosa condensada para bajar la temperatura de formación de hidratos a una presión dada. Tanto el glicol como el metanol pueden ser recuperados con la fase acuosa, regenerados y reinyectados. Para la inyección continua en servicio por debajo de  $-40^{\circ}\text{F}$ , uno de los glicoles ofrece una ventaja económica versus al metanol recuperado por destilación. A condiciones criogénicas (por debajo de  $-40^{\circ}\text{F}$ ) el metanol es usualmente preferido, porque la viscosidad del glicol hace difícil una separación efectiva. El etilenglicol (E.G), dietilenglicol (D.E.G), y trietilenglicol (T.E.G), han sido usados para inhibición de hidratos. El más popular ha sido el etilenglicol porque de todos ellos es el de más bajo costo, de más baja viscosidad y es el menos soluble en los hidrocarburos líquidos.

Para hacer efectivo el proceso, el inhibidor debe estar presente en el mismo punto donde el gas húmedo es enfriado hasta su temperatura de formación de hidratos. Por ejemplo en las plantas de refrigeración los inhibidores de glicol son típicamente rociados en las caras de los tubos de los intercambiadores de gas para que estos puedan fluir con el gas a través del tubo. Cuando el agua condensa, el inhibidor se presenta para mezclarse con el agua y prevenir los hidratos. La inyección debe ser de una manera que permita una buena distribución para cada tubo en enfriadores o intercambiadores de calor que operan por debajo de la temperatura de formación de hidratos.

La mezcla del inhibidor y del agua condensada es separada de la corriente de gas junto con una corriente de hidrocarburos líquidos. En ese punto, el punto de rocío del agua en la corriente de gas es esencialmente igual a la temperatura de separación. La solución de agua, glicol e hidrocarburos líquidos puede emulsionar cuando es agitada o cuando es expandida de una alta presión a una baja presión, por ejemplo en una válvula de expansión JT. La figura. 46

muestra un diagrama de flujo para un típico ejemplo de inyección en un sistema de refrigeración.



**Figura 46. Proceso típico de inyección de EG en un sistema de refrigeración.**

Fuente: Ing. A. Turris. "Fundamentos de Gas Natural", (2005).

### 3.2.4 Selección del inhibidor

El conocimiento de la composición del gas natural es muy importante para seleccionar el glicol a ser usado. Si una línea transporta solo gas natural, el etilenglicol es el más usado ya que tiene una solubilidad mas baja en los hidrocarburos de peso molecular alto.

Por otro lado, si las pérdidas de vaporización son altas, los dietileno o trietileno glicol son los más convenientes debido a tener una presión de vapor bajo, sin embargo debido a su peso molecular más alto, no serán tan eficaces como el etileno en su habilidad para impedir la formación de hidratos.

Aunque el etileno glicol normalmente es la mejor opción para la inhibición de hidratos, no es muy práctico su uso en equipos de deshidratación de gas debido a su presión de vapor

alta, mientras que los dietilen o trietilen están mejor preparados para ser usados en unidades de deshidratación. Por consiguiente, siempre que en la deshidratación se use junto con la inyección de glicol, es normalmente muy ventajoso usar un solo glicol, siendo el dietilenglicol el que mejor se adapta en los sistemas combinados.

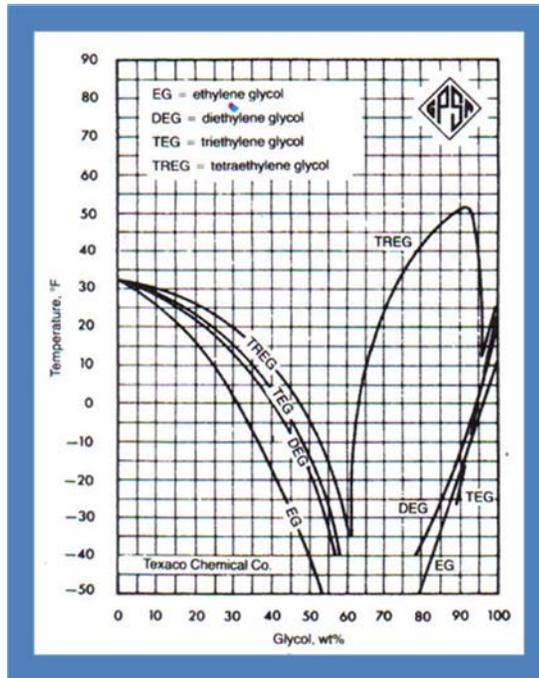
### **3.2.5 Determinación de la tasa de inyección de metanol para la inhibición hidratos en gas natural**

Con el uso de los inhibidores, la inyección de éste puede distribuirse en tres distintas fases: la fase del hidrocarburo vapor, la fase del hidrocarburo líquido, y la fase acuosa, en la cual ocurre la inhibición de los hidratos, y el inhibidor impacta la citada inhibición de formación de estos hidratos. De manera que la concentración del inhibidor en la fase acuosa es de importancia.

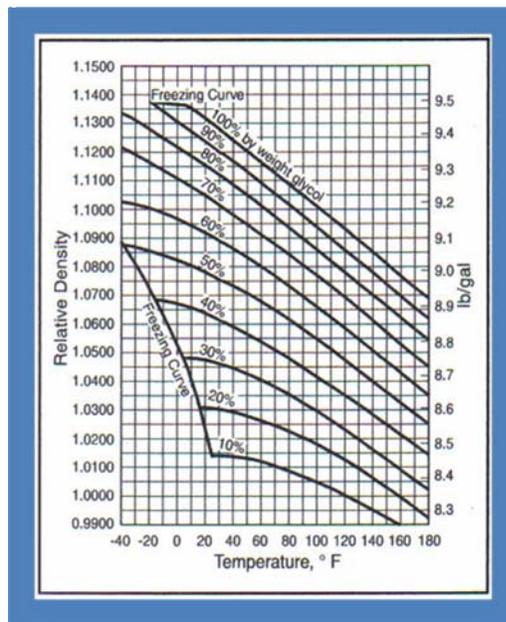
Varios modelos se han desarrollado para la predicción de las condiciones de formación de hidratos en presencia de un inhibidor. Las correlaciones de Hammerschmidt [27], Nielsen and Bucklin [28], Carroll [34] y Moshfeghian-Maddox [35] son aplicadas para predecir las concentraciones de los inhibidores en la solución acuosa, y para la reducción de la temperatura de formación de los mismos. La aplicabilidad y sencillez son las ventajas de estas correlaciones, y éstas son aplicables hasta con calculadora simple manual. Los paquetes de simulación tales como el ProMax®, HYSYS® y GCAP están disponibles para efectuar las predicciones sobre el efecto de los inhibidores sobre la formación de los hidratos.

Una separación óptima permitirá casi una recuperación completa del glicol diluido para una posterior regeneración y reinyección. El regenerador en un sistema de inyección de glicol debe ser operado para producir una solución de glicol regenerado que tendrá un punto de congelación por debajo de la mínima temperatura encontrada en el sistema. Fig. 56 muestra el punto congelación de distintas concentraciones de soluciones acuosas de glicol.

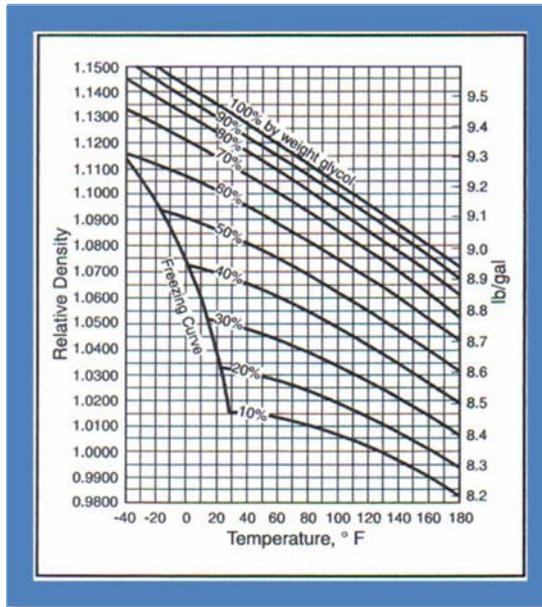
Las propiedades físicas de los glicoles más comunes y las mezclas glicol agua se dan en la figura 48 hasta la figura. 59. Información tabulada para el metanol y glicol puro se muestra en la fig. 60.



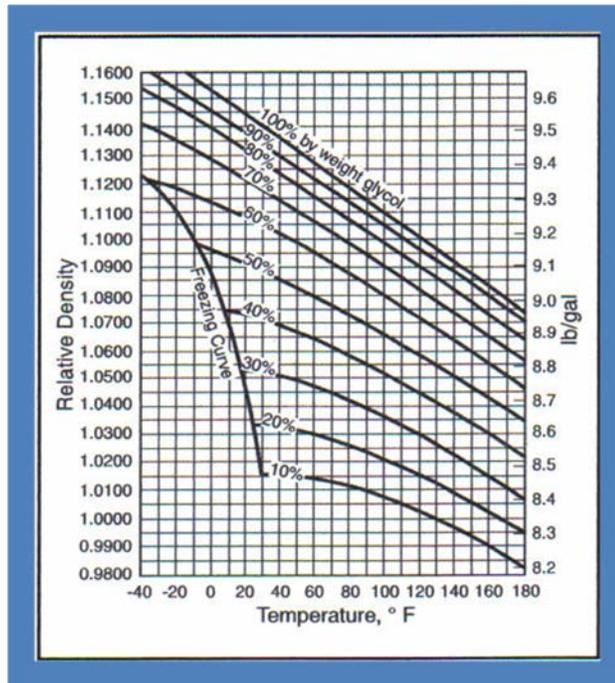
**Figura 47. Puntos de congelación de soluciones acuosas con glicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



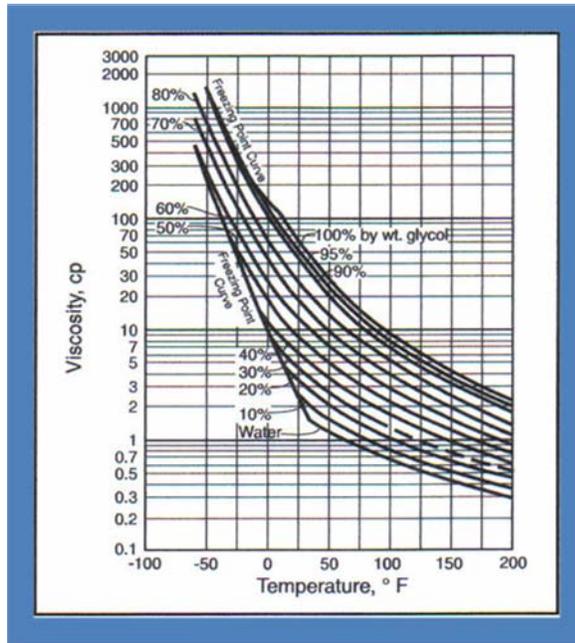
**Figura 48. Densidades de Soluciones Acuosas de Etilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA



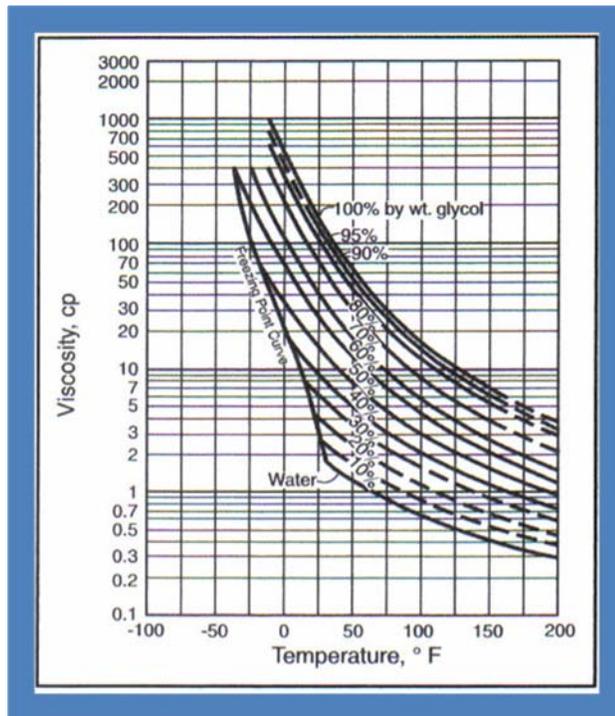
**Figura 49. Densidades de soluciones acuosas de dietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



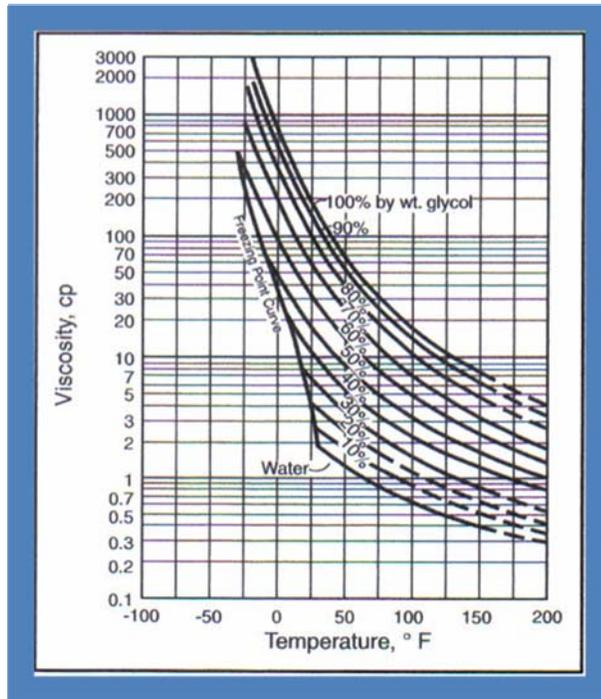
**Figura 50. Densidades de soluciones acuosas de trietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



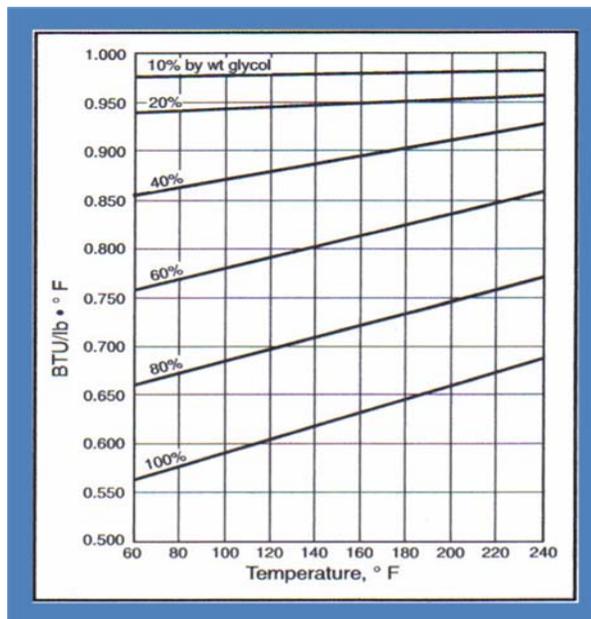
**Figura 51. Viscosidades de soluciones acuosas de etilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



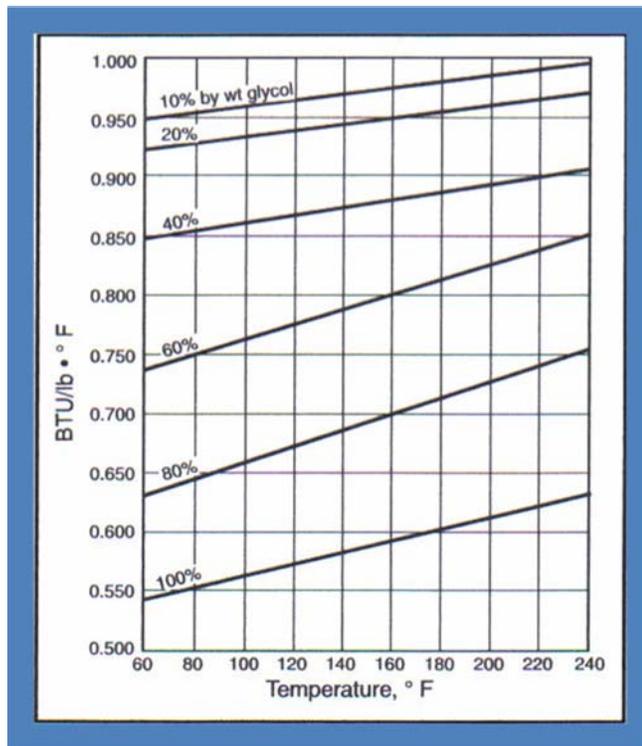
**Figura 52. Viscosidades de soluciones acuosas de dietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



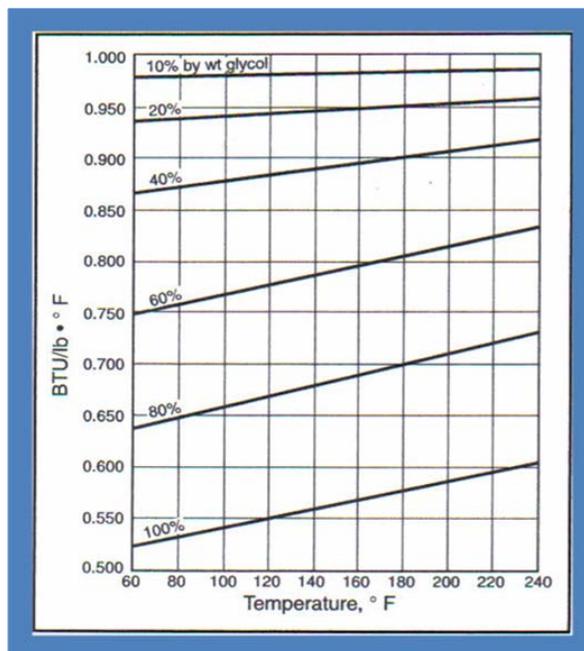
**Figura 53. Viscosidades de soluciones acuosas de trietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



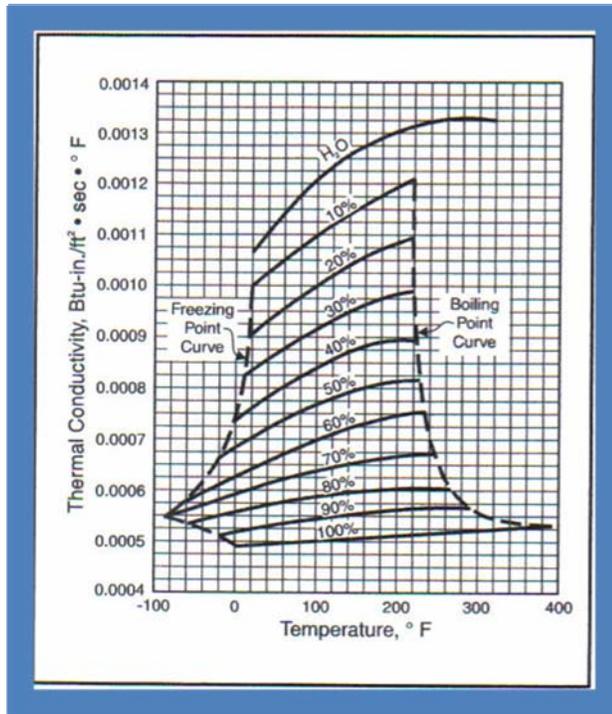
**Figura 54. Capacidad calorífica de soluciones acuosas de etilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



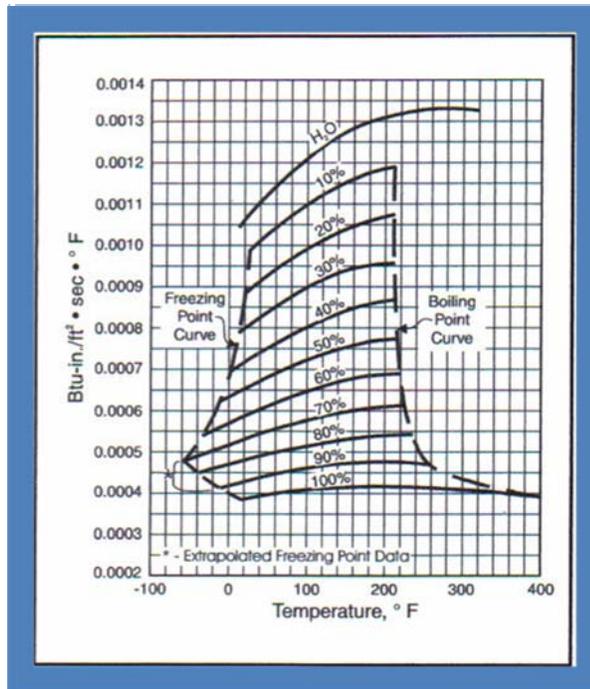
**Figura 55. Capacidad calorífica de soluciones acuosas de dietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



