

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS Y SU INCIDENCIA EN LA
PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS EN UN CAMPO OFFSHORE
COLOMBIANO**

**JORGE IVAN MEZA ORTEGA
JEFERSON TORRADO BAYONA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS Y SU INCIDENCIA EN LA
PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS EN UN CAMPO OFFSHORE
COLOMBIANO**

JORGE IVAN MEZA ORTEGA

JEFERSON TORRADO BAYONA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Director:

EMILIANO ARIZA LEÓN

Ph.D. en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIAS

“Soñar es vivir y solo viviendo podemos convertir esos sueños en metas alcanzables, con este nuevo paso estoy cumpliendo uno de mis más grandes sueños”

Este trabajo se lo dedico especialmente a Dios porque en Él siempre encontré tranquilidad, la sabiduría y la fé de saber que sí se podía, que nada es imposible en su tiempo.

A mis padres, Jorge Meza Rivera y Lucy Ortega Estrada porque siempre fueron mi bastión de apoyo, ese motor eficaz que me ayudó a nunca desfallecer, ellos con su gran ejemplo me dieron la valentía para siempre saber luchar por lo que quiero y por levantar la cabeza en cada tropezón sin perder nunca el rumbo.

A mis hermanos y a mi hermana, porque de cada uno de ellos tuve enseñanzas y apoyo, porque siempre han estado ahí ayudando a alcanzar el camino del triunfo.

Por último, a cada una de las personas que hicieron y que hacen parte de cada etapa de mi vida, sin cada uno de ellos nada de esto sería posible (familia; a nuestro director de tesis, el doctor Emiliano Ariza León; profesores; compañeros de aula, a Ingrid Natalia Ramírez y demás amistades que siempre aportaron su granito de arena en este logro).

Jorge Iván Meza

Agradecimientos

A Dios, a mi familia y a cada uno de los que me apoyaron en mi paso por la universidad.

Especialmente agradezco a mi padre: Carlos Torrado, mi madre: Maritza Bayona y hermano: Juan David Torrado por ser quienes me motivan a seguir adelante.

A Laura Ardila por apoyarme en los momentos difíciles.

A mis amigos, aunque siendo pocos, fueron fundamentales en el proceso.

A la universidad, por darme la oportunidad de reconocer mi personalidad y enseñarme tanto.

Jeferson

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN		19
1.	GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS	20
1.1.	HIDRATOS	20
1.2.	TIPOS DE HIDRATOS	22
1.2.1.	Hidratos tipo I	23
1.2.1.1.	Formadores de hidratos tipo I	24
1.2.2.	Hidratos Tipo II	25
1.2.2.1.	Formadores de hidratos Tipo II	26
1.2.3.	Hidratos Tipo H	26
1.2.3.1.	Formadores de hidratos tipo H	27
1.3.	FORMACIÓN DE HIDRATOS	30
1.3.1.	Etapas de la formación de un tapón de hidratos	33
1.3.2.	Formación de los tapones de hidratos en diferentes sistemas de fluidos hidrocarburos	35
1.3.2.1.	Bloqueo por hidratos en sistemas dominados por petróleo	36
1.3.2.2.	Sistemas Dominados por la Fase Gaseosa	38
1.3.2.3.	Bloqueo por hidratos en líneas de flujo de condensado	38
1.3.2.4.	Sistemas de alto corte de agua	41
1.3.3.	Formación de hidratos en los sistemas offshore	42
1.4.	PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS HIDRATOS ¹	45
1.4.1.	Masa molar	45
1.4.2.	Densidad	47
1.4.3.	Entalpía de fusión	49
1.4.4.	Capacidad calorífica	50
1.4.5.	Conductividad térmica	51
1.4.6.	Propiedades mecánicas.	52
1.4.7.	Volumen de gas en el hidrato	53
2.	CÁLCULOS DE EQUILIBRIO TRIFÁSICO (Lw-H-V) ¹	55