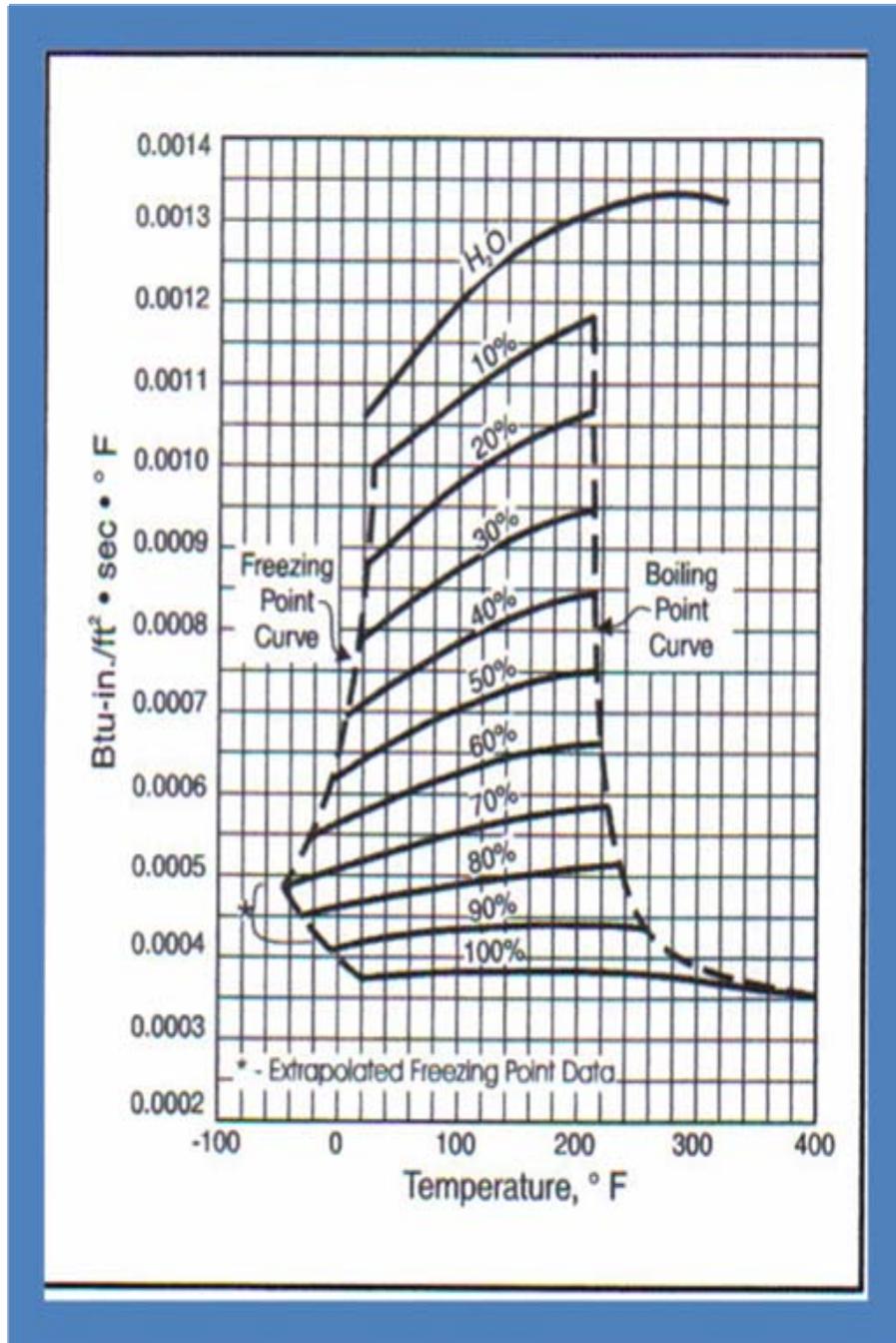
**Figura 56. Capacidad calorífica de soluciones acuosas de trietilenglicol.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



**Figura 57. Conductividad térmica de etilenglicol – mezcla.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



**Figura 58. Conductividad térmica de dietilenglicol – mezcla.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



**Figura 59. Conductividad térmica de trietilenglicol – mezcla.**  
Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

**TABLA 13. PROPIEDADES FÍSICAS DE SELECCIÓN DE GLICOLES Y METANOL.**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

	Ethylene Glycol	Diethylene Glycol	Triethylene Glycol	Tetraethylene Glycol	Methanol
Formula	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Molecular Weight	62.1	106.1	150.2	194.2	32.04
Boiling Point* at 760 mm Hg, °F	387.1	472.6	545.9	597.2	148.1
Boiling Point* at 760 mm Hg, °C	197.3	244.8	285.5	314	64.5
Vapor Pressure at 77°F (25°C) mm Hg	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	120
Density (g/cc) at 77°F (25°C)	1.110	1.113	1.119	1.120	0.790
(g/cc) at 140°F (60°C)	1.085	1.088	1.092	1.092	
Pounds Per Gallon at 77°F (25°C)	9.26	9.29	9.34	9.34	6.59
Freezing Point, °F	8	17	19	22	-144.0
Freezing Point, °C	-	-6.5	-7.3	-4.2	
Viscosity in centipoise at 77°F (25°C)	16.5	28.2	37.3	44.6	0.52
at 140°F (60°C)	4.68	6.99	8.77	10.2	
Surface Tension at 77°F (25°C), dynes/cm	47	44	45	45	22.5
Refractive Index at 77°F (25°C)	1.430	1.446	1.454	1.457	0.328
Specific Heat at 77°F (25°C) Btu/(lb·°F)	0.58	0.55	0.53	0.52	0.60
Flash Point, °F (PMCC)	240	255	350	400	53.6
Fire Point, °F (C.O.C.)	245	290	330	375	

Note: These properties are laboratory results on pure compounds or typical of the products, but should not be confused with, or regarded as, specifications.

\* Glycols decompose at temperatures below their atmospheric boiling point. Approximate decomposition temperatures are:

Ethylene Glycol	329°F	Triethylene Glycol	404°F
Diethylene Glycol	328°F	Tetraethylene Glycol	460°F

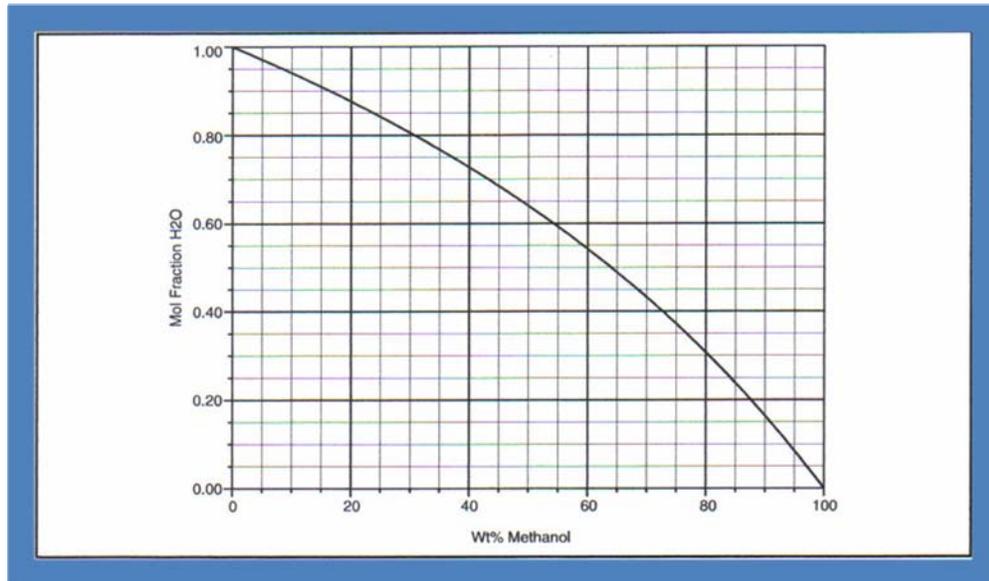
La concentración mínima de inhibidor en la fase de agua libre puede ser aproximada por la ecuación 5 [27]

$$d = \frac{2335X_1}{MW_1(1-X_1)} \quad (\text{Ec.5})$$

La ecuación 5 no debe utilizarse más allá del 20-25% en peso de metanol y 60-70% en peso para los glicoles. Para las concentraciones de metanol hasta alrededor del 50%, la ecuación de Nielsen-Bucklin [28] proporciona mejor precisión:

$$d = -129.6 \ln(X_{H_2O}) \quad (\text{Ec.6})$$

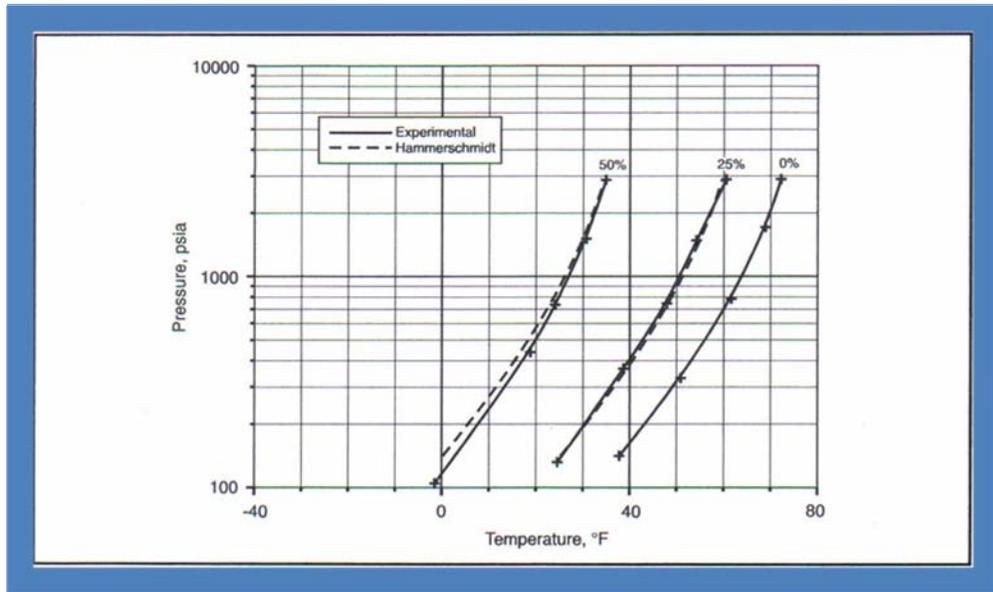
Tenga en cuenta que " $X_{H_2O}$ " en la ecuación 6 es una fracción molar, no una fracción de masa. La figura 60 prevé la conversión de porcentaje de masa de metanol a fracción molar de agua.



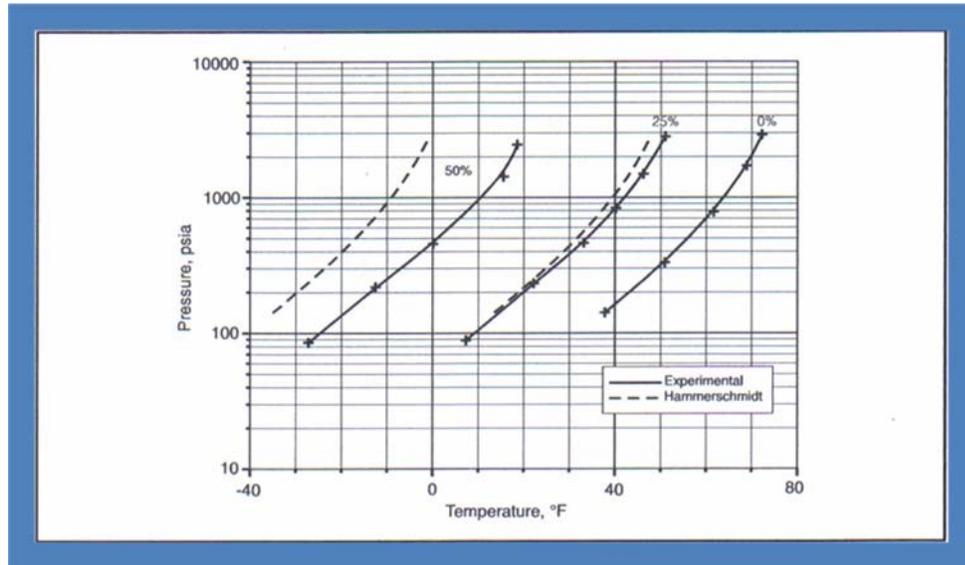
**Figura 60. Fracción Molar vs. Porcentaje en Peso de Metanol.**  
Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

Maddox [29] presenta un método para calcular la concentración de ambos inhibidores, metanol y EG. El método iterativo converge fácilmente, pero después de unas pocas iteraciones.

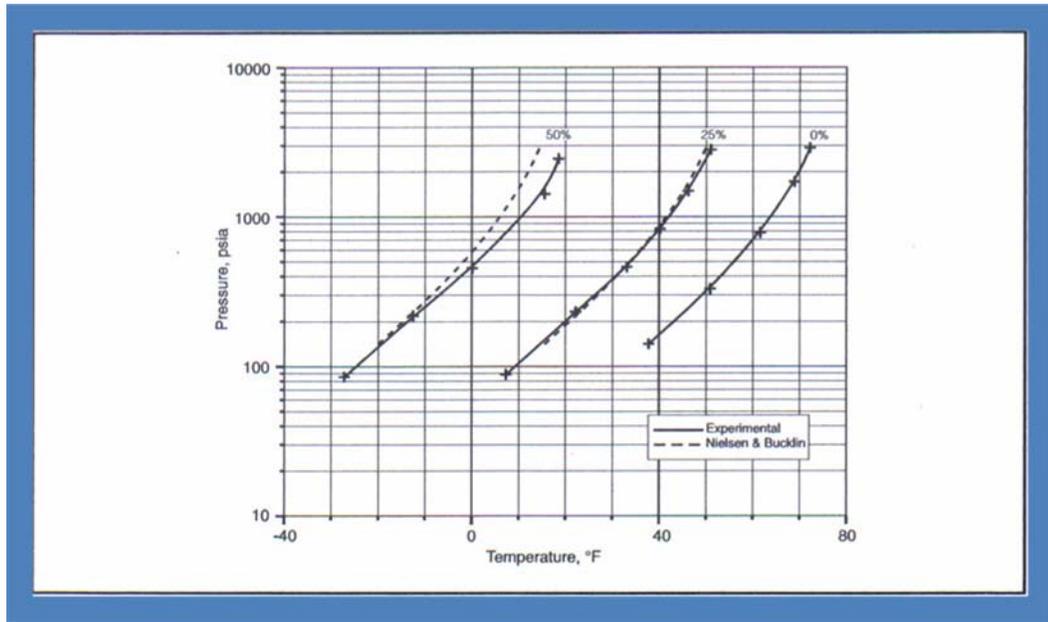
Las figuras 61 a las 75 proporcionan una comparación de correlaciones de varios inhibidores con datos experimentales [30, 31, 32]. Estos datos experimentales a altas concentraciones de inhibidor son limitados.



**Figura 61. Inhibición de hidratos con etilenglicol: Hammerschmidt vs. datos experimentales [30].**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.

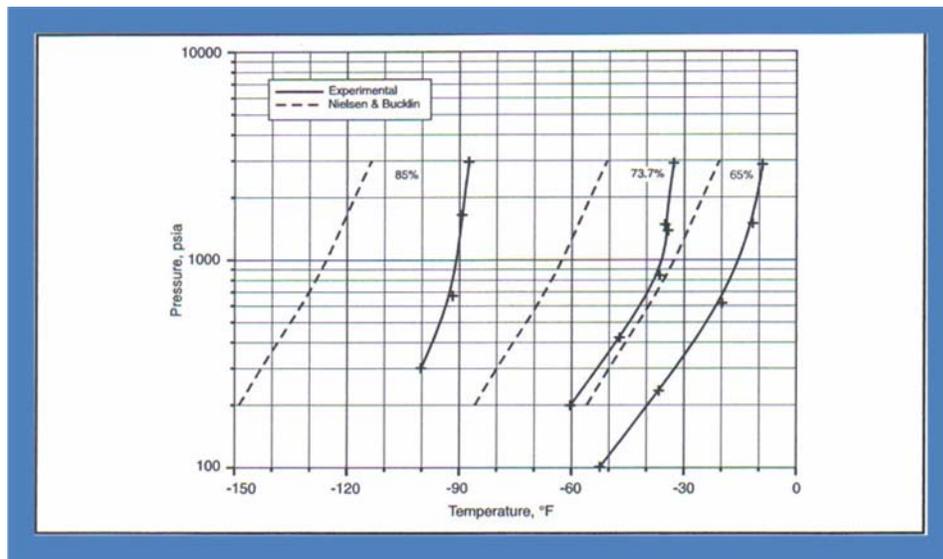


**Figura 62. Inhibición de hidratos con etilenglicol: Hammerschmidt vs. datos experimentales [30].**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



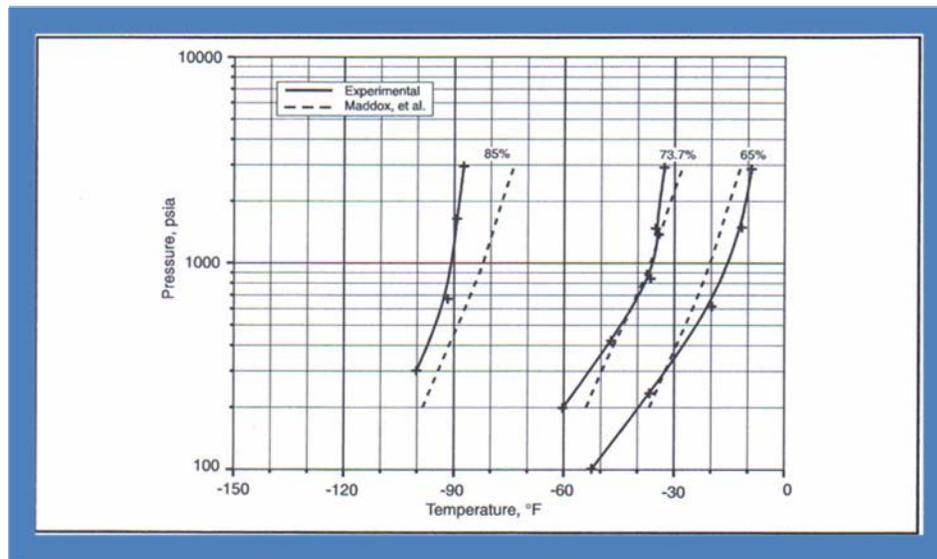
**Figura 63. Inhibición de hidratos con metanol: Nielsen & Bucklin [28] vs. datos experimentales [30].**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



**Figura 64. Inhibición de hidratos con metanol: Nielsen & Bucklin [28] vs. datos experimentales [30].**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA.



**Figura 65. Inhibición de hidratos con metanol: Maddox [29] vs. datos experimentales [30].**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

Una vez que la concentración del inhibidor se ha calculado, la masa de inhibidor necesaria en la fase con agua se calculará a partir de Ecuación 7.

$$m_i = \frac{X_R \cdot m_{H_2O}}{X_L - X_R} \quad (\text{Ec. 7})$$

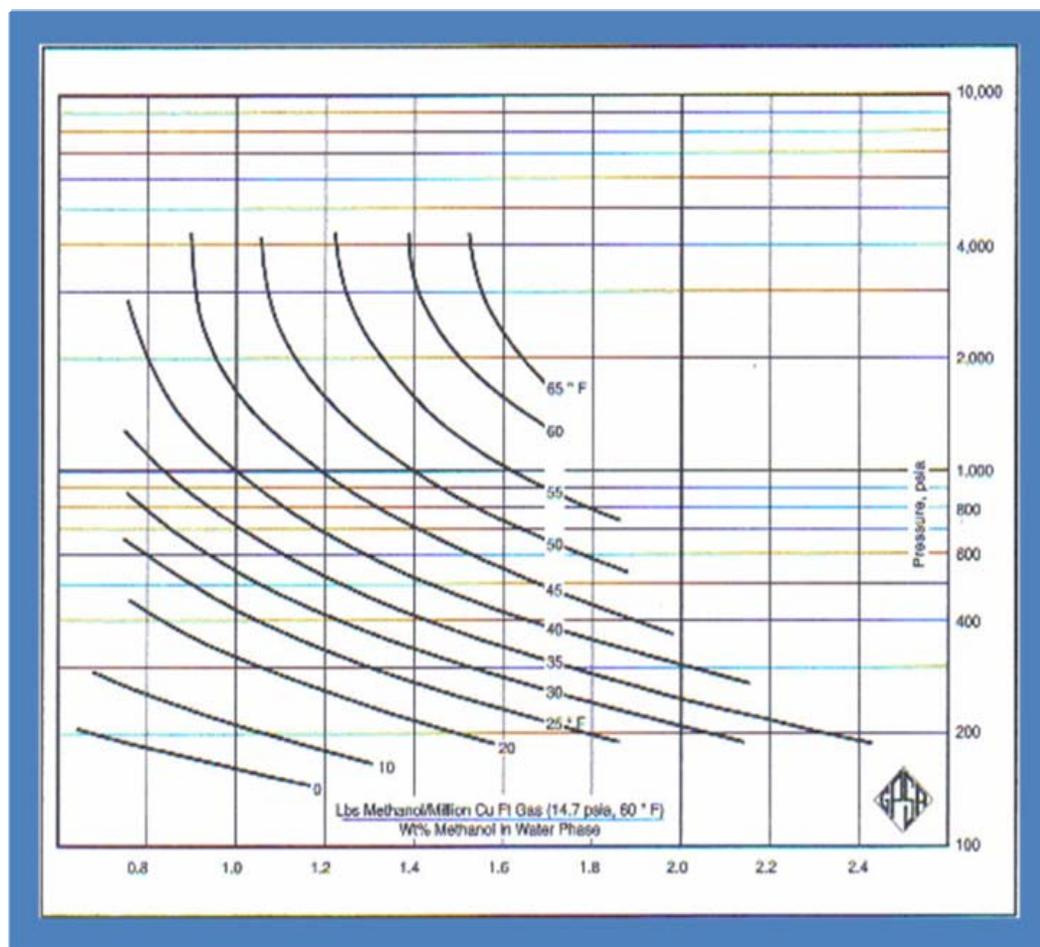
La cantidad de inhibidores que se inyecta no sólo debe ser suficiente para prevenir la congelación de los inhibidores y de la fase de agua, sino también debe ser suficiente para proporcionar el equilibrio de la fase vapor y el inhibidor de la solubilidad del inhibidor en cualquier de hidrocarburos líquidos. La presión de vapor de metanol es alta suficientes cantidades significativas que se vaporizan.

Las pérdidas vaporización de Metanol pueden ser estimadas a partir de la figura 66 [33].

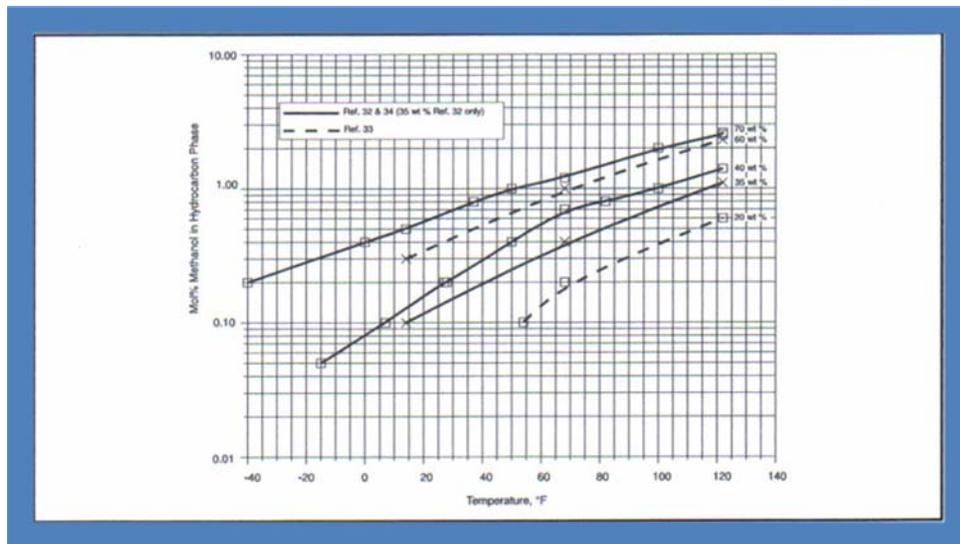
La figura 66 se extrapola por encima de los 700 psia. Estudios recientes indican la figura 56 puede subestimar la fase vapor de metanol superiores a las pérdidas presiones.

Las pérdidas vaporización de Glicol son en general muy pequeñas y suelen ser ignoradas en los cálculos.

Las pérdidas del Inhibidor de hidrocarburos en la fase líquida son más difíciles de predecir. La solubilidad es una fuerte función de las composiciones de la fase de agua y de la fase de hidrocarburos. La figura 67 presenta datos experimentales [34], que muestra la solubilidad de metanol [35-36] en un líquido de hidrocarburos parafínicos en función de la temperatura y la concentración de metanol.



**Figura 66. Proporción de la composición de vapor de metanol a composición de metanol líquido.**  
 Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPA.



**Figura 67. Solubilidad del metanol en hidrocarburos parafínicos [34,35, 36] vs temperatura en diversas concentraciones de metanol**

Fuente: Engineering Data Book English & SI Versions, 12th Edition GPSA

La solubilidad del Metanol en hidrocarburos nafténicos es ligeramente inferior a los parafínicos, pero la solubilidad en los hidrocarburos aromáticos puede ser de cuatro a seis veces mayor que en las parafínicos. Por ejemplo, en la solubilidad de la fase líquida de hidrocarburos es muy pequeño [37]. La solubilidad de 0,3 libras por cada 1000 galones. (EE.UU.), de NGL a menudo se utiliza para fines de diseño. Sin embargo, el arrastre y otras pérdidas materiales puede resultar en pérdidas totales significativamente superior a esta.

#### Ejemplo Problema 5

De una plataforma en alta mar sale 100 MMscf / d gas natural a 100 ° F y 1200 psia. El gas entra en tierra a 40 ° F y 900 psia. La temperatura de hidrato del gas es 65 ° F. La producción de condensado asociado es de 10 bbl / MMscf. El condensado tiene una gravedad API de 50 y 140 MW. Calcular la cantidad del inhibidor metanol y 80% en peso de EG requerida para prevenir la formación de hidratos en la tubería.

#### Solución

1. Calcular la cantidad de agua condensada por día de la fig. 26,

$$W_{in} = 53.0 \text{ lb/ MMscf}$$

$$\underline{W_{in} = 9.5 \text{ lb/ MMscf}}$$

$$\Delta W = 43.5 \text{ lb/ MMscf}$$

$$\text{Agua condensada} = (100) (53 - 9,5) = 4350 \text{ lb / día}$$

2. Es necesario calcular la concentración del inhibidor metanol de la ec. 5 y 6.

$$d = 25^{\circ}\text{F} \quad \text{MW} = 32$$

Para resolver  $X_I$

$$X_I = 0.255, \quad \text{Ec. 5}$$

$$X_I = 0.275, \quad \text{Ec. 6 (utilizar este valor en los cálculos)}$$

3. Calcule el índice de masa del inhibidor en fase de agua (asumir que se inyecta 100% de metanol)

$$m_i = \frac{X_R \cdot m_{H_2O}}{X_L - X_R} = \frac{(0.275)(4350)}{(1-0.275)} = 1650 \text{ lb/día}$$

4. Estimación de las pérdidas de vaporización fig. 66.

$$\text{@ } 40^{\circ} \text{ F y } 900 \text{ psia, las pérdidas} = 1.05 \frac{\text{lb/MMscf}}{\text{wt\%MeOH}}$$

$$\text{Pérdidas diarias} = (1,05) (100) (27,5) = 2890 \text{ lb / día}$$

5. Estimación de pérdidas de hidrocarburos en fase líquida de la fig. 67.

@ 40 ° F y 27,5% en peso de MeOH,  $X_{\text{MeOH}} \approx 0,2\%$  mol libras mol de condensado por día

$$\left(\frac{100\text{MMscf}}{\text{día}}\right)\left(\frac{10\text{bbl}}{\text{MMscf}}\right)\left(\frac{(350)(0.78)\text{lb}}{\text{bbl}}\right)\left(\frac{1\text{lb}\cdot\text{mol}}{140\text{lb}}\right) = 1950\text{lb}\cdot\text{mols}/\text{día}$$

$$\begin{aligned}\text{Lb}\cdot\text{mol de Metanol} &= (1950)(0.002) \\ &= 3.9 \text{ lb}\cdot\text{mol}/\text{día}\end{aligned}$$

$$\text{Lb de Metanol} = (3.9)(32) = 125 \text{ lb}/\text{día}$$

$$\text{Tasa total de inyección de Metanol} = 1650 + 2890 + 125 = 4665\text{lb} / \text{día}$$

El metanol en la fase gaseosa puede ser recuperado por la condensación con el resto de agua en los procesos de refrigeración. Asimismo, el metanol en la fase de condensación pueden ser recuperado por el agua por abajo del agua de lavado.

80% en peso de EG

1. Calcular la concentración del inhibidor requiere Ec. 5.

$$d = 25^{\circ}\text{F} \quad \text{MW} = 62$$

Para resolver  $X_1$

2. Calcule índice de masa inhibidor en fase de agua.

$$m_1 = \frac{(0.40)(4350)}{(0.8-0.4)} = 4350\text{lb}/\text{día}$$

La vaporización de hidrocarburos líquidos y las pérdidas son insignificantes.

Las pérdidas de inhibidor representan un importante costo de operación y puede causar problemas en las unidades de proceso. La separación eficiente del inhibidor debe ser proporcionada.

Siendo la inyección de metanol lo que nos ocupa, debido a que el tema en estudio es específicamente con éste inhibidor.

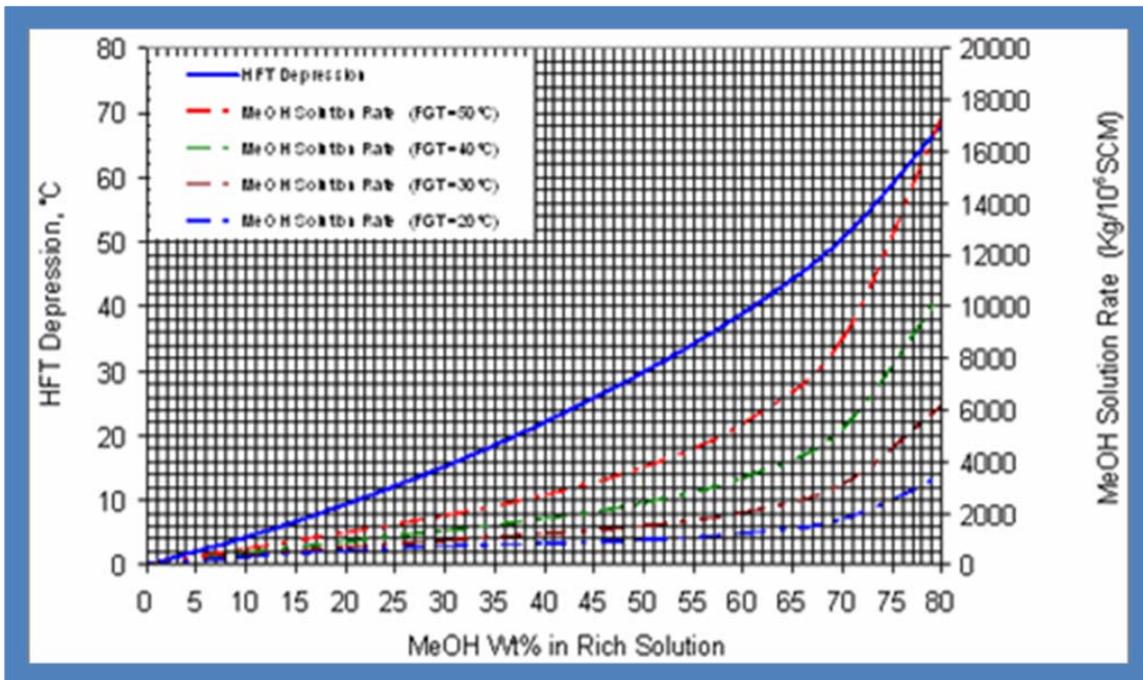
La inyección de metanol en la corriente de gas para prevenir la formación de hidratos en algunos puntos estratégicos del sistema, es la referencia como agente inhibidor de hidratos en la terminología de la industria petrolera.

### **3.2.5.1 Caso en Estudio**

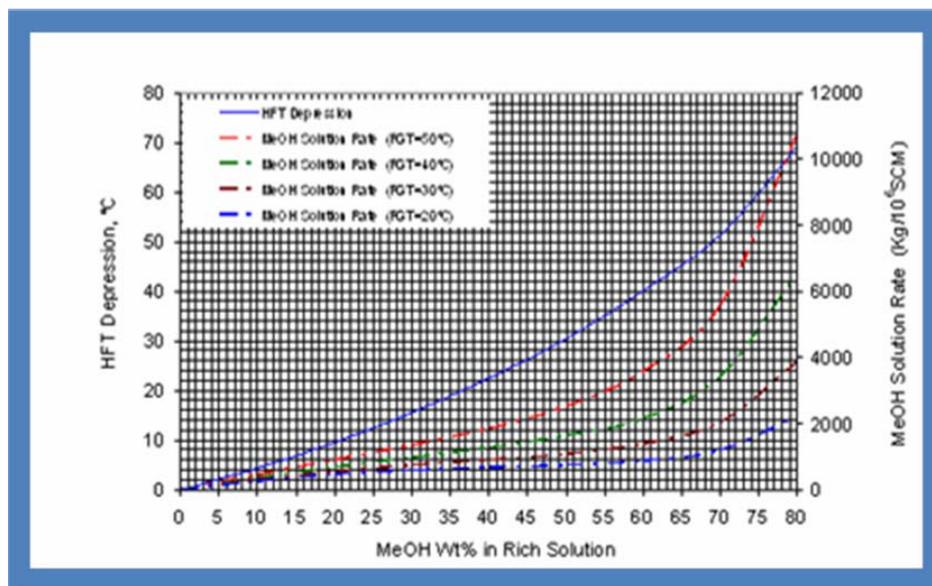
La tasa de inyección es función de la temperatura del gas de alimentación (FGT), presión (FGP), densidad relativa (SG), la reducción en la temperatura de formación de hidratos (HFTD), y la concentración de la solución pobre. Recientemente, Moshfeghian y Taraf [39-41] propusieron un método gráfico de atajo para predecir el porcentaje de peso y caudal requeridos del MEG o MeOH para el logro de una depresión de la temperatura de hidratación en las mezclas del gas natural. [38]

Según los diagramas presentados por Moshfeghian y Taraf [41] se pueden utilizar para determinar la concentración del MeOH en la solución rica, y la tasa total de inyección requerida para la temperatura indicada de formación de hidratos.

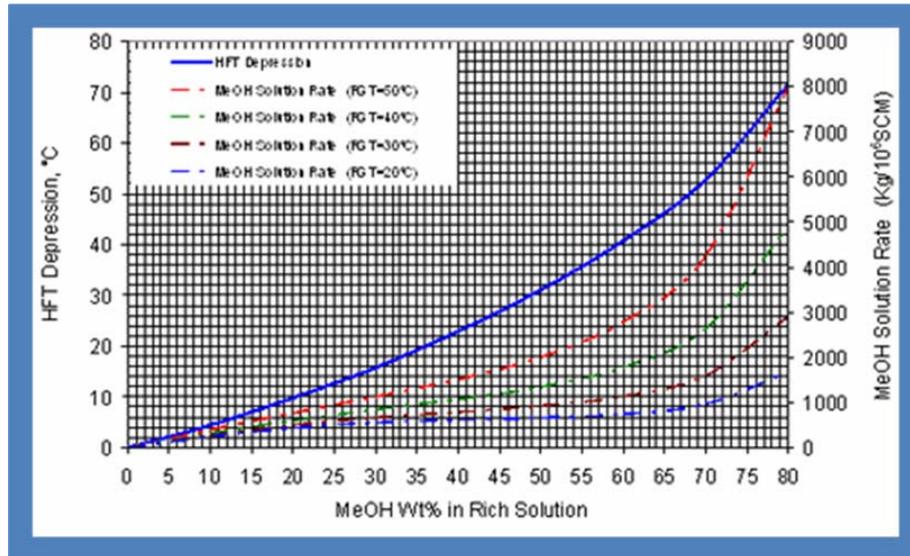
Las figuras 68 a la 71 son aplicables para cualquier gas húmedo con una gravedad específica de 0-60. Nótese que la coordenada y de la derecha representa la tasa total de inyección de MeOH la cual puede distribuirse tanto en la fase de hidrocarburo gaseoso, la de líquido, y la solución rica. Para poder ampliar la aplicación de esta correlación a los gases con otras gravedades específicas, dos factores de corrección  $W1$  y  $W2$  deben aplicarse.



**Figura 68 Reducción de HFT y tasa de solución de MeOH vs % en peso de solución rica de MeOH @ 3 MPa utilizando el 100% en peso de MeOH solución de magra.**  
 Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003).

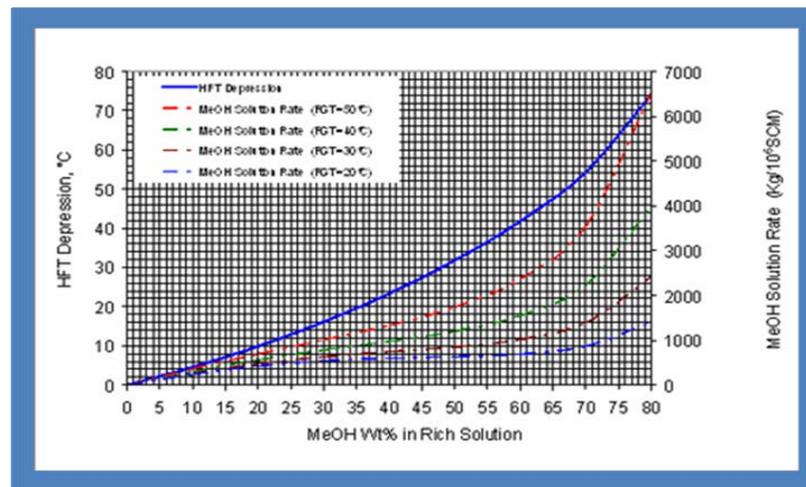


**Figura 69. Reducción de HFT y tasa de solución de MeOH vs % en peso de solución rica de MeOH @ 5 MPa utilizando el 100% en peso de MeOH solución de magra.**  
 Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003).



**Figura 70 Reducción de HFT y tasa de solución de MeOH vs % en peso de solución rica de MeOH @ 7 MPa utilizando el 100% en peso de MeOH solución de magra.**

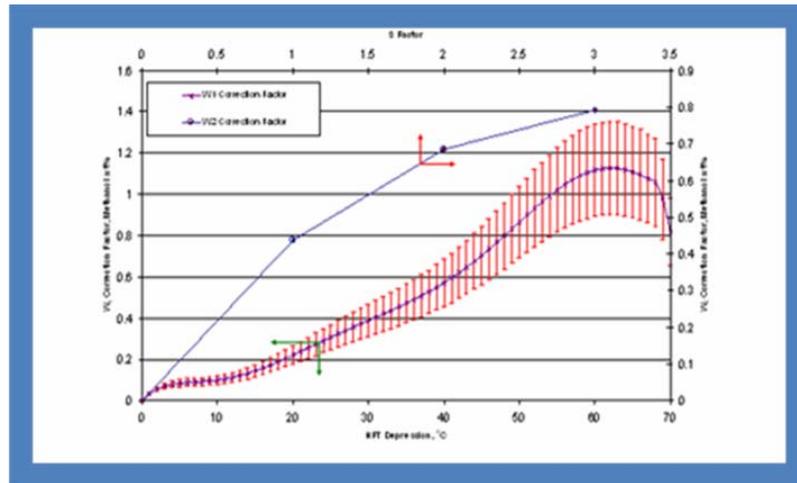
Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003)



**Figura 71 Reducción de HFT y tasa de solución de MeOH vs % en peso de solución rica de MeOH @ 9 MPa utilizando el 100% en peso de MeOH solución de magra.**

Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003).

Estos factores de corrección se usan para corregir la concentración del inhibidor rico en función de otras densidades relativas (0.65 – 0.80) los cuales se muestran en la Figura 72.



**Figura 72. Porcentaje en peso de metanol de los factores de corrección ( $W_1$  y  $W_2$ ) en función del factor de reducción HFT y S, respectivamente.**

Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003).