2.1.	EL MÉTODO DE GRAVEDAD DEL GAS ¹	55
2.1.1.	Límites de hidratos para expansión del gas a través de una válvula	59
2.2.	MÉTODO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN (K) ¹	63
2.2.1.	Algoritmos de cálculo	64
2.2.1.1.	Flash	64
2.2.1.2.	Comienzo de la formación del sólido	66
2.2.2.	Precisión del método del factor K	67
2.3.	MÉTODO DE BAILLIE – WICHERT ¹	70
3.	MODELOS TERMODINÁMICOS – ESTADÍSTICOS	76
3.1.	EQUILIBRIO DE FASE	76
3.2.	MODELO DE VAN DER WAALS Y PLATTEEUW ⁵	78
3.2.1.	Desarrollo del modelo de VAN DER WAALS Y PLATTEEUW	83
3.2.2.	Modelo de PARRISH Y PRAUSNITZ	87
3.2.3.	Modelo de Münck et al. (1988)	89
3.2.4.	Modelo de Barkan y Sheinin (1993)	89
3.2.5.	Modelo de Chen y Guo (1996)	91
3.2.6.	Modelo de Chen y Guo (1998)	95
3.2.7.	Modelo de Klauda y Sandler (2000)	98
4.	INHIBICIÓN, REMEDIACIÓN Y CONTROL DE HIDRATOS	101
4.1.	INHIBICIÓN DE HIDRATOS	101
4.1.1.	Inhibidores termodinámicos	101
4.1.1.1.	Funcionamiento de los inhibidores termodinámicos de hidratos.	104
4.1.2.	Inhibidores de hidratos de baja dosis (ldhis)	106
4.1.2.1.	Inhibidores cinéticos	107
4.1.2.2.	Antiaglomerantes.	111
4.2.	REMEDIACIÓN DEBIDO A LA FORMACIÓN DE TAPONES DE HIDRATOS	112
4.2.1.	Preocupaciones de seguridad	112
4.2.2.	Identificación del bloqueo	113
4.2.3.	Determinación de la causa del bloqueo	113
4.2.4.	Localización del bloqueo	113
4.2.5.	Determinación del tamaño del bloqueo	115
4.2.6.	Opciones para eliminar el bloqueo	117
4.2.6.1.	Presión	117
4.2.6.2.	Química	118
4.2.6.3.	Mecánica	120
4.2.6.4.	Térmico	120
4.2.6.4.1.	Chaqueta de calentamiento	122

4.2.6.4.2.	Calentamiento eléctrico. _____	122
4.2.6.4.3.	Trazadores de calor externo _____	123
4.2.6.4.4.	Principios guía para la remediación térmica _____	124
4.3.	ESTRATEGIAS PARA ELIMINAR TAPONES DE HIDRATOS _____	124
4.3.1.	Estrategias para eliminar tapones en líneas de flujo y/o tuberías. ____	125
4.3.1.1.	Orden de consideración recomendado _____	125
4.3.2.	Estrategias para eliminar tapones en pozos _____	126
4.3.2.1.	Orden de consideración recomendado _____	126
4.3.3.	Estrategia para eliminar tapones en Risers _____	127
4.3.3.1.	Orden de consideración recomendado _____	127
4.3.4.	Estrategia para eliminar tapones en el equipo _____	128
4.3.4.1.	Orden de consideración recomendado _____	128
4.4.	CONTROL DE FORMACIÓN DE HIDRATOS _____	141
4.4.1.	Diseño de un sistema de aguas profundas _____	141
4.4.1.1.	Situaciones y lugares probables en que se formen los hidratos en el sistema de producción _____	143
4.4.1.2.	Elementos que puedo controlar para evitar la formación de hidratos	144
4.4.1.3.	Puntos de monitoreo en el sistema que darán indicación de hidratos	145
4.4.1.4.	Riesgo de taponamiento por hidratos _____	146
4.4.1.5.	Señales de taponamiento por hidratos _____	146
4.4.1.6.	Remediación de tapones de hidratos en sistemas de producción. ____	148
4.4.1.6.1.	Inyectar producto químico _____	148
4.4.1.6.2.	Detener el flujo _____	149
4.4.1.6.3.	Reducir flujo _____	149
4.4.1.6.4.	Incremento de flujo _____	149
5.	METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL DESARROLLO DEL PROGRAMA DE PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS HydrateFPS v1 _____	150
5.1.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA _____	151
5.2.	SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO _____	151
5.3.	OBTENCIÓN DE LOS DATOS DEL CAMPO EN ESTUDIO _____	152
5.4.	MÉTODOS DE REMEDIACIÓN, PREVENCIÓN Y CONTROL ____	154
5.5.	PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS APLICANDO EL SOFTWARE DESARROLLADO (HydrateFPS V1) _____	154
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS _____	155
6.1.	SELECCIÓN DEL MODELO FINAL _____	155
6.2.	CASO DE ESTUDIO _____	159