$W_1$  es el factor de corrección debido a la diferencia de la concentración del inhibidor en la solución rica que refleja diferentes depresiones en el punto de hidratación. Este factor es aplicable para gravedades específicas mayores a 0.6.  $W_2$  es el factor de corrección debido a la diferencia en las concentraciones en la solución rica causada por la diferencia en las gravedades específicas del gas. Para determinar  $W_2$ , el factor S se define como sigue:

$$S = \frac{(\text{Gravedad Especifica} - 0.65)}{0.05} \quad (\text{Ec.8})$$

Mediante el Factor S,  $W_2$  se puede determinar fácilmente de la figura 72. El factor de corrección se aplica para los gases de gravedades de 0.65 y mayores. Aplicando  $W_1$ , y  $W_2$  el porcentaje de peso corregido obtenido de las figuras 58 a la 61 se puede determinar como sigue:

$$\Delta W = W_1 + W_2$$

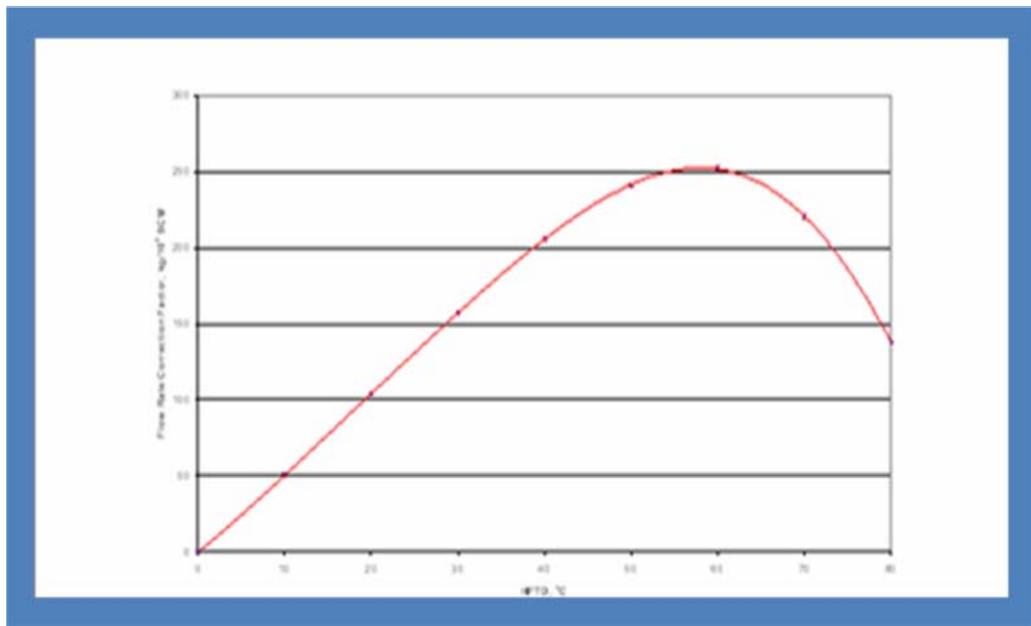
$$Wt_r = Wt_{fg} - \Delta W \quad (\text{Ec.9})$$

Los caudales obtenidos (figuras 68 - 71) deben corregirse adicionalmente aplicando el factor de corrección de flujo (FLC) presentado en la Figura 83.

Este factor se puede aplicar como sigue:

$$\text{Caudal} = \text{Caudal}_{fg} + F \times \text{FLC}$$

$$F = \frac{(\text{Gravedad Especifica} - 0.65)}{0.05} \quad (\text{Ec.10})$$



**Figura 73. Factor de corrección del caudal de metanol (FLC) en función de la reducción de HFT.**

Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", Gulf Professional Publishing, (2003).

Considerando los factores arriba citados, las gráficas son aplicables para un gas natural húmedo con gravedades específicas entre 0,6 y 0,8, saturado a 20, 30 , 40 , y 50 °C, con presiones de 3, 5, 7, y 9 MPa.

El inhibidor en la fase acuosa (solución rica) tiene impacto en la inhibición de la formación de hidratos, y es independiente del porcentaje de peso en la solución pobre.

De esta manera, un sencillo balance de materiales arroja la siguiente ecuación 11:

$$Rate_{Lean-NewSolution} = \frac{Wt\%_{Rich-Chart} \times Rate_{Lean-Chart}}{Wt\%_{Lean-NewSolution} - Wt\%_{Rich-Chart}} \left( \frac{Wt\%_{Lean-Chart}}{Wt\%_{Rich-Chart}} - 1 \right) \quad (Ec.11)$$

Donde:

$Rate_{Lean-NewSolution}$	= tasa inyección requerida para la nueva concentración pobre
$Wt\%_{Lean-NewSolution}$	= concentración nueva en la solución del inhibidor pobre
$Wt\%_{Rich-Chart}$	= concentración requerida en la solución rica
$Rate_{Lean-Chart}$	= tasa de inyección requerida
$Wt\%_{Lean-Chart}$	= concentración pobre especificada (100 wt% para el MeOH)

Para demostrar la aplicación, se considerará el ejemplo 6.6 del Volumen I de “Gas Conditioning and Processing” [43]. En este ejemplo se consta que unos  $3.5 \times 10^6$  m<sup>3</sup>S/d de un gas natural fluye de una plataforma costa fuera a 40 °C y 8000 kPa. La temperatura de hidratación del gas es 17 °C. El gas llega a tierra a 5 °C and 6500 kPa. La producción de condensado asociado representa 60 m<sup>3</sup>/106 m<sup>3</sup>S. Se requiere un estimado de la cantidad de metanol requerido para prevenir la formación de los hidratos en el gasoducto.

Debe notarse que en este ejemplo le composición (o densidad relativa) del gas natural no se conoce; de manera que, para demostrar el uso de los citados gráficos asumiremos una densidad relativa de 0.6. La presión del gas de alimentación es 8 MPa lo que sustenta una interpolación lineal entre 7 mPa (Figura 80) , y 9 mPa (Figura 71).

El resumen de la data conocida es:

FGT = 40 °C; HFT = 17 °C, FGP = 8 MPa, SG = 0.60, Inhibidor = 100 Wt % MeOH  
 Temperatura mínima fluyente (MFT) = 5 °C HFTD = HFT – MFT = 17 – 5 = 12 °C Debido a los desconocidos involucrados en todos los métodos de cómputo de inyección de inhibidores, un factor de seguridad generalmente se aplica a la depresión de la temperatura de formación de hidratos. Por ejemplo, este caso posee el HFTD fijado en la temperatura mínima fluyente. En situaciones prácticas un factor de diseño tal como 5 °F, (2.8°C) por debajo de la temperatura mínima se aplica para asegurar que cualquier error en el método de estimación se cubra, y para también asegurar que la temperatura mínima incluya cualquier desajuste en el sistema de proceso.

Como ejemplo, la ubicación del HFTD, requirió el porcentaje de peso, y tasa de inyección del MeOH para una presión de 9 MPa para este ejemplo como expuesto en la Figura 71. Los resultados se tabulan en la Tabla 13, y una comparación entre los resultados de este trabajo y aquellos basados en la ecuación Hammerschmidt [26], HYSYS [44], y se detallan en la Tabla 14.

**TABLA 13. RESULTADOS DEL EJEMPLO 6.6 DEL VOLUMEN 1 DE “GAS CONDITIONING AND PROCESSING”.**

Fuente: J. M. Campbell, "Gas Conditioning and Processing", Vol. 1, (1994).

	Required Weight % in Rich Solution	Required Injection Rate (kg/10 <sup>6</sup> Sm <sup>3</sup> )
@ 7 MPa Pressure Using Figure 6 and 10	23.7	694.5
@ 9 MPa Pressure Using Figure 7 and 11	23.4	635.1
@ 8 MPa Pressure Using Linear Interpolation	23.5	664.8

**TABLA 14. COMPARACIÓN DE RESULTADOS.**

Fuente: J. Carroll, "Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers", (2003).

Method	Required Wt % in Rich Solution	Required Injection Rate (kg/day)
Hammerschmidt Equation [1, 11]	23.0	2330
ProMax [5]	24.4	2391
HYSYS [6]	24.0	2091
GCAP [7]	22.8	2105
This Work	23.5	2327

Las tasas de inyección de metanol estimados por el HYSYS son significativamente menores que los otros métodos, y se debe usar cautela si se pretende aplicar HYSYS para estos estimados. Es probable que las diferencias en las predicciones para los puntos de rocío del agua para un gas generen estas discrepancias. También note que para el modelaje de sistemas líquidos en simuladores de procesos, un paquete de una ecuación de estado polar para ambas fases de gas y líquido deben seleccionarse para obtener resultados acertados.

#### **4.2.6 Simulador HYSYS**

HYSYS es un software (ver figura 74) para la simulación de plantas petroquímicas y afines.

Incluye herramientas para estimar:

Propiedades físicas

Equilibrios líquido vapor,

Balances de materias y energía

Simulación de muchos equipos de ingeniería química.

Simula procesos en estado estacionario y dinámico.



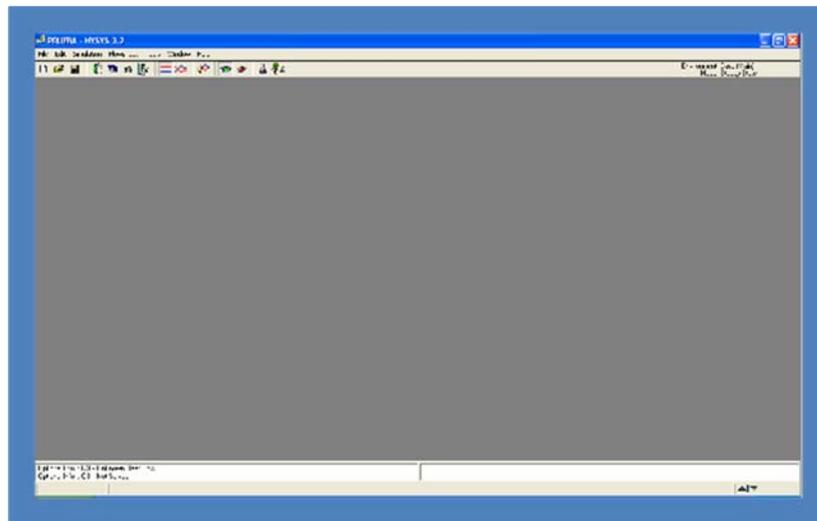
**Figura 74. Logo de Hysys 3.2.**

Fuente: A. Aristizábal. “Introducción a las Prácticas de Diseño de Procesos”.

Este programa suministra las herramientas necesarias para realizar simulaciones de procesos químicos, y proveer una experiencia de entrenamiento en el uso del software HYSYS.

Se debe tener en cuenta que Hysys simula y el ingeniero diseña y que los resultados dependen de la calidad de los datos de entrada.

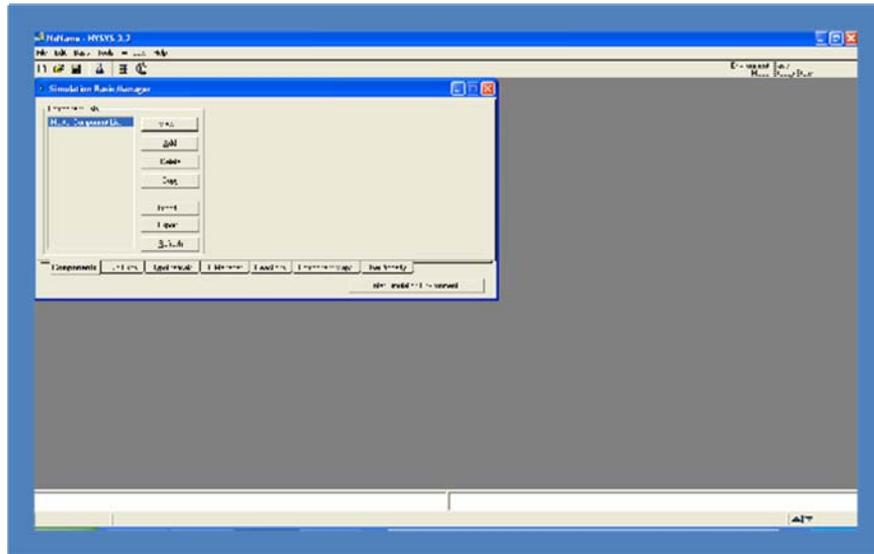
Para comenzar la simulación inicialmente se abre el programa donde se ha de encontrar una página de inicio como esta, figura 75:



**Figura 75. Página de entrada del Simulador Hysys.**

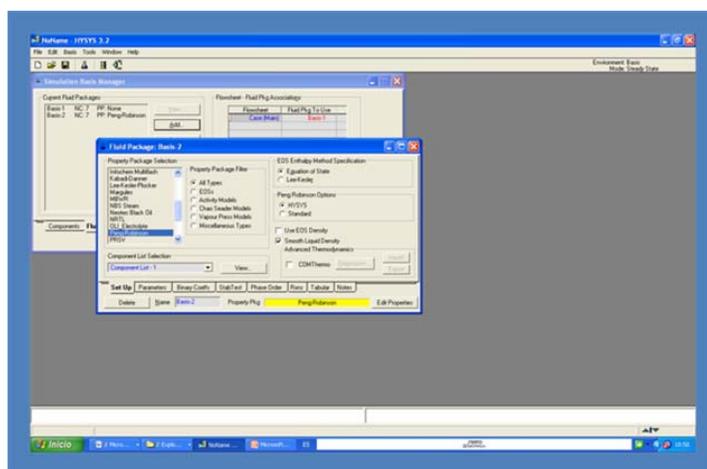
Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2.

Donde se inicia el nuevo caso a estudiar en . Seguidamente se acciona una ventana como la figura 76, en la cual se introducen la composición del gas que se quiere simular.



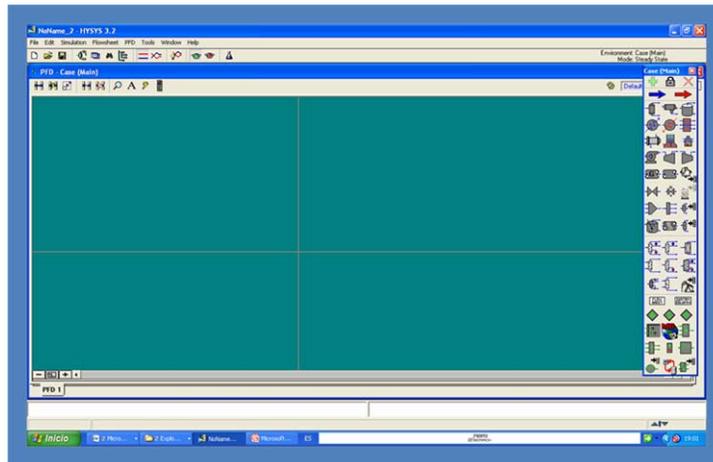
**Figura 76. Ventana donde se adicionan la composición del gas a simular.**  
Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2.

En esa misma ventana hay una pestaña que se llama Fluid Pkgs (figura 77) donde se escoge el tipo de paquete termodinámico de ecuaciones a utilizar, en este caso se usó el paquete de Peng – Robinson ya que éste es el que permite estimar las tasas de inhibidor requerido.



**Figura 77 Ventana donde se selecciona el tipo de paquete termodinámico.**  
Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2.

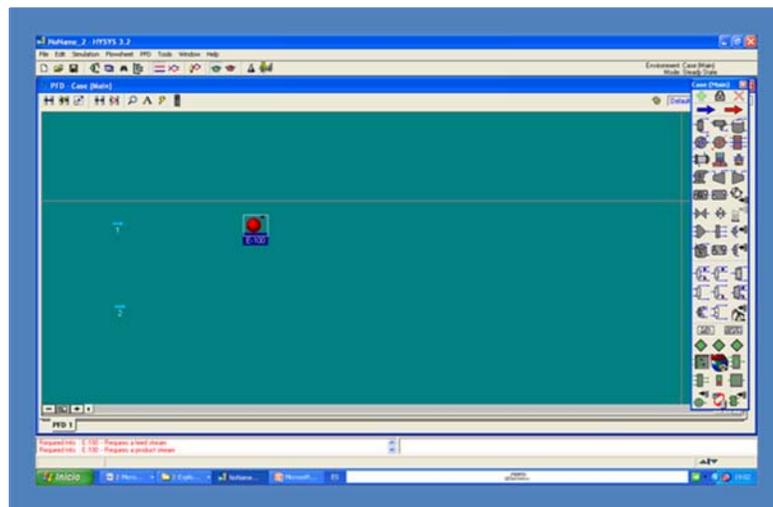
Al tener la selección del paquete termodinámico y la lista de los componentes requeridos se acciona Enter Simulation Enviroment, con el fin de comenzar la simulación y se desplegará una imagen con la siguiente, figura 78:



**Figura 78. Página de inicio a la simulación.**

Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2.

En este momento ya se puede comenzar a colocar los diferentes equipos necesarios para la simulación, como lo son corrientes de entrada, separadores, enfriadores, etc., figura 79.

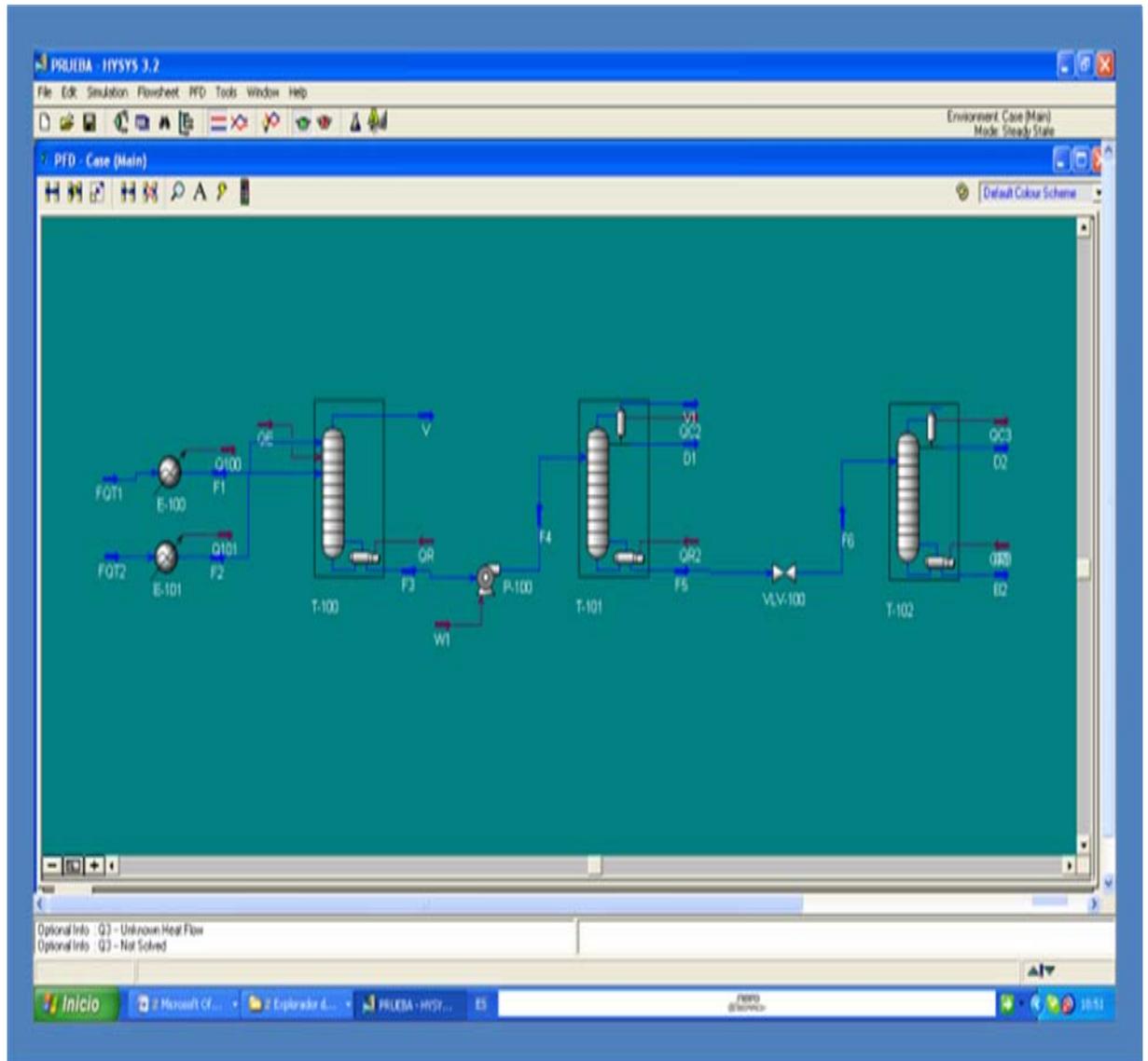


**Figura 79. Adición de los equipos necesarios para la simulación**

Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2

Una vez ya lista la planta que se desea se procede a colocar la composición de las corrientes y los datos de cada uno de los equipos.

La simulación se realizó para una planta deetanizadora, donde existe formación de hidratos después del enfriamiento del gas. La figura 80 muestra la planta donde se presenta el problema de hidratos.



**Figura 80. Planta deetanizadora**  
Fuente: Software del Simulador Hysys 3.2

Esta planta tiene dos corrientes de entrada las cuales tienen la siguiente composición:

**TABLA 15. CORRIENTE DE ENTRADA FQT1**

Componentes	Fracción Molar
N2	0.002500
CO2	0.004800
H2O	0.000100
C1	0.704030
C2	0.192081
C3	0.070593
I - C4	0.011199
N - C4	0.008499
I - C5	0.003600
N - C5	0.002000
C6	0.000300
C7	0.000200
C8	0.000100

**TABLA 16. CORRIENTE DE ENTRADA FQT2**

Componentes	Fracción Molar
N2	0.005699
CO2	0.002900
H2O	0.000100
C1	0.722628
C2	0.117588
C3	0.074993
I - C4	0.020398
N - C4	0.019698
I - C5	0.014699
N - C5	0.010199
C6	0.000370
C7	0.000470
C8	0.000270

Las condiciones de entrada son las siguientes:

**TABLA 17. CONDICIONES DE LA CORRIENTE DE ENTRADA FQT1**

Fracción de fase/Vapor	1.00
Temperatura de entrada	100.00 F
Presión de entrada	330 psia
Flujo molar	32.56 MMSCFD

**TABLA 18. CONDICIONES DE LA CORRIENTE DE ENTRADA FQT2**

Fracción de fase/Vapor	0.9801
Temperatura de entrada	97.00 F
Presión de entrada	332 psia
Flujo molar	4.326 MMSCFD

En la siguiente gráfica, figura 81, se muestra la composición del gas (representada por la envolvente roja y azul) y la curva de hidratos (curva de color verde turquesa), el punto amarillo representa la condición de temperatura y presión del gas en la entrada, el punto morado indica la temperatura a la cual se comienzan a formar los hidratos y el punto verde indica la condición de temperatura y presión después que es enfriado el gas sin inhibidor. Aquí se puede observar que para llegar a la temperatura de  $-139\text{ }^{\circ}\text{F}$  es un echo de que existirá hidratos en el la planta que afectará el proceso provocando daño y obstrucción de la misma ya que la temperatura de hidratos se alcanza a los  $52,75\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Para contra restar este fenómeno se aplicó la inyección de metanol y etanol. En la figura 82 se muestra el diseño de la planta al adicionar los inhibidores. Para saber la cantidad necesaria de inhibidor que se debe inyectar se calculó la tasa de la misma forma como se hizo el ejercicio problema 5, el contenido de agua en el gas a la entrada de la planta es de  $160\text{ lbH}_2\text{O/MMscf}$ .

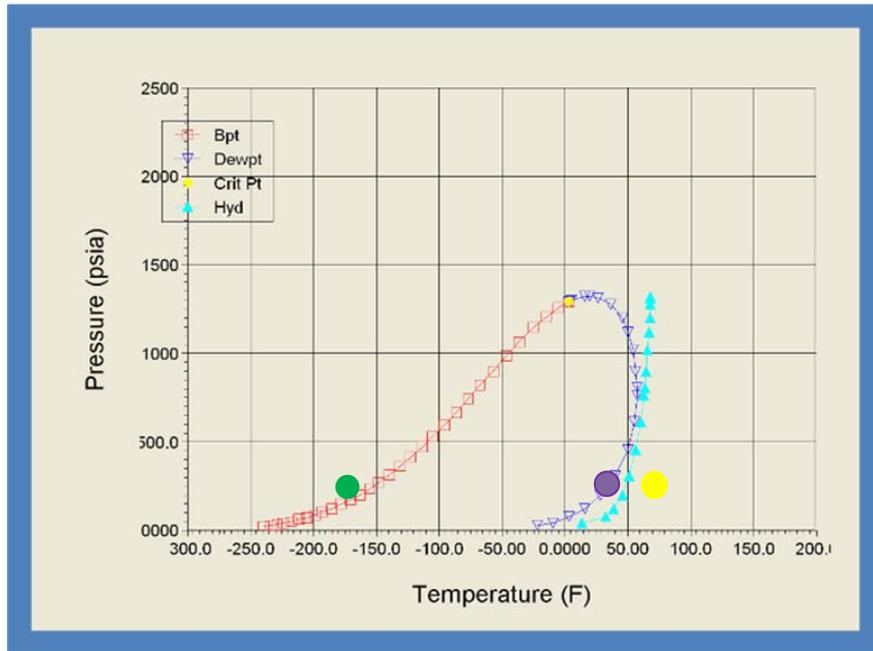


Figura 81. Envoltante del gas y curva de hidratos después del enfriamiento sin inhibidor

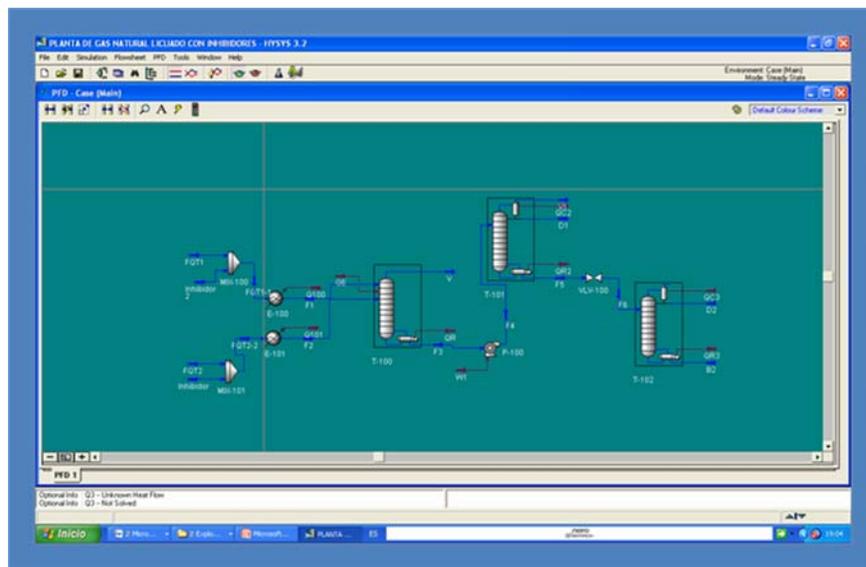


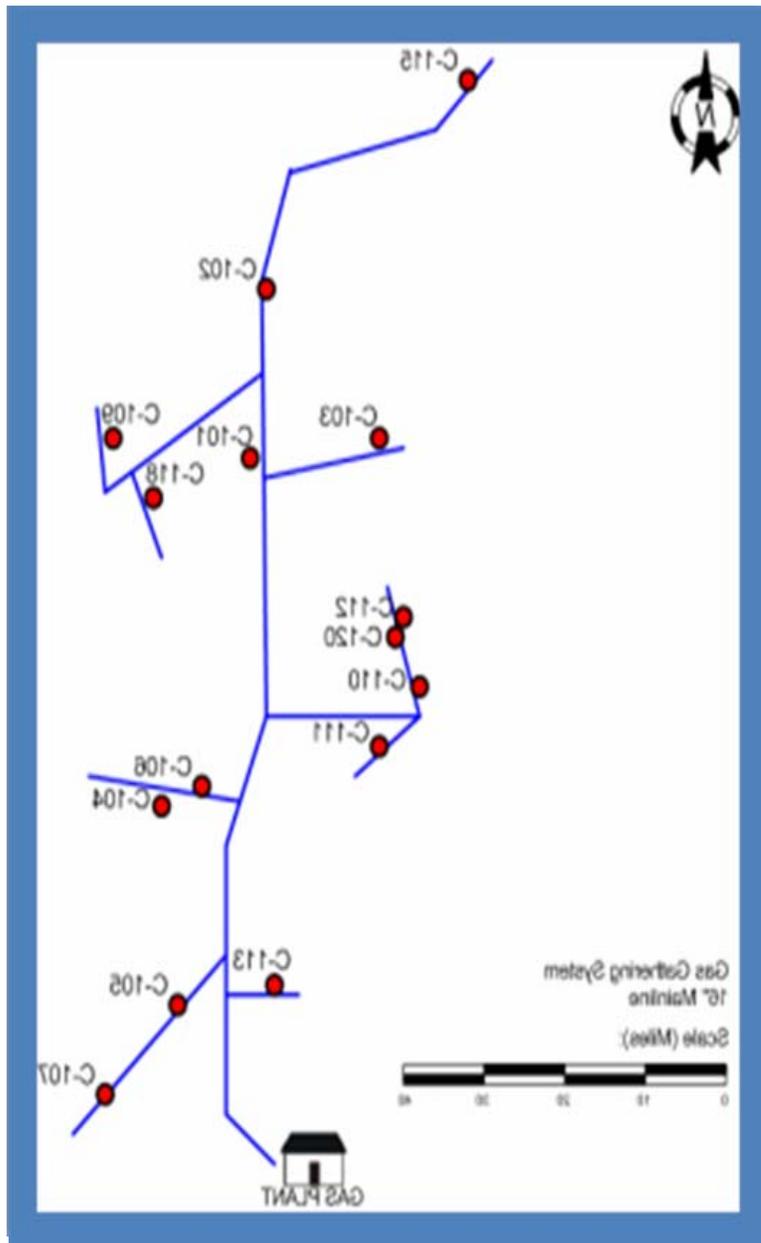
Figura 82. Planta deetanizadora con inhibidor

Los inhibidores utilizados para la simulación fueron metanol y etanol a unas tasas de 220lb/h que equivale el 100% de la inyección y a una tasa de 110 lb/h la cual equivale un 50% de la inyección.

### **3.3 Estimación mediante valores y rango, el comportamiento de los hidratos en un sistema de recolección de gas.**

El sistema de recolección estudiado abarca aproximadamente 125 millas y recoge gas de los pozos utilizando un sistema de baja presión, como se muestra en la figura 83. El gas es comprimido con un compresor local de refuerzo. En cada estación, el gas es comprimido a través de tres inter etapas y la última etapa de enfriamiento. Dependiendo de la ubicación en el sistema de recolección, una presión que van desde 600 a 800 psia es necesaria para acceder a la alta presión del sistema de recolección.

El contenido de C3 y C4 se destacan con los valores típicos de 8% para el C3 y el 3% de tipo C4, con esta cantidad hay una posibilidad importante para la formación de hidratos de tipo II. El sistema de recolección de gas húmedo es un sistema diseñado para la inhibición de hidratos con metanol. En cada estación compresora de refuerzo, el metanol se inyecta con periódicos ajustes basados en el flujo del gas a través de cada estación. La experiencia ha demostrado que el sistema debe ser inhibido a una temperatura de 20 ° F en invierno y unos 40 ° F en verano e incluyen un margen razonable de seguridad. En este estudio, la formación de hidrato y la inhibición en el sistema de recolección es estudiada y el sistema se analiza en un esfuerzo por optimizar el uso de metanol.



**Figura 83. Recorrido del sistema de recolección en estudio.**  
 Fuente: K. Bullin. "Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System". (2004). [45]

En la tabla se muestra, los valores característicos y rangos del gas de la siguiente manera:

**TABLA 19. COMPOSICIÓN TÍPICA DEL GAS EN EL SISTEMA DE RECOLECCIÓN**

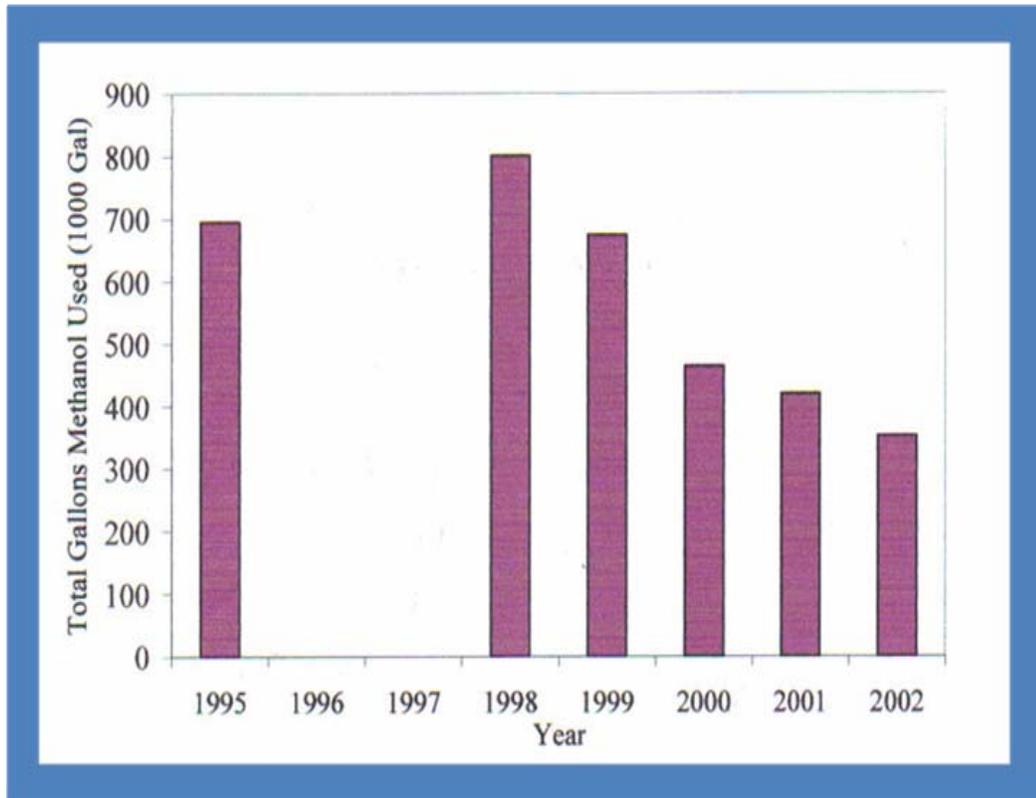
Fuente: K. Bullin. "Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System". (2004) [45]

Componente	Tipo (% molar)	Rango (% molar)
N <sub>2</sub>	1.68	0.5-3.7
CO <sub>2</sub>	1.2	0.3-3.1
C <sub>1</sub>	71.9	59-85
C <sub>2</sub>	11.8	2-16
C <sub>3</sub>	7.7	2-13
i-C <sub>4</sub>	1.2	0.3-2.3
n-C <sub>4</sub>	2.5	0.8-5.2
i-C <sub>5</sub>	0.7	0.3-2.3
n-C <sub>5</sub>	0.7	0.2-1.9
C <sub>6+</sub>	0.6	0.1-1.1
He	0.002	0-0.04
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	74	65-90
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	12	4-9
MBTU/SCF	1.3	1.1-1.6

### 3.3.1 Formación de hidrato e inhibición en el sistema de recolección

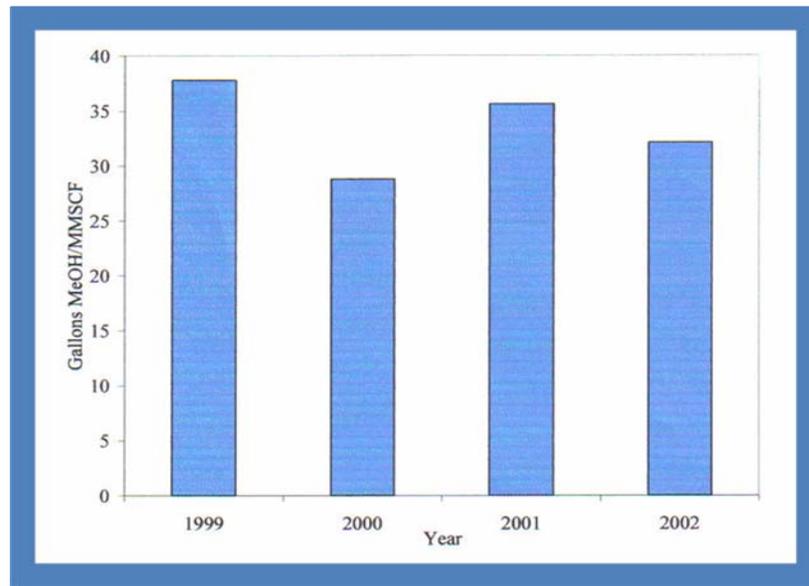
Históricamente, en este sistema de recolección había una unidad de recuperación de metanol y la operación con altas tasas de inyección. Sin embargo, para el 2001, la unidad de recuperación de metanol desarrolló problemas operativos, que han requerido una importante revisión de la unidad. Se realizó un análisis de costos y se decidió cerrar la unidad de recuperación y se procedió a conservar más las tasas de inyección. El histórico de metanol total usado para el sistema de recolección incluyó los pozos y estaciones de refuerzo como se muestra en la figura 84. Esto muestra que usado el metanol anualmente ha declinado cada año desde 1999. Sin embargo, cuando se calcula sobre una base normalizada, la combinación pozo

y estación de refuerzo usado se han mantenido relativamente constante en el rango de unos 30 a 35 gal / MMSCF como se muestra en la figura 85. Como resultado de ello, este sistema proporciona una excelente oportunidad para la optimización de sus operaciones actuales.



**Figura 84. Histórico de uso del metanol en el sistema de recolección (estaciones de refuerzo y pozos).**

Fuente: K. Bullin. "Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System". (2004). [45]

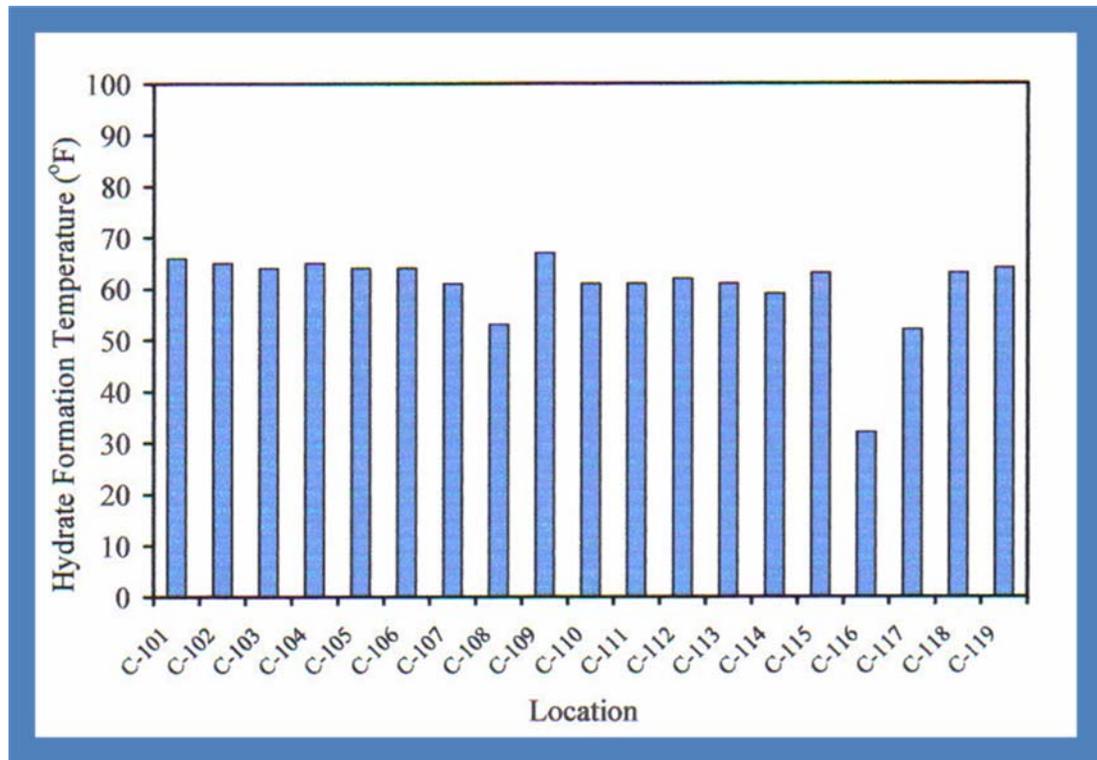


**Figura 85. Histórico de uso del metanol en el sistema de recolección (estaciones de refuerzo y pozos).**

Fuente: K. Bullin. “Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System”. (2004). [45]

### 3.3.2 Temperatura de Formación de Hidrato

Basado en las condiciones actuales de funcionamiento de la composición del gas de alimentación, temperatura y presión, la temperatura de formación de hidratos se calcularon para cada estación como se muestran en la figura 86 y en las tablas 20 y 21. Como puede verse en la figura 86, la temperatura de formación de hidratos es de aproximadamente de 61 a 65 ° F para casi todas las estaciones. Así, este sistema de recolección tiene la particularidad de tener formación de hidratos en la máxima temperatura posible. Además, los hidratos son de tipo II el primero en formarse en todas las estaciones, debido al alto contenido de C3 y C4 en el gas, como se muestra en la Tabla 19.