6.3.	RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CASO DE ESTUDIO _____	160
6.4.	INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON MEG _____	163
7.	CONCLUSIONES _____	167
8.	RECOMENDACIONES _____	169
	BIBLIOGRAFÍA _____	170
	ANEXOS _____	175

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1: Diagrama de un hidrato de gas natural.	20
FIGURA 2: Las tres unidades del cristal de hidrato y sus jaulas constitutivas.	22
FIGURA 3: Jaulas de los hidratos tipo I.....	25
FIGURA 4: Jaulas de los hidratos tipo II.....	26
FIGURA 5: Jaula de los hidratos tipo H.....	27
FIGURA 6: Diagrama de presión-temperatura que muestra la región de hidratos, la región sin hidratos y un margen de seguridad.	33
FIGURA 7: Etapas de la formación de hidratos.....	33
FIGURA 8: Modelo conceptual de la formación de un tapón de hidratos en sistemas de flujo multifásico. (Turner D. J., 2005)	34
FIGURA 9: Diagrama P-T, Zona de estabilidad de hidratos.....	35
FIGURA 10: Imagen conceptual de la formación de hidratos en un sistema dominado por petróleo.	37
FIGURA 11: Hipótesis para la formación de hidratos a partir de sistemas dominados por gas.	38
FIGURA 12: Formación de hidratos de gas condensado que reduce el diámetro de la línea de flujo a través de la deposición en las paredes.....	39
FIGURA 13: Un método de formación de tapones de hidratos en la línea de flujo.	39
FIGURA 14: Hipótesis para la formación de hidratos en sistemas con alto corte de agua, cuando el agua no está totalmente emulsionada, pero tiene una fase de agua libre adicional.	41
FIGURA 15: Puntos de la formación de tapones de hidrato en sistemas offshore.	43

FIGURA 16: Lugar de hidratos para gas natural dulce usando el método de la gravedad del gas.	56
FIGURA 17: Gráfico de gravedad del gas para la predicción de la presión y la temperatura trifásicas (LW-H-V).	58
FIGURA 18: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.6.	60
FIGURA 19: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.7.	61
FIGURA 20: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.8.	62
FIGURA 21: Curva de hidrato para sulfuro de metano y etano.	69
FIGURA 22: Curva de hidrato para sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.	70
FIGURA 23: Gráfica de Baillie-Wichert para estimar las condiciones de formación de hidrato.	72
FIGURA 24: Conceptos del modelo de Van der Waals y Platteeuw y mejoras.	82
FIGURA 25: Presiones y temperaturas de formación de hidratos (región gris) como una función de la concentración de metanol en agua libre para una mezcla de gases dada. Las condiciones del fluido de la línea de flujo se muestran a distancias a lo largo de la curva negra.	102
FIGURA 26: Estructuras moleculares del (a) metanol y (b) etilenglicol. Las esferas negras representan los átomos de carbono, las blancas el hidrógeno y las grises el oxígeno.	105
FIGURA 27: Tabla de temperatura de subenfriamiento. Tenga en cuenta que los inhibidores de hidrato cinéticos (KHI) se clasifican por el grado de subenfriamiento (ΔT) que pueden proporcionar por debajo de la temperatura de equilibrio T_{eq} para una presión determinada.	108
FIGURA 28: Fórmulas químicas repetitivas para cuatro inhibidores cinéticos de hidratos.	109
FIGURA 29: Diagrama conceptual del mecanismo de inhibición cinética del hidrato.	110

FIGURA 30: Diagrama conceptual de la formación de hidratos en sistemas dominados por aceite.....	111
FIGURA 31: Jumper rígido submarino.....	116
FIGURA 32: Curva típica de equilibrio de hidratos	121
FIGURA 33: Sistema submarino y puntos potenciales donde se puede presentar bloqueo por hidratos.	147
FIGURA 34: Diagrama metodológico	150
FIGURA 35: Curva de formación de hidratos obtenida por el modelo de Van der Waals	158
FIGURA 36: Curva de formación de hidratos obtenida por el modelo de Munck	158
FIGURA 37: Interfaz HydrateFPS V1	159
FIGURA 38: Curva de formación de hidratos para el caso de estudio	162
FIGURA 39: Curvas de formación de hidratos a diferentes concentraciones de agua.....	163
FIGURA 40: Curvas de inhibición para el campo en estudio.....	164
FIGURA 41: Curvas de inhibición para una concentración de agua del 40%.....	165
FIGURA 42: Caso hipotético de condiciones termodinámicas en una línea de flujo	166

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Geometría de las jaulas.....	28
Tabla 2: Relación entre los diámetros moleculares ^b y los diámetros de la cavidad ^c para los formadores de hidrato de gas natural y algunos otros.	29
Tabla 3: Masa molar de algunos hidratos a 0° C	46
Tabla 4: Densidades de algunos hidratos a 0° C	48
Tabla 5: Entalpías de fusión de algunos hidratos de gas.	49
Tabla 6: Capacidades caloríficas de algunos hidratos de gas.	51
Tabla 7: Comparación de las propiedades del hielo, hidratos sI y sII.....	52
Tabla 8: Comparación de características entre el MeOH y el MEG	103
Tabla 9: Cantidades relativas y distribuciones de fase de metanol y MEG	104
Tabla 10: Propiedades físicas de los tapones.....	117
Tabla 11: Análisis detallado de la estrategia para tuberías o líneas de flujo.....	129
Tabla 12: Análisis detallado de la estrategia para pozo	132
Tabla 13: Análisis detallado de la estrategia para el Riser.....	135
Tabla 14: Análisis detallado de la estrategia de remediación para equipo.....	138
Tabla 15: Respuesta de la presión por bloqueo de hidratos.	147
Tabla 16: Cromatografía del campo Chuchupa.....	153
Tabla 17: Composición Experimental.....	155
Tabla 18: Presión Experimental	156
Tabla 19: Datos obtenidos por el método de Van der Waals	156
Tabla 20: Datos obtenidos por el método de Munck	157
Tabla 21: Condiciones de formación de hidratos del campo en estudio.	160

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Coeficientes de interacción binaria.....	175
Anexo B: Datos de entrada para la ecuación de SRK.....	175
Anexo C: Parámetros para el modelo de Van der Waals y Platteeuw.....	175
Anexo D: Propiedades termodinámicas dependientes del tipo de estructura para el cálculo de la diferencia de potencial entre el agua y la cavidad vacía de hidrato	176
Anexo E: Constantes para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Parrish y Prausnitz.....	176
Anexo F: Constantes para el cálculo de la presión de referencia, modelo de Parrish y Prausnitz.....	176
Anexo G: Constantes para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Munck.....	177
Anexo H: Radio de la cavidad Barkan y Sheinin.....	177
Anexo I: Número de coordinación de la cavidad “j”, Barkan y Sheinin.....	177
Anexo G: Propiedades termodinámicas para el método de Barkan y Sheinin.....	178
Anexo K: Constantes necesarias para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Chen y Guo, 1996.....	178
Anexo L: Constantes de Antoine para el método de Chen y Guo, 1998.....	178
Anexo M: Constantes para determinar la presión de Saturación con el método de Klauda y Sandler, 2000.....	178
Anexo N: Diagrama de flujo del modelo de Munck utilizado en el software HydratesFPS V1.....	179

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS Y SU INCIDENCIA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS EN UN CAMPO OFFSHORE COLOMBIANO*.

AUTORES:

JEFERSON TORRADO BAYONA**

JORGE IVÁN MEZA ORTEGA**

PALABRAS CLAVES: Hidrato, offshore, predicción, inhibición, control, remediación.

DESCRIPCIÓN:

La industria de los hidrocarburos en Colombia ha venido avanzando en tema de exploración y desarrollo de campos offshore, ante esta eventualidad, se ha enfrentado a nuevos desafíos como el manejo de nueva tecnología e investigación en todos los aspectos que se deben tener en cuenta a la hora de desarrollar este tipo de campos y los problemas asociados a su explotación, como por ejemplo, los problemas operacionales causados por la aglomeración u obstrucción por hidratos de gas en los sistemas de producción y transporte.