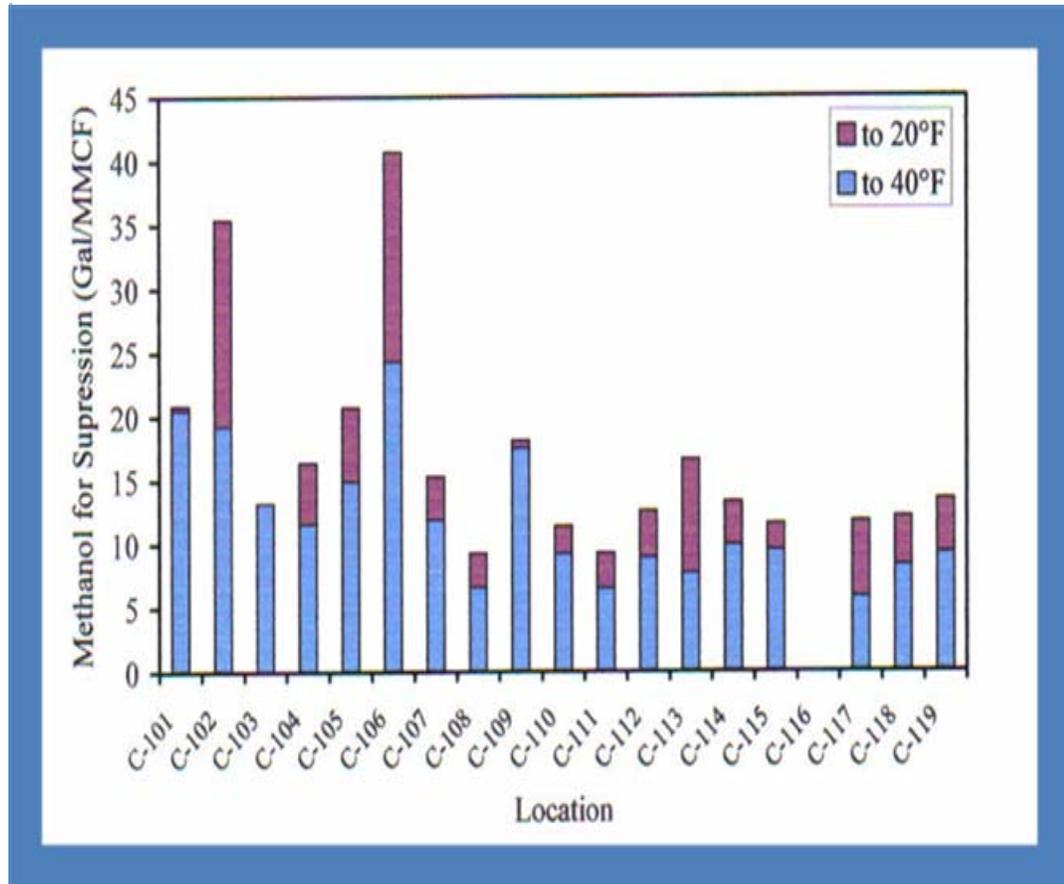


**Figura 86. Temperatura de formación de hidratos en cada estación.**  
Fuente: K. Bullin. “Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System”. (2004). [45]

### 3.3.3 Requisito actual de metanol

Las tasas de inyección requeridas de metanol se calcularon para la estación de verano (inhibición a 40 ° F) y la estación de invierno (inhibición a 20 ° F), escenarios para cada estación de refuerzo. Los resultados detallados, junto con el requerimiento total diario se presentan en las tablas 20 y 21 para las estaciones de verano e invierno. El requerimiento de metanol normalizado también se presentan gráficamente para cada estación en la figura 80 y se puede notar que varían de unos 6 gal / MMSCF a un valor tan alto como 41 gal / MMSCF dependiendo de la estación sea verano o invierno. Como se señaló anteriormente en la figura 86, la formación de hidratos de temperatura fue constante en casi todas las estaciones. La presión en el sistema varía de unos 600 a 800 psig, dependiendo de la ubicación y, por tanto, no se espera que sea la causa principal de las diferencias en los requerimientos de inyección para cada estación. La figura 87 y las tablas 20 y 21 incluyen también la temperatura final más

fría para cada estación. La última temperatura más fría varía mucho de estación a estación y también dentro de la misma estación.



**Figura 87. El uso de metanol en cada estación de refuerzo para el escenario verano / invierno.**

Fuente: K. Bullin. "Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas

Gathering System". (2004). [45]

**TABLA 20. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN REQUERIDA DE METANOL PARA LA REPRESIÓN A 40 ° F EN EL ESCENARIO DE VERANO.**

Fuente: K. Bullin. “Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System”. (2004). [45]

Location	August-2003		H <sub>2</sub> O Content (lb H <sub>2</sub> O/MMSCF)	Raw Stream Hydrate Temperature	gal/MMCF for Suppression to 40°F	
	Flowrate (MCFD)	Temp.(°F) (Psig)				
C-101	987	123	639	146.6	66	20.5
C-102	2,462	137	663	194.5	65	19.2
C-103	379	112	688	102	64	13.2
C-104	317	109	667	96.4	65	11.6
C-105	924	127	611	160	64	14.9
C-106	637	166	652	351.4	64	24.3
C-107	1,518	129	677	154.8	61	11.9
C-108	6,722	123	618	140.3	53	6.6
C-109	908	139	745	184.9	67	17.5
C-110	1,746	116	782	103	61	9.2
C-111	427	91	793	52.4	61	6.5
C-112	1,223	109	778	86.6	62	8.9
C-113	757	92	659	60.9	61	7.7
C-114	3,453	120	620	132.7	59	9.9
C-115	2,572	113	840	91.5	63	9.5
C-116	4	73	5.7	501.3	32	0
C-117	2,734	79	335	69.7	52	5.8
C-118	648	85	650	50.9	63	8.3
C-119	706	85	650	51.1	64	9.3
<b>TOTAL</b>	<b>29,124</b>				<b>Volume Average Composite:</b>	<b>10.5</b>

**TABLA 21. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN REQUERIDA DE METANOL PARA LA REPRESIÓN A 20 ° F EN EL ESCENARIO DE INVIERNO.**

Fuente: K. Bullin. “Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System”. (2004). [45]

Location	January-2003		H <sub>2</sub> O Content (lb H <sub>2</sub> O/MMSCF)	Raw Stream Hydrate Temperature	Gal/MMCF for Suppression to 20°F	
	Flowrate (MCFD)	Temp.(°F) (Psig)				
C-101	930	77	640	39.2	66	20.9
C-102	3,045	145	678	228.5	65	35.4
C-103	---	---	---	---	---	---
C-104	428	104	678	83.6	65	16.4
C-105	914	117	615	125.1	64	20.7
C-106	619	161	649	319.9	64	40.7
C-107	1,309	111	680	99.3	61	15.3
C-108	7,291	98	623	73.7	53	9.3
C-109	953	110	768	90.1	67	18.1
C-110	1,767	98	756	66.1	61	11.4
C-111	678	90	812	50.1	62	9.3
C-112	1,477	102	803	70.6	63	12.6
C-113	762	114	652	110.1	61	16.6
C-114	3,688	104	640	86.5	59	13.3
C-115	2,942	96	858	57.7	63	11.6
C-116	134	46	25	151.5	32	0
C-117	3,044	83	336	78.3	52	11.8
C-118	616	85	650	50.9	63	12.1
C-119	564	85	650	51.1	64	13.5
<b>TOTAL</b>	<b>31,161</b>				<b>Volume Average Composite:</b>	<b>15.3</b>

La amplia gama en tasas de inyección mostrada en la figura 87 son causadas principalmente por la variación del contenido de agua y de la vaporización de metanol en la fase de gas resultando las variaciones de temperatura final más baja. Este impacto se muestra en la figura 89, donde la influencia de la temperatura final más baja en el contenido de agua y el requerimiento de metanol es presentado para una estación compresora C-106.

Como puede verse en las tablas 20 y 21, la tasa de inyección normalizada para el sistema de recolección (solamente estaciones de refuerzo) es de aproximadamente 10 y 15 gal / MMSCF para los escenarios de verano e invierno, respectivamente.

### **3.4 Evaluación de los estudios realizados por la GPA en cuanto a los requerimientos de metanol para un sistema de recolección real**

#### **3.4.1 Comparación entre el estudio realizado por la GPA y el de México**

El gas proveniente de los pozos hacia las plantas de tratamiento en su mayoría es transportado por una red de gasoductos que puede encontrarse tendida en el fondo del mar o en tierra. El gas natural que circula por estos gasoductos contiene agua suficiente para generar complejos sólidos – líquidos llamados hidratos de gas, los cuales producen obstrucción del flujo al depositarse en las tuberías o incluso bloqueando completamente el gasoducto, haciendo su operación muy riesgosa o imposible.

Por tal motivo, una correcta prevención de la formación de hidratos debe lograrse de manera efectiva, mediante el control de temperatura y presión en el gasoducto, pero cuando alguno de estos factores no puede ser controlado de forma eficiente, la introducción de un inhibidor puede evitar la formación de hidratos, así como su acumulación en los sistemas de transmisión, eliminando riesgos al ambiente o a la instalación.

El estudio realizado o presentado en la convención anual de la GPA número 83 [45] trata sobre la inhibición de hidratos con el uso de metanol para un sistema de recolección de gas. Este sistema de recolección de gas, no es más que una red de gasoductos donde el gas que este transporta es proveniente de pozos en producción. En este estudio lo que se quiere es demostrar el efecto que tiene la temperatura en la formación de hidratos.

Para esto se hizo un estudio según la variación estacional, específicamente invierno y verano, con el fin de optimizar el requerimiento de metanol para cada una. La herramienta que utilizaron fue un simulador de procesos para poder evaluar los posibles riesgos y buscarle

solución a los mismos. Algunos de los simuladores utilizados fueron ProMax con TSXEET y PROSIM.

En este paper los hidratos que se forman son del tipo II debido a la presencia de  $C_3$  y  $C_4$  en el gas.

Inicialmente calcularon la temperatura de formación de los hidratos para cada estación basados en el gas de alimentación, temperatura y presión. Al hacer esto se observa que la temperatura de formación de hidratos se mantenía constante en casi todas las estaciones. Por tanto tomaron la temperatura más baja en la estación de invierno como referencia.

Cabe destacar que existe una variación en las tasas de inyección de metanol y esto es debido a que existe una variación en el contenido de agua y una vaporización de metanol. Según lo expuesto se debe inyectar un exceso de metanol es la práctica más extendida en estos casos. Pero si se tiene la temperatura más baja registrada debe realizarse una gráfica donde se pueda observar los requerimientos de metanol, para tener un factor de seguridad y mantener la inhibición.

Si se realiza una comparación entre el estudio de la GPA y el realizado por Juan Daniel Pacho Carrillo [46] donde se analizan las variable operativas y las opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto, se puede decir que básicamente el fin es el mismo, ya que la formación de hidratos en los gasoductos son indeseables.

Petróleos Mexicanos (PEMEX), ha abordado este problema con operaciones de limpieza de gasoductos y aumento de la temperatura. Sin embargo, estas soluciones involucran riesgos pues en ocasiones producen altas presiones o flujos intermitentes de alta velocidad ocasionando gastos excesivos de operación y generando algunas operaciones que pueden ser peligrosas.

El objetivo de este caso de México es identificar riesgos de formación de hidratos en gasoductos existentes en la zona de producción sur de este país, así como el desarrollo de una alternativa de inhibición que se adecue al sistema de transporte y procesamiento de gas utilizado, que sirva de base a un programa más amplio de investigación en el área.

Inicialmente dedujeron un modelo general de equilibrio de fases para sistemas de hidratos de gas. Con este modelo basado en las ecuaciones que se verán a continuación evaluaron el equilibrio en la cual se dan los hidratos y conseguir una ecuación única de

fugacidad del agua para una red de hidrato llena. El criterio utilizado para definir el estado de equilibrio en el cual se da la formación de hidratos, consiste en considerar la fugacidad del componente  $i$  igual en todas las fases en la que coexiste de manera simultánea.

$$\hat{f}_i^H = \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V (= \hat{f}_i^I) \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $H$  representa la fase de hidrato, ya sea la estructura I o II;  $L$  la fase líquida, ya sea rica en agua o en gases huéspedes;  $V$  la fase vapor e  $I$  la del hielo.

Los modelos termodinámicos que utilizaron para la predicción de la fase de equilibrio de hidrato se centran en tres fases, ya sea hidrato – hielo – vapor (H- I – V) o hidrato – agua líquida – vapor (H –  $L_w$  – V). El potencial químico del agua en la fase hidrato  $\mu_w$  se determina partir de la teoría de Van Der Waals y Platteeuw:

$$\mu_w^H = \mu_w^{MT} + RT \sum_m v_m \ln \left( 1 - \sum_i \theta_{mj} \right) \quad \text{Ec 15}$$

Donde  $\mu_w^H$  es el potencial químico el agua cuando se suponen se han llenado todas las cavidades de la red de hidrato,  $v_m$  el número de cavidades de tipo  $m$  por molécula de agua en la fase de hidrato y  $\theta_{mj}$  la fracción de cavidades de tipo  $m$  ocupadas por moléculas del componente  $j$ . Esta fracción de cavidades ocupadas se determina mediante a expresión de Langmuir:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} \hat{f}_j^V}{1 + \sum_k C_{mk} \hat{f}_k^V} \quad \text{Ec 16}$$

Donde  $C_{mj}$  es la constante de Langmuir para el componente  $j$  en la cavidad de tipo  $m$  y  $\hat{f}_j^V$  es la fugacidad del componente  $j$  en fase vapor cuando la fase de hidrato está en equilibrio.

La diferencia de potencial químico entre la fase de hidrato vacía y llena  $\Delta\mu_w^{MT-H} (= \mu_w^{MT} - \mu_w^H)$  se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\Delta\mu_w^{MT-H} = RT \sum_m v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} \hat{f}_j^V \right)$$

Ec 17

De esta forma la fugacidad del agua en la fase de hidrato queda como sigue:

$$\begin{aligned} \hat{f}_w^H &= f_w^{MT} \exp \left( \frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT} \right) \\ &= f_w^{MT} \exp \left[ - \sum_m v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} \hat{f}_j^V \right) \right] \end{aligned}$$

Ec 18

Donde  $f_w^{MT}$  representa la fugacidad del agua suponiendo la red de hidrato llena. La fugacidad del agua en una red de hidrato llena se representa con la siguiente ecuación:

$$\hat{f}_w^H = f_w^L \exp \left( \frac{\Delta\mu_w^{MT-L}}{RT} - \frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT} \right)$$

Ec 19

A partir de las ecuaciones anteriores puede obtenerse una ecuación única par calcular la fugacidad del gua para una red de hidrato llena (tabla 22):

$$\hat{f}_w^H = f_w^L \exp \left[ \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-L} + \Delta h_w^{fus}}{RT} dt + \int_0^P \frac{\Delta u_w^{MT-L} + \Delta u_w^{fus}}{RT} dP - \sum_m v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} \hat{f}_j^V \right) \right]$$

Ec 20

La fugacidad del agua subenfriada y de todos los componentes en fase vapor,  $f_w^L$  y  $\hat{f}_j^V$ , es calculada mediante la ecuación de estado UNIFAC, usando la regla de mezclado modificada

de Huron – Vidal (MHV2) y los parámetros de la ecuación que se encuentran en el trabajo de Dahl y colaboradores (Dahl y col., 1991; Dahl y Michelsen, 1990).

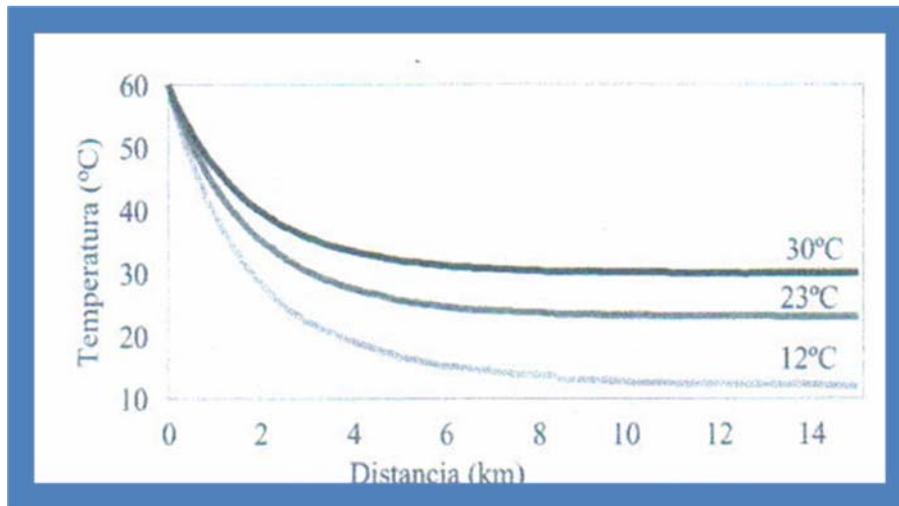
**TABLA 22. PARÁMETROS EMPLEADOS EN ECUACIÓN DE ESTADO PARA EL CÁLCULO DE HIDRATOS (PARRISH Y PRAUSNITZ, 1972)**

Fuente: J. D. Pacho – Carrillo, “ Análisis de variables operativas y opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto”. (2005)

	Punto de equilibrio (Hidrato – agua líquida – gas – gas condensado)		Parámetros del cálculo de la constante de Langmuir			
	Temperatura (°C)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperaturas Altas		Temperaturas Bajas	
			Aml (x 10 <sup>3</sup> )	Bml (x 10 <sup>-3</sup> )	Aml (x 10 <sup>3</sup> )	Bml (x 10 <sup>-3</sup> )
CH <sub>4</sub>	-	-	2.956	2.6951	7.6068	2.2027
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.2	33.6758	4.0818	3.0384	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.3	5.6815	4.2353	4.4061	0	0
N <sub>2</sub>	-	-	7.5149	1.8606	3.0284	2.175
CO <sub>2</sub>	9.9	45.8652	4.8262	2.5718	0.9091	2.6954

El estudio realizado en México se dividió en dos partes: en el análisis de formación de hidratos en un gasoducto terrestre y en un gasoducto marino, y en el estudio de estrategias de inhibición.

Para realizar la primera parte del estudio se obtuvo información del gasoducto referente al perfil de elevación y estructura, organizándola en el software Autocad. Con esto se determinaron las regiones del trayecto en las cuales la tubería está expuesta a una temperatura ambiente suficientemente baja, de forma que el gas transportado pudiera alcanzar una temperatura adecuada para permitir la formación de hidratos, como se muestra en la figura 88.



**Figura 88. Perfiles de temperatura del gasoducto terrestre.**

Fuente: J. D. Pacho – Carrillo, “Análisis de variables operativas y opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto”. (2005).

Ya que la formación de hidratos se tiene a bajas temperaturas, se analizaron las causas de la pérdida de calor de la corriente al medio ambiente en los posibles escenarios que se puedan presentar durante el año, considerando cambios de temperaturas del medio ambiente. Para este cálculo se llevó a cabo un balance de energía entre el gasoducto y el medio ambiente, tomando en cuenta las propiedades térmicas de la tubería. También se incluyeron en el cálculo las condiciones del medio en el cual se encontraba el gasoducto; es decir, si este pasaba por un pantano o se encontraba enterrado. En el caso del gasoducto marino se definieron diferentes temperaturas del medio según los datos termobatimétricos medidos por la Armada de México. Finalmente se incluyeron en el modelo características de aislamiento y espesor de cada capa existente. Para todo el trayecto del gasoducto marino tomaron también la presencia de lastre y correcciones por el crecimiento de materia viva en superficie.

Las alternativas de inhibición se hicieron para cada etapa de estudio usando metanol y deshidratando la corriente usando trietilenglicol. En estos casos se buscó diseñar una operación de adición del inhibidor que permitiera una inyección puntual en la entrada del gasoducto y limitara la formación de hidratos durante todo el trayecto. Posteriormente, se evaluó la viabilidad de implementar una operación de deshidratación usando trietilenglicol. En

ambos casos se estimaron las cantidades requeridas de cada aditivo de forma que se pudieran comparar el efecto de costo involucrado con cada operación.