La formación de los hidratos está determinada por algunas variables como lo son: presión, temperatura y composición de los fluidos del yacimiento. Por esta razón, es necesario conocer bajo qué factores se forman los hidratos para evitar problemas potenciales en materia de seguridad, producción y medio ambiente.

Una vez conocidas las condiciones bajo las cuales se formarán los hidratos, la falta de planeación en su control y posible remediación puede traer como consecuencias: bloqueo u obstrucción de las tuberías, dentro del pozo y el riser y demás equipos de producción; también pueden presentarse pérdidas en el tiempo de producción y costos generados para la remediación y aplicación de nuevos sistemas de control de hidratos.

En la escuela de ingeniería de petróleos se han realizado investigaciones de hidratos, principalmente enfocadas a la formación de estos en campos de gas onshore. El presente trabajo de grado pretende realizar un estudio del proceso de la formación de hidratos durante la producción de hidrocarburos en campos costa fuera. Evaluando modelos analíticos que permiten predecir las condiciones de su formación, se seleccionó el modelo de predicción de Munck para ser programado en MATLAB y crear el programa **HydrateFPS v1**. Además, se revisaron todos los métodos de inhibición y se seleccionaron los métodos de inhibición con EG, DEG y TEG.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Emiliano Ariza León, PhD

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE FORMATION OF HYDRATES AND ITS INCIDENCE IN THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS IN A COLOMBIAN OFFSHORE FIELD*.

AUTHORS:

JEFERSON TORRADO BAYONA**

JORGE IVÁN MEZA ORTEGA**

KEY WORDS: Hydrate, offshore, prediction, inhibition, control, remediation.

DESCRIPTION:

The industry of hydrocarbons in Colombia has been advancing on the subject of exploration and development of offshore fields, faced with this eventuality, it has faced new challenges such as the handling of new technology and research in all aspects that must be taken into account to the time to develop these types of fields and the problems associated with their exploitation, such as, for example, the operational problems caused by the agglomeration or obstruction by gas hydrates in the production and transport systems.

The formation of hydrates is determined by some variables such as: pressure, temperature and composition of reservoir fluids. For this reason, it is necessary to know under what factors hydrates are formed to avoid potential problems in terms of safety, production and the environment.

Once known the conditions under which the hydrates will be formed, the lack of planning in its control and possible remediation can bring as consequences: blocking or obstruction of the pipes, inside the well and the riser and other production equipment; there may also be losses in the production time and costs generated for the remediation and application of new hydrate control systems.

In the school of petroleum engineering, hydrate research has been carried out, mainly focused on the formation of hydrates in onshore gas fields. The present work of degree aims to perform a study of the process of hydrate formation during the production of hydrocarbons in offshore fields. Evaluating analytical models that allow predicting the conditions (pressures and temperatures) of their formation, the Munck prediction model was selected to be programmed in MATLAB and create the HydrateFPS v1 program, since this model presents better calculations in gas mixing systems. In addition, analyzing the consequences of hydrate formation, all methods of inhibition were reviewed to select the most accepted in offshore production systems. The HydrateFPS v1 program allows to select 3 different types of glycol as inhibition methods: EG, TEG, DEG.

*Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Emiliano Ariza León, PhD

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha evidenciado que Colombia tiene potencial para explotar campos en el sector offshore, como en el caso del pozo exploratorio Orca-1, ubicado en el bloque Tayrona, en el cual se hizo el primer descubrimiento de gas en aguas profundas en Colombia.

Por esto, al considerar futuros desarrollos de campos offshore en el caribe colombiano, se debe tener presente contar con personal especializado y nuevas tecnologías para enfrentar grandes retos que demandan las operaciones costa afuera. Un tema fundamental es el aseguramiento del flujo, que básicamente consiste en garantizar durante el diseño del proyecto que exista un flujo ininterrumpido de producción de hidrocarburos entre el yacimiento y el punto de venta o entrega. Una razón por la cual la producción se vería afectada sería por la depositación de sólidos: hidratos, parafinas, asfaltenos o inorgánicos, lo que provocaría disminución del flujo o taponamiento en las líneas de flujo en cualquier parte del sistema de producción.