Cada uno de estos artículos son casos puntuales y muy diferentes en cuanto a la composición del gas y a las condiciones donde se encuentran. Lo que si es una realidad es que los hidratos son indeseables y que de cualquier manera se deben evitar y que el método de inhibición con metanol es eficiente para ambos casos debido a su bajo costo, aunque si se analiza mejor el estudio de México si se deshidrata al inicio con TEG sería mucho más económico, debido a que el costo de operación es menor, pero sin dejar de usar el metanol como inhibidor, ya que el gas que atraviesa los gasoductos tendrían menos cantidad de agua en su composición y se disminuye la tasa de inyección de metanol quizás a temperaturas bajas críticas que provoquen la formación de hidratos.

Los artículos realizados por la GPA son estudios que se llevan a cabo en países donde existe algún problema con el negocio del gas, pero a parte de ésta asociación existen un sin número de trabajos realizados por otras instituciones que tienen el mismo fin, permitiendo demostrar la validez o la veracidad de la GPA, ya que a pesar de los diferentes escenarios la metodología de cada uno de los estudios es la misma.

### **3.5 Análisis los factores de seguridad de las tasas de inyección de metanol y posibles optimizaciones.**

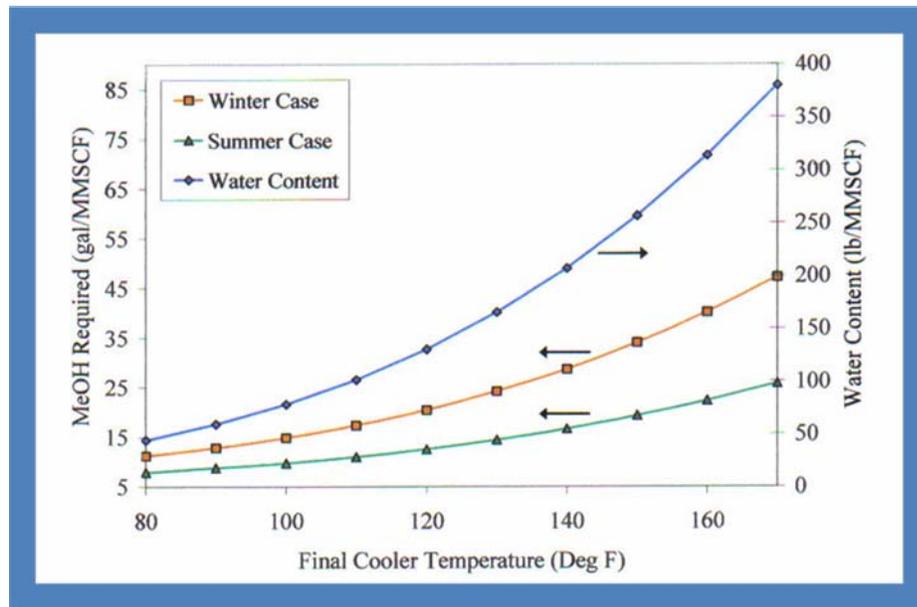
#### **4.5.1 Factor de seguridad para las tasas de inyección de metanol**

Es una práctica común a fin de incluir un 'razonable' factor de seguridad en las tasas de inyección de metanol para disminuir la probabilidad de formación de hidratos, debido a trastornos o cambios en el sistema. Una común fluctuación es la naturaleza cíclica de la temperatura del gas en los cambios del ambiente de día a noche. Una de las prácticas más extendidas es inyectar un porcentaje en exceso de metanol en el sistema basado en la experiencia anterior. Un método alternativo es crear una gráfica similar a la figura 89 e investigar los requerimientos del metanol con la temperatura final del gas. En la figura 89, para el caso del invierno la línea representa la cantidad necesaria de metanol para suprimir la temperatura de formación de hidrato a 20 °F. Si se espera una temperatura final baja promedio de 100 ° F, entonces la pendiente de la recta para el caso del invierno a 100 ° F puede ser utilizada para ayudar a determinar la cantidad requerida de metanol necesaria. Si la pendiente

es inclinada en la proximidad de funcionamiento de la temperatura normal, un gran factor de seguridad es, probablemente, necesario para mantener la inhibición. Si la pendiente es relativamente llana, como el caso de verano en la figura 89 en la proximidad de 100 ° F, el factor de seguridad no es tan crítico.

### **3.5.2 Optimización del estudio de la GPA**

Como se muestra en la figura 89, el principal factor de impacto en los requerimientos de metanol en cada estación de refuerzo para este sistema es la última temperatura más baja. Las temperaturas más altas dan como resultado una mayor vaporización de metanol en el gas, así como mayores cantidades de agua líquida que debe mantener un mínimo contenido de metanol. Así pues, como se ilustra en la figura 89, los requerimientos de metanol en cada estación pueden reducirse mediante la reducción de la temperatura final más baja. Dado que la temperatura de formación de hidratos es alrededor de 60 a 65 ° F, el límite inferior de la última temperatura más baja es de unos 75 a 80 ° F. Por ejemplo, en estación C-106, la temperatura final más baja se redujo de 160 a 80 ° F, el requerimiento de metanol para el caso de invierno se reduciría de 40 a 11 gal / MMSCF. Como se observa en la figura 88, los requerimientos del metanol, para el verano es sólo alrededor de dos tercios de lo requerido en invierno. Por lo tanto, un ahorro significativo también puede ser realizado por estaciones ajustando las tasas de inyección.



**Figura 89. Requerimientos de metanol y contenido de agua vs la temperatura final fría para una estación de refuerzo.**

Fuente: K. Bullin. “Optimizing Methanol Usage For Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System”. (2004). [45]

### 3.5.3 Optimización del estudio realizado en México

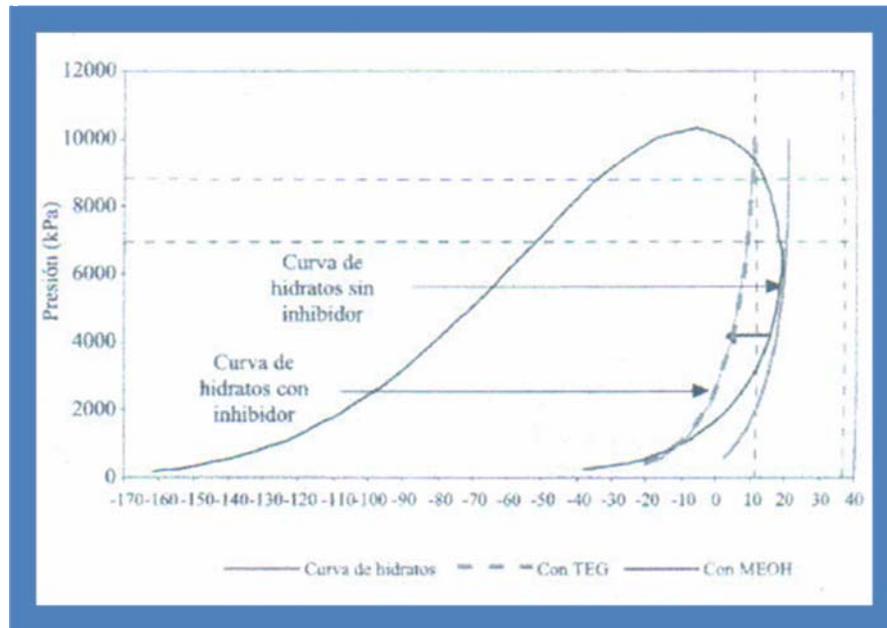
Como se muestra en la figura 80 al añadir metanol se observa el desplazamiento de la curva asegurando la no formación de hidratos a las condiciones normales de operación, pero debe tenerse cuidado en los meses críticos como son Noviembre, Diciembre, Enero y Febrero, ya que estos meses es donde se registra la temperatura más baja.

La curva de equilibrio de hidratos sin presencia de inhibidor está representada por la línea sólida gris (figura 90) y la curva resultante después del tratamiento del inhibidor se representa por la línea sólida negra. El área marcada con las líneas negras punteadas indica el intervalo de operación establecido por los perfiles de temperatura y presión. Se debe acotar que en este artículo se analizó la inhibición de los hidratos con metanol y con trietilenglicol. En la misma figura 90 se presenta la curva de equilibrio correspondiente a la adición de TEG.

En ambos casos se observa que la curva de hidratos después de la acción de inhibición queda fuera del intervalo de operación, de esta manera se asegura un flujo libre de riesgos de formación de hidratos.

#### 4.5.4 Optimización de la simulación

La simulación planteada quiso reflejar que no sólo los hidratos pueden formarse en tuberías si no que pueden darse en cualquier parte del negocio del gas, siempre y cuando exista una cantidad de agua necesaria para que esto suceda.



**Figura 90. Comportamiento de la curva de hidratos en presencia de un inhibidor (metanol, trietilenglicol).**

Fuente: J. D. Pacho – Carrillo, “Análisis de variables operativas y opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto”. (2005).

El metanol es un inhibidor que tiene un precio accesible para usarlo, pero cuando es necesario grandes cantidades de metanol para ser inyectado de forma continua no es económicamente rentable. Con los resultados de la simulación se puede notar que la inhibición con metanol reduce la temperatura de formación de hidrato a un rango de presión que no afecta las condiciones de operación (inicial y final), esto se observa con una tasa de 110 lb/h, ver figura 92. De igual manera la inhibición realizada con etanol reduce la temperatura de formación de hidrato a un rango de presión que no afecta las condiciones de operación (inicial y final), esto se observa con una tasa de 220 lb/h, ver figura 93. Ahora el caso sería decidir el inhibidor que se debe usar. Pues lo antes expuesto da la respuesta debido a que la cantidad de

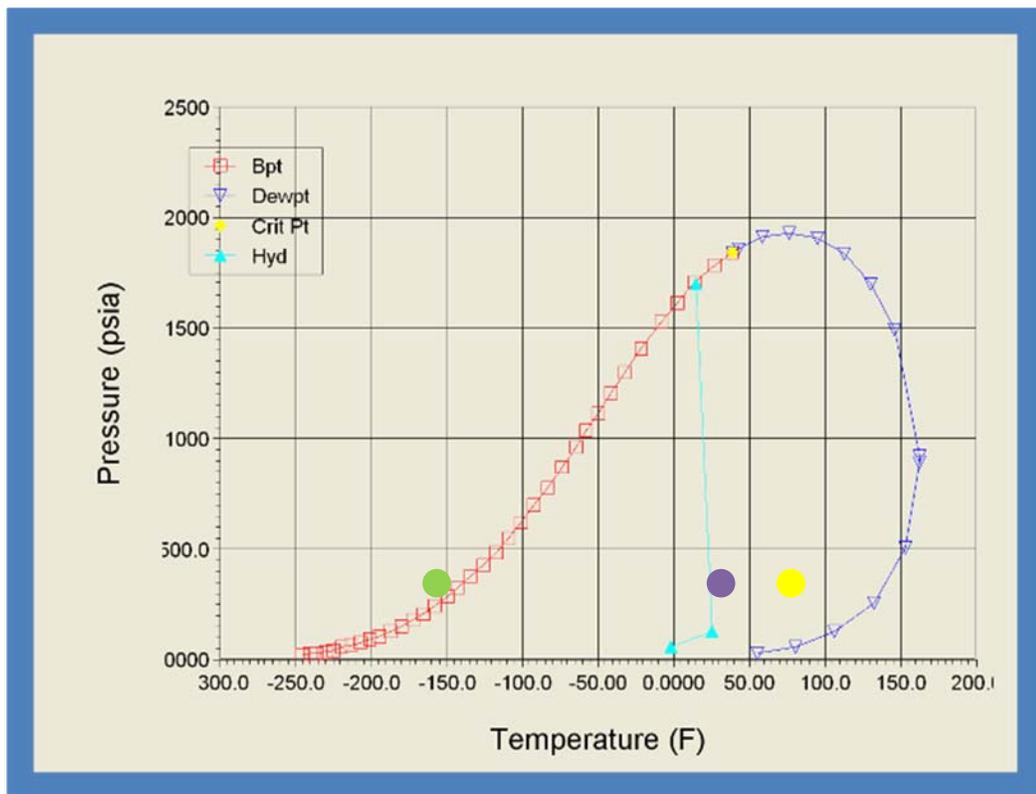
metanol que requiero para la inhibición de hidrato es menor a la de etanol lo que demuestra que el metanol es económicamente más rentable.

En otro caso, donde el inhibidor sea metanol pero que la cantidad necesaria para retardar la formación de hidratos fuese excesiva se pudiese analizar la idea y de deshidratar las corrientes con TEG, con esto se eliminaría la fuente principal del problema que es el agua y el metanol sería usado en condiciones críticas de bajas temperaturas, dando una buena rentabilidad económica.

## CAPITULO IV

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la simulación realizada se inyectó inicialmente metanol como inhibidor a una tasa de 220 Lb/h (100%) y la temperatura de hidratos se desplazó como se muestra en la figura 91.

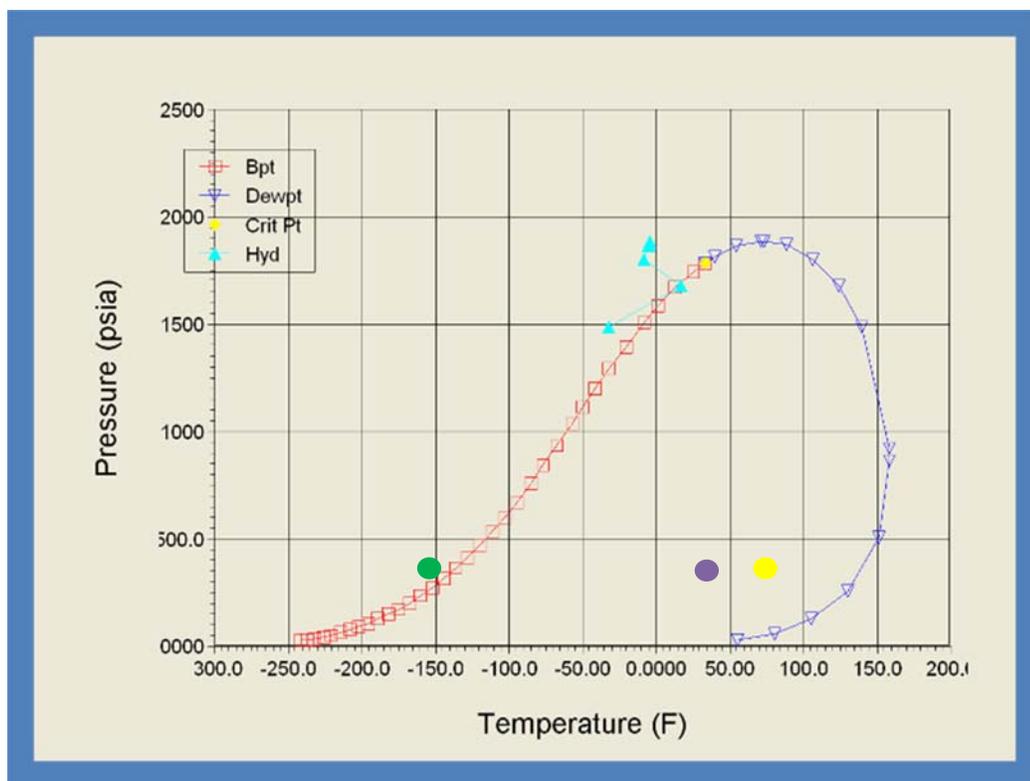


**Figura 91. Inhibición con metanol a una tasa de 220 Lb/h.**

Obsérvese como cambia la posición de la curva de hidratos, esto es debido al efecto del inhibidor, véase el punto morado que indica la temperatura de formación de hidratos del gas sin la presencia de inhibidor, esto muestra que con la presencia de metanol ocurre el efecto esperado, la cual es el desplazamiento de la curva de formación de hidratos.

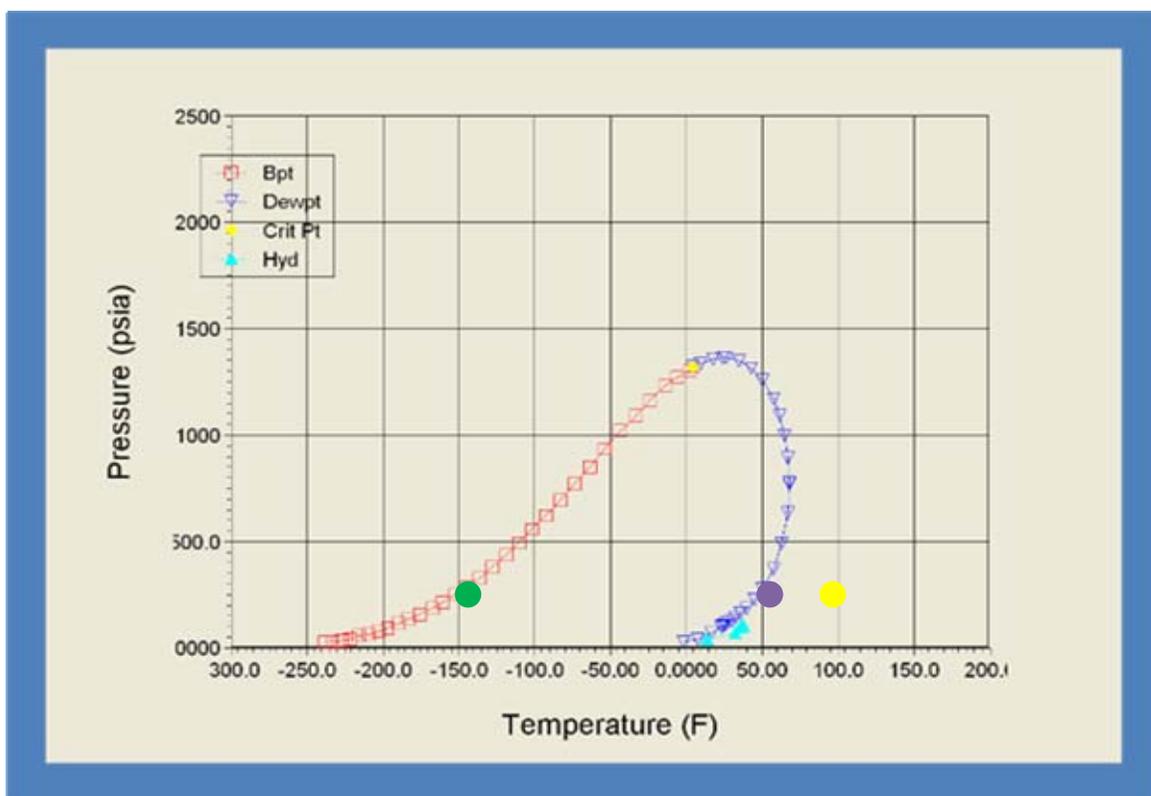
Este mismo inhibidor fue utilizado a una tasa de 110 lb/h (50%) y la respuesta obtenida se muestra en la figura. 92.

Al disminuir la tasa de metanol se observa que ocurre una mejor inhibición ya que la curva de hidratos se desplaza mejor hacia la izquierda que en el caso anterior, aunque cabe destacar que solo existirá hidratos en un rango de 1492 a 1866 psi de presión y -32,16 a -4,892 °F de temperatura; es decir que se tiene un mayor rango sin presencia de hidratos y garantiza el libre flujo del gas en la planta sin ningún tipo de riesgo.