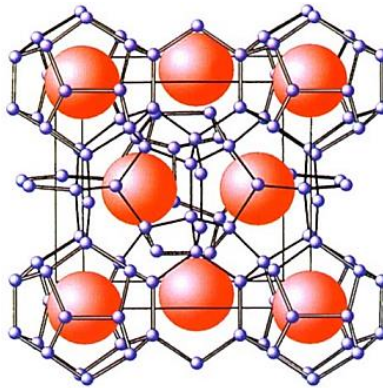
Respecto al aseguramiento del flujo, en el presente proyecto de grado se abordará el estudio de los hidratos en sistemas de producción offshore, ya que algunos de los últimos pozos exploratorios (Orca-1, Kronos-1, Purple Angel-1, Gorgon-1) se encuentran localizados en aguas profundas y ultraprofundas, lo que significa que las condiciones (temperaturas bajas, yacimientos con buena presión, presencia de agua e hidrocarburos) en estos ambientes marinos contribuyen a la formación de hidratos a lo largo del sistema. Una manera de predecir en qué zonas del sistema de producción se podrían formar hidratos es a través de modelos termodinámico-estadísticos y del conocimiento del comportamiento termodinámico del fluido en la tubería y equipos de producción. En este proyecto de grado con ayuda de MATLAB se programó el modelo termodinámico acorde a mezclas de hidrocarburos que también contengan los gases ácidos. Además, se tratan temas como control, inhibición y remediación de hidratos en sistemas de producción offshore con el objetivo de mostrar el papel tan importante de estos tópicos a la hora de la planeación y diseño de las plataformas o mecanismos seleccionados para la producción. Asimismo, como parte del programa se incluyó un módulo para realizar cálculos a diferentes concentraciones de inhibidores de hidratos como monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG) y tetraetilenglicol (TEG), requeridas cuando se presente la formación de hidratos en el sistema.

1. GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS

1.1. HIDRATOS

La figura 1 representa la estructura de un hidrato, donde las esferas de color naranja son moléculas de gas atrapadas en enrejados de moléculas de agua.

FIGURA 1: Diagrama de un hidrato de gas natural.



Fuente: Bjørn Kvamme, <http://petroleumgeophysics.com/images/723/>

En combinación con el agua, muchos de los componentes que se encuentran comúnmente en el gas natural forman hidratos. Uno de los problemas en la producción, procesamiento y transporte de gas natural y líquidos derivados del gas natural es la formación de hidratos. Los costos en la industria del gas natural por este problema son de millones de dólares anuales. De hecho, los incidentes individuales pueden costar \$ 1,000,000 o más dependiendo del daño causado.¹

Es por el enlace de hidrógeno que el agua puede formar hidratos. Este enlace hace que las moléculas de agua se alineen en orientaciones regulares. La

¹ Carroll, John. (2014). Natural Gas Hydrates - A Guide for Engineers (3rd Edition). USA: Elsevier.

presencia de ciertos compuestos hace que las moléculas alineadas se estabilicen y una mezcla sólida precipite.

Las moléculas de agua se denominan moléculas "anfitrión" y los otros compuestos, que estabilizan el cristal, se denominan moléculas "huésped". Los cristales de hidratos tienen estructuras tridimensionales complejas donde las moléculas de agua forman una jaula y las moléculas huésped quedan atrapadas en las jaulas. Las moléculas huésped son libres de rotar dentro de las jaulas construidas a partir de las moléculas anfitrión. Esta rotación ha sido medida por medios espectroscópicos. Por lo tanto, estos compuestos se describen mejor como una solución sólida.¹

Se postula que la estabilización resultante de la molécula huésped se debe a las fuerzas de van der Waals, que es la atracción entre moléculas, es decir, no es el resultado de la atracción electrostática. Como se describió anteriormente, el enlace de hidrógeno es diferente de la fuerza de van der Waals porque se debe a una fuerte atracción electrostática, aunque algunos clasifican el enlace de hidrógeno como una fuerza de van der Waals.¹