**Figura 92. Inhibición con metanol a una tasa de 110 lb/h.**

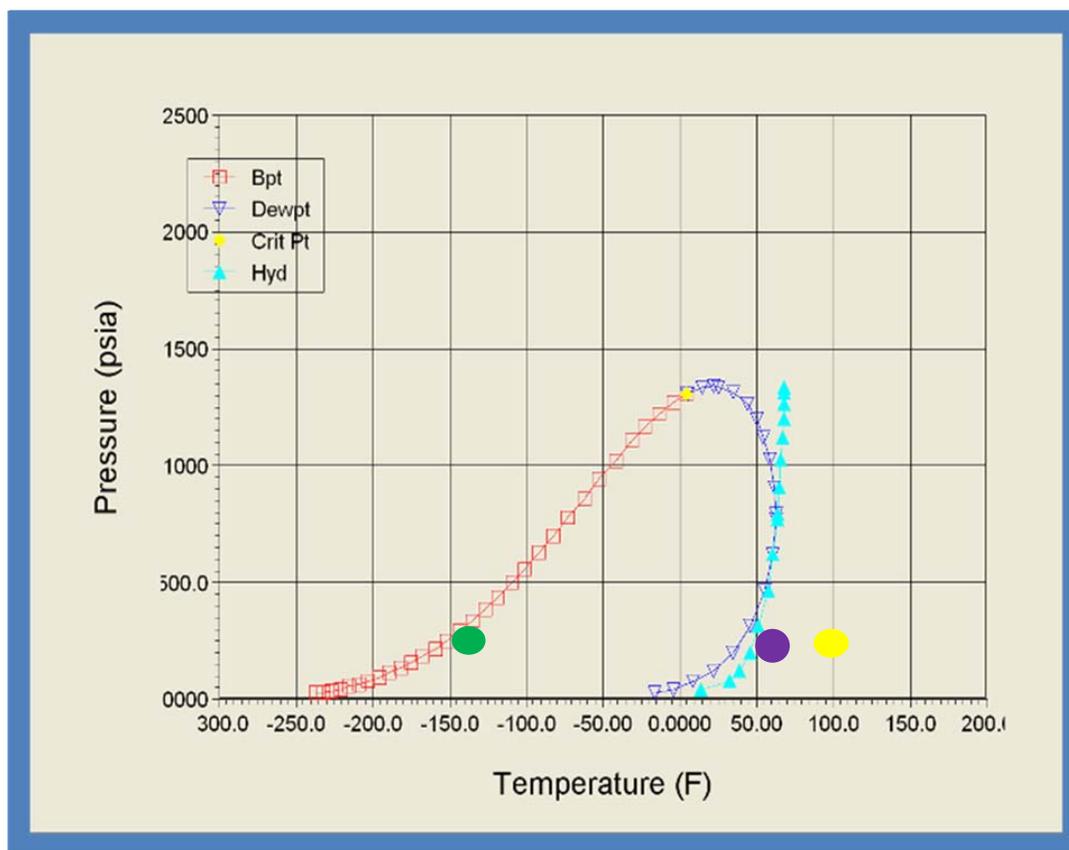
De la misma manera se simuló aplicando la inhibición con etanol a una tasa de 220 lb/h (100%), figura 93, obteniendo lo siguiente:



**Figura 93. Inhibición con etanol a una tasa de 220 lb/h.**

Observe la reducción de la región de hidratos, la cual también permite trabajar en un mayor rango sin presencia de éstos, lo que hace factible su uso.

De la misma forma se inyectó el mismo inhibidor a 110 lb/h (50%) para ver el efecto sobre los hidratos, ver figura 94.



**Figura 94. Inhibición con etanol a una tasa de 110 lb/h.**

En este caso la curva de hidratos está justamente donde se encuentra el punto de temperatura de formación de hidratos sin inhibición lo que indica que el etanol a esta tasa no es la correcta para que se haga una buena inhibición de hidratos.

Si se comparan los resultados obtenidos en la simulación (ver las figuras 81, 91, 92 y 93), con la teoría concuerdan perfectamente ya que al usar cualquier tipo de inhibidor (metanol, etanol o trietilenglicol) la curva de hidratos debe desplazarse hacia la izquierda de manera tal que no se presente riesgo de la formación de hidratos en ningún lugar ya sea una planta o un gasoducto (ver figura 90). La temperatura de operación debe alejarse de las temperaturas atmosféricas (calientes), para poder ser llevadas a temperaturas más bajas (frías).

**TABLA 23. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.**

Características	METANOL		ETANOL	
	100% (220 lb/h)	50% (110 lb/h)	100% (220 lb/h)	50% (110 lb/h)
Efectividad del Inhibidor	81	100	100	0
Desplazamiento de la curva de formación de hidratos.	Hubo desplazamiento	Hubo desplazamiento	Hubo desplazamiento	No hubo desplazamiento
Probabilidad de formación de hidratos	Si, a las condiciones de enfriamiento	No, a las condiciones de enfriamiento	No, a las condiciones de enfriamiento	Si, a las condiciones de enfriamiento
Diagnóstico	Sirve como inhibidor, pero hay formación de hidratos y la tasa es máxima	Sirve como inhibidor, no hay formación de hidratos y la tasa de inyección es mínima	Sirve como inhibidor, no hay formación de hidratos y la tasa de inyección es máxima	No sirve como inhibidor en este caso.

El metanol como inhibidor no es económicamente rentable si:

Se desea recuperar y/o si

La inyección es continua ya que genera muchos gastos.

En estos casos se utilizan los glicoles como inhibidores ya que estos si pueden ser recuperados con un mínimo de pérdidas y esto permite un uso continuo del inhibidor con pequeñas cantidades de alimentación fresca lo que disminuye los costos de operación.

El propósito de este estudio es aplicar el metanol como inhibidor y tomando la simulación como un análisis de factibilidad esto es posible, ya que éste es el mejor inhibidor en este caso, porque logra desplazar la curva de formación de hidratos con una mínima tasa de

inyección debido a que el metanol es preferido a condiciones criogénicas (temperaturas por debajo de  $-40^{\circ}\text{F}$ ).

El estudio y reconocimiento de los hidratos es de singular importancia para Venezuela, ya que existe la posibilidad de que en aguas marinas haya la presencia de éstos, si lo vemos desde el punto de vista energético, de esta manera el país aumentaría su posición a nivel mundial como fuente de energía en el panorama internacional. Ahora bien es sabido de que en Venezuela no existe las variaciones estacionales pero esto no implica que no se produzca formación de hidratos, ya que las condiciones pueden darse en un gasoducto marino a temperatura baja que pueden ser alcanzadas en horas nocturnas y esto también dependerá de la composición del gas para que puedan formarse cualquier tipo de estructura clathratic. Sin embargo es importante plantear que existen condiciones ambientales para la formación de hidratos de forma pronta, tales como en restricciones o accesorios que inducen una expansión súbita en sistemas donde, si están establecidos todos los ingredientes para el hidrato, con seguridad se formará y tendremos que controlarlo. Es una realidad en sistemas de producción, deshidratación o compresión. De darse la presencia de hidratos en Venezuela debe hacerse un balance de energía entre el gasoducto y el medio ambiente, además de otros factores que estuviesen afectando, todo esto con el fin de buscar el mejor inhibidor requerido para ese momento.

Para que el uso del metanol sea posible a condiciones no criogénicas, debe hacerse un estudio de la planta en la cual se esté empleando el metanol e implementar otras operaciones previas a la inyección de manera tal que se reduzca la cantidad del el inhibidor a inyectar para disminuir los costos.

Estas operaciones pueden ser tamices moleculares y/o deshidratar previamente la corriente de gas con trietilenglicol, ya que tiene la ventaja de tener bajos costos operativos, una capacidad de regeneración, buena efectividad como inhibidor y menor corrosividad. Aunado a esto podrían hacerse enfriamientos con varios cooler de manera de evitar una repentina baja de temperatura que provoque el fenómeno de los hidratos.

En estudio del artículo de la GPA, es un caso si se quiere muy puntual pero de gran importancia para la industria porque permite ver la formación de hidratos de un caso real, y permite observar los resultados y optimización del metanol, lo que se traduce en una valiosa información ya que da las herramientas necesarias para enfrentar a cualquier situación similar

que se presente. La composición del gas puede predecir el tipo de hidratos que se formará y esto ayuda a saber el tipo de estructura del mismo.

Los problemas operacionales que se presentaron en este mismo artículo son debido a la regeneración del metanol, porque su separación de la mezcla resultante es más difícil, así que lo mejor es inyectar con ciertos intervalos la misma tasa requerida para disminuir costos; sin embargo, la implementación de la figura 72 es una herramienta muy importante ya que ésta permite inyectar la tasa requerida de metanol en cualquier escenario.

Entre los principales factores a considerar en la elección del inhibidor es el costo de la materia prima, la cual tienen diferencias importantes que requieren un análisis de costo detallado.

## 4.1 Conclusiones

Los diferentes tamaños de las redes de agua que se combinan con el gas natural, forman las tres estructuras de los hidratos.

Para que pueda formarse hidratos es necesario que en la corriente de gas este en su punto de rocío o el líquido en su punto de saturación.

Las correlaciones de Hammerschmidt, Nielsen and Bucklin, Carroll y Moshfeghian-Maddox, son aplicadas para predecir las concentraciones de los inhibidores en la solución acuosa, y para la reducción de la temperatura de formación de los mismos.

Con el simulador Hysys se evaluó el metanol como inhibidor a una tasa de 110 lb/h, siendo ésta la mejor opción para reducir la curva de hidratos.

El uso de metanol para la inhibición de hidratos de gas en un sistema de recolección puede ser optimizado si se considera la eliminación de condensación y la mayor cantidad de agua posible antes de la inyección de metanol.

El factor de seguridad es utilizado como rango de trabajo para usar el metanol sin que haya la probabilidad de formación de hidratos.

El uso de metanol también puede reducirse por los ajustes estacionales. En este estudio en particular, el sistema, se adapta para el verano las temperaturas se reduce y la tasa de metanol necesaria es alrededor de un tercio.

Para asegurar el flujo en un gasoducto es necesario un método e inhibición de hidratos, en el estudio realizado en México se ha identificado la efectividad del uso, tanto del trietilenglicol como del metanol como métodos de inhibición.

El metanol es el inhibidor que mejor se adapta a las condiciones de trabajo en los artículos presentados y en la simulación, siendo este el mejor ante los glicoles.

## 4.2 Recomendaciones

Hacer un análisis económico global (costo de capital, de operación, de recuperación, etc) de cada uno de los inhibidores.

Con las condiciones estudiadas, contemplar una operación de deshidratación en los puntos de separación primaria (para instalaciones nuevas) ya que a largo plazo ésta sería la opción más económica.

Usar el trietilenglicol debido a los costos operativos más bajo, su capacidad y la posibilidad de regeneración, así como su efectividad como inhibidor y menor corrosividad.

Para el diseño de una planta o gasoducto se debe tener en cuenta que puede existir agua libre en el gas que provoque la formación de hidratos.

Hacer un estudio completo de equilibrio de fases (Líquido, vapor, hidrato, hielo) y de velocidad de aglutinamiento de los sólidos (cristales) empleando modelos termodinámicos adecuados, para identificar los riesgos de formación de hidratos.



## BIBLIOGRAFIA

- 1 UNTAD. **“Gas Natural”**. Infocomm, (2000)
- 2 OSINERG Hidrocarburos. **“Gas Natural”**, Perú
- 3 G. Rojas. **“Ingeniería de Yacimientos de Gas Condensado”**
- 4 Edixon. **“Hidratos de Gas”**. (2008)
- 5 X. Pujol Gebellí. **“Hidratos de Gas, El Oro Negro del Siglo XXI”**. (2000)
- 6 C. **“El Gas Helado Inflamable”**. (2007)
- 7 A. De Turrís. **“Fundamentos del Gas natural”**. (2005)
- 8 A. Cumplido. **“Evaluación de la Corrosión en una Planta de Endulzamiento de Gas Natural”**. Monografía de grado, Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui. (2006)
- 9 J. Rebolledo. **“Factibilidad de Instalación de un Tren de Deshidratación en el Campo Operacional UDO – 1, Mediante el Software PRO/II”**. Tesis de Grado, Departamento de Química. Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui. (2007)
- 10 D. H. Smith, **“Thermodynamics of Methane, Propane, and Carbon Dioxide Hydrates in Porous Glass”**. (2004)
- 11 K.Y. Song, and R. Kobayashi; RR-50, **“Measurement and Interpretation of the Water Content of a Methane – 5.31 mol% Propane Mixture in the Gaseous State in Equilibrium with Hydrate”**, Gas Processors Association, January (1982)
- 12 Aoyagi; RR-45, **“I. The Water Content and Correlation of the Water Content of Methane in Equilibrium with Hydrates. II. The Water Content of a High Carbon Dioxide Simulated Prudhoe Bay Gas in Equilibrium with Hydrates”**, Gas Processors Association, December (1980)
- 13 K.Y. Song, and R. Kobayashi; RR-80, **“The Water Content of CO<sub>2</sub>- Rich Fluids in Equilibrium with Liquid, Water, or Hydrate”**, Gas Processors Association, January (1984)
- 14 D.L. Katz, **“Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases”**, Trans. AIME Vol. 160 (1945)
- 15 D.B. Carson, and D.L. Katz, **“Natural Gas Hydrates”**, Trans. AIME Vol. 146 (1942)
- 16 D.B. Robinson, **“Improve Hydrate Predictions”**, Hyd. Proc. Vol. 54, No. 12 (1975)

- 17 F.H. Poettmann, **“Here’s Butane Hydrates Equilibria”**, Hyd.Proc., Vol. 63, No. 6 (1984)
- 18 E.D. Sloan; **“Vapor-Solid Equilibrium Ratios for Structure I & II Natural Gas Hydrates”**, Proceedings 60th GPA Annual Convention, San Antonio, Tx. (1989)
- 19 Dr. R. Sivaraman; **“Flow Assurance: Understanding and Controlling Natural Gas Hydrate”**, (2002)
- 20 C. Blanc, and J. Tournier-Lasserre, **“Controlling Hydrates in High Pressure Flowlines”**, World Oil, Vol. 211, No. 5, p. 63
- 21 L.J. Noaker, and D.L. Katz, **“Gas Hydrates of Hydrogen Sulphide-Methane Mixtures”**, Trans. AIME Vol. 201, p. 237, ( 1954)
- 22 C. Baillie, and E. Wichert; **“Chart Gives Hydrate Formation Temperature for Natural Gas”**; O&GJ, Vol. 85, No. 14,p. 37, April 6 (1987)
- 23 Schroeter, **“Hydrate Decomposition Conditions in the System Hydrogen Sulfide, Methane and Propane”**, Gas Processors Association, December (1982)
- 24 C.H. Unruh, and D.L. Katz, **“Gas Hydrates of Carbon Dioxide-Methane Mixtures”**, Trans. AIME, Vol. 186, p. 83 (1949)
- 25 Ing. A. Turrís. **“Fundamentos Manual de de Gas Natural”**, (2005)
- 26 I. Avendaño. **“Plantas de Gas. Deshidratación”**, Venezuela (2007)
- 27 E.G. Hammerschmidt, **“Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines”**, Ind. Eng. Chem., Vol. 26, p 851, (1934)
- 28 R.B. Nielsen, and R.W. Bucklin, **“Why not use methanol for hydrate control?”**, Hyd. Proc., Vol 162, No 4, April, (1983)
- 29 R.N. Maddox, **“Predicting Hydrate Temperature at High Inhibitor Concentration”**, Proceedings 1991 Gas Conditioning and Processing Conference, Univ. of Oklahoma
- 30 H.-J. Ng, C-J. Chen, D.B. Robinson; RR-92, **“The Effect of Ethylene Glycol or Methanol or Hydrate Formation in Systems Containing Ethane, Propane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide or a Typical Gas Condensate”**, Gas Processors Association, September, (1985)
- 31 H.-J. Ng, C-J. Chen, D.B. Robinson; RR-106, **“The Influence of High Concentrations of Methanol or Hydrate Formation and The Distribution of Glycol in Liquid-Liquid Mixtures”**, Gas Processors Association, April, (1987)

- 32 A.D. Défontaines, IFP Report No. 42324, **“Experimental studies in hydrate formation in methanol hydrocarbons at very low temperatures”**, July, (1995)
- 33 R.H. Jacoby, **“Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Use of Methanol in Preventing Gas Hydrates”**, Selected Proceedings from Gas Conditioning Conferences, Vol. III, 1952 through 1974, The Univ. of Oklahoma, Norman
- 34 H.-J. Ng, C.-J. Chen, D.B. Robinson; RR-117, **“The Solubility of Methanol or Glycol in Water – Hydrocarbon Systems”**, Gas Processors Association, March (1988)
35. E. Stange, A. Majeed, S. Overa; **“Norsk Hydro Experimentations and Modeling of the Multiphase Equilibrium and Inhibition of Hydrates”**
36. L. Barreau, IFP Report No. 39652, **“Experimental studies in liquid/ Liquid equilibrium of methanol/water/hydrocarbons”**, April, (1992)
- 37 H.-J. Ng, C.-J. Chen, D.B. Robinson; RR-106, **“The Influence of High Concentrations of Methanol or Hydrate Formation and The Distribution of Glycol in Liquid-Liquid Mixtures”**, Gas Processors Association, April (1987)
- 38 J. Carroll, **"Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers"**, Gulf Professional Publishing, (2003)
- 39 M. Moshfeghian, and R. N. Maddox, **"Method predicts hydrates for high-pressure gas stream"**, Oil and Gas J., August, (1993)
- 40 M. Moshfeghian, and R. Taraf, **"New method yields MEG injection rate"**. Oil and Gas J., (2008)
- 41 M. Moshfeghian, and R. Taraf, **“A new shortcut/graphical method to determine the required MEG injection rate for natural gas hydrate inhibition”**, 87th Annual Gas Processor Association Convention in Grapevine, Texas, September, (2008)
- 42 M. Moshfeghian, and R. Taraf, **“Generalized Graphical Method to Determine the Required MEG and Methanol Injection Rate for Natural-Gas Hydrate Inhibition”**, 88th Annual Gas Processor Association Convention in San Antonio, Texas, (2009)
- 43 J. M. Campbell, **"Gas Conditioning and Processing"**, Vol. 1, The Basic Principles, 7th Ed., Second Printing, J. M. Campbell and Company, Norman, Oklahoma, (1994)
- 44 J. M. Campbell. **“Quick Determination of the Methanol Injection Rate for Natural-Gas Hydrate Inhibition”**. 1 April, (2009)

45 K. A. Bullin, **“Optimizing metanol usage for hydrate inhibition in a gas gathering system”**. Bryan Research & Engineering, Inc., 15 March, (2004)

46 J. D. Pacho-Carrillo, **“Análisis de variables operativas y opciones de inhibición que minimicen la formación de hidratos para asegurar el flujo en un gasoducto”**. Tecnología Ciencia Ed. (IMIQ), Vol. 20, No 2, (2005)

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

<b>TÍTULO</b>	<b>Optimización del uso de metanol para la inhibición de formación de hidratos en un sistema de recolección de gas</b>
<b>SUBTÍTULO</b>	

**AUTOR (ES):**

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>
<b>Parra V, Ramyi J.</b>	<b>CVLAC: 14.316.557</b> <b>E MAIL: <u><a href="mailto:rjparra@hotmail.com">rjparra@hotmail.com</a></u></b>
	<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:**

Hidratos

Gas

Contenido de agua

Técnicas de Deshidratación

Simulación HYSYS

Inhibidores

Estructura Clatrathica

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

ÀREA	SUBÀREA
Ingeniería y ciencias aplicada	Ingeniería de Petróleo

**RESUMEN (ABSTRACT):**

Los hidratos de gas son sustancias sólidas cuasi-estables, compuestas por “redes” rígidas de moléculas de agua unidas por Hidrógeno que atrapan moléculas de gas natural, principalmente metano. La unidad básica del hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua con una sola molécula de gas flotando en el interior. Los cristales se agrupan en un enrejado compacto. Los hidratos, conocidos también como hidratos de gas, hidratos de metano o clatratos (de las palabras griega y latina “emparrillado”), presentan una estructura similar al hielo, excepto que las moléculas de gas se encuentran ubicadas dentro de los cristales, en vez de estar entre ellos.

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

Los fenómenos que ocurren relacionados con estos compuestos, durante la producción, transporte, procesamiento y refinación del petróleo crudo y el gas natural pueden ser entendidos, desde un punto de vista fundamental, si se comprenden los mecanismos moleculares que dan origen a las estructuras de compuestos como los hidratos.

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

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS(X)	TU	JU
Avendaño P, Isvelia C.	CVLAC:	8.024.255			
	E_MAIL	<a href="mailto:Isvelia2009@gmail.com">Isvelia2009@gmail.com</a>			
	E_MAIL				
	E_MAIL				
Marfissi V, Shirley E.	ROL	CA	AS	TU	JU(X)
	CVLAC:	10.301.828			
	E_MAIL	<a href="mailto:marfissishirley@cantv.net">marfissishirley@cantv.net</a>			
	E_MAIL				
Patiño M, Rayda C	ROL	CA	AS	TU	JU(X)
	CVLAC:	11.883.699			
	E_MAIL	<a href="mailto:raydapatino@gmail.com">raydapatino@gmail.com</a>			
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				

**FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:**

2009	10	08
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.Optimización del uso del metanol.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**

Optimización del uso del metanol  
**ESPACIAL:** \_\_\_\_\_ (OPCIONAL)

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

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

Ingeniero de Petróleo

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Pregrado

**ÁREA DE ESTUDIO:**

Departamento de Petróleo

**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.**

---

Parra V, Ramyi J.

---

Ing. Isvelia Avendaño

---

Ing. Rayda Patiño

---

Ing. Shirley Marfissi

**POR LA SUBCOMISION DE TESIS**