Así, los hidratos de gas natural son compuestos cristalinos formados por la combinación física de moléculas de agua y ciertas moléculas pequeñas en el fluido de hidrocarburos, como metano, etano, propano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.²

Las fórmulas químicas de algunos hidratos de gas natural son:

- Hidratos de Metano: $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Hidratos de Etano: $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Hidratos de propano: $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
- Hidratos de Isobutano: $\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
- Hidratos de CO_2 : $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

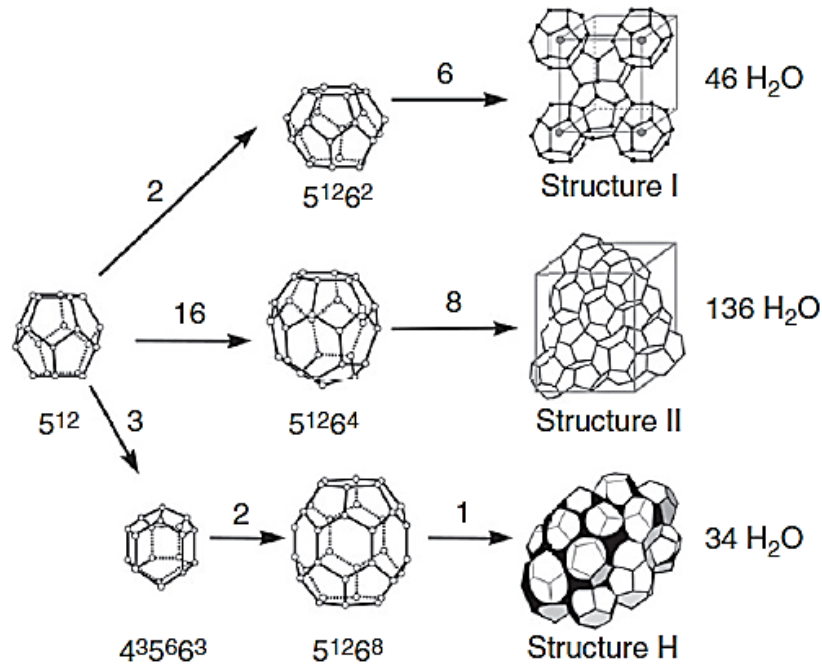
² Dendy Sloan. Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. United States of America: Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier.

- Hidratos de Sulfuro: H_2S6H_2O
- Hidratos de Nitrógeno: N_26H_2O

1.2. TIPOS DE HIDRATOS

La figura 2 muestra las tres estructuras conocidas de los hidratos, formadas a partir de unidades básicas que se repiten en cada una, dichas unidades básicas se denominan jaulas. La jaula básica es la 5^{12} , compuesta por 12 caras pentagonales, formadas por moléculas de agua que están unidas por enlaces de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice. Según la interacción de esta jaula básica con las moléculas huésped, esta tenderá a cambiar su geometría con el fin de albergar moléculas huésped con mayor diámetro que la que puede almacenar la 5^{12} . No hay enlaces químicos entre una jaula y una molécula huésped; más bien, la presencia del huésped mantiene la jaula abierta.²

FIGURA 2: Las tres unidades del cristal de hidrato y sus jaulas constitutivas



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Los hidratos de componentes del gas natural y otros compuestos similares se clasifican por la disposición de las moléculas de agua en la estructura cristalina. Las moléculas de agua se alinean, debido a la unión de hidrógenos, en estructuras tridimensionales similares a esferas a las que a menudo se hace referencia como una jaula. Una segunda molécula reside dentro de la jaula y estabiliza toda la estructura.²

Hay dos tipos de hidratos que se encuentran normalmente en la industria del petróleo. Estos se llaman tipo I y tipo II, a veces denominados estructuras I y II. Un tercer tipo de hidrato que también se puede encontrar es el tipo H (también conocido como estructura H), pero se encuentra con menor frecuencia.

Las siguientes cuatro reglas generales acerca de la estructura del hidrato son aplicadas en seguridad y aseguramiento del flujo:²

1. El ajuste de la molécula huésped dentro de la jaula de agua determina la estructura del cristal.
2. Las moléculas huésped se concentran en el hidrato, por un factor de hasta 180.
3. Huésped: La relación de tamaño de la jaula controla la presión y temperatura de la formación.
4. Debido a que los hidratos son 85% molar de agua y 15% molar de gas, predomina la formación interfacial de gas-agua.

1.2.1. Hidratos tipo I. Cuando la jaula 5^{12} está conectada a otras a través de los vértices, se forma un cristal cúbico centrado en el cuerpo de jaulas 5^{12} , llamado estructura de hidrato I, que existe principalmente fuera de la tubería, en la naturaleza.

Sin embargo, debido a que las cavidades 5^{12} por sí solas no pueden llenar espacio sin tensión en los enlaces de hidrógeno, la tensión de enlace se alivia mediante la inclusión de caras hexagonales para formar jaulas $5^{12}6^2$ con las 12 caras

pentagonales originales y dos caras hexagonales adicionales que alivian la tensión.²

El diámetro libre de la jaula $5^{12}6^2$ es algo mayor (5.86 Å) y puede contener moléculas del tamaño del etano (5.5 Å de diámetro), generalmente el segundo componente más común del gas natural. El metano puede caber en la jaula $5^{12}6^2$ también, cuando los hidratos se forman a partir de gas metano puro. Pero el metano es demasiado pequeño como para abrir la $5^{12}6^2$ efectivamente, por lo que cuando las mezclas de metano y etano forman la estructura I (SI), las moléculas de etano residen en las jaulas $5^{12}6^2$ porque el etano es demasiado grande para la jaula 5^{12} . En las mezclas de metano y etano, el metano reside principalmente en las jaulas 5^{12} y un pequeño número en las jaulas $5^{12}6^2$.²

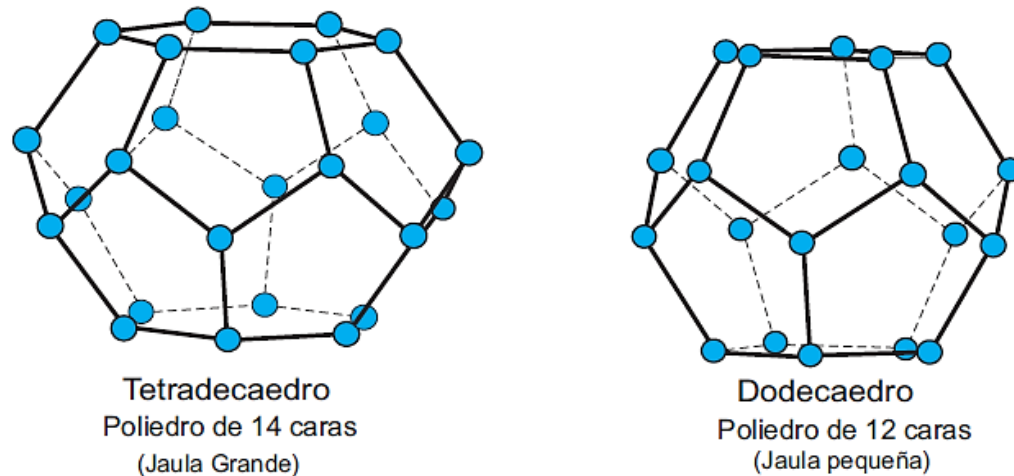
En resumen, dos jaulas 5^{12} y seis jaulas $5^{12}6^2$ con 46 moléculas de agua, comprenden la unidad cristalina SI, como se muestra en la Figura 2. La estructura I se encuentra principalmente en la naturaleza porque el metano es el componente principal de la mayoría de los hidratos que se encuentran fuera de la tubería. La Figura 2 muestra que la unidad cristalina SI se ajusta a un cubo de 12 Å en un lado.

Si una molécula huésped ocupa cada una de las jaulas, entonces la fórmula teórica para el hidrato es $X \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$, donde X es el formador de hidratos.¹

La figura 3 muestra la estructura general de un hidrato tipo I.

1.2.1.1. Formadores de hidratos tipo I. Algunos de los formadores comunes de hidrato tipo I son: metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En los hidratos de CH_4 , CO_2 y H_2S , las moléculas huéspedes pueden ocupar tanto las jaulas pequeñas como las grandes. Por otro lado, la molécula de etano ocupa solo las jaulas grandes.¹

FIGURA 3: Jaulas de los hidratos tipo I



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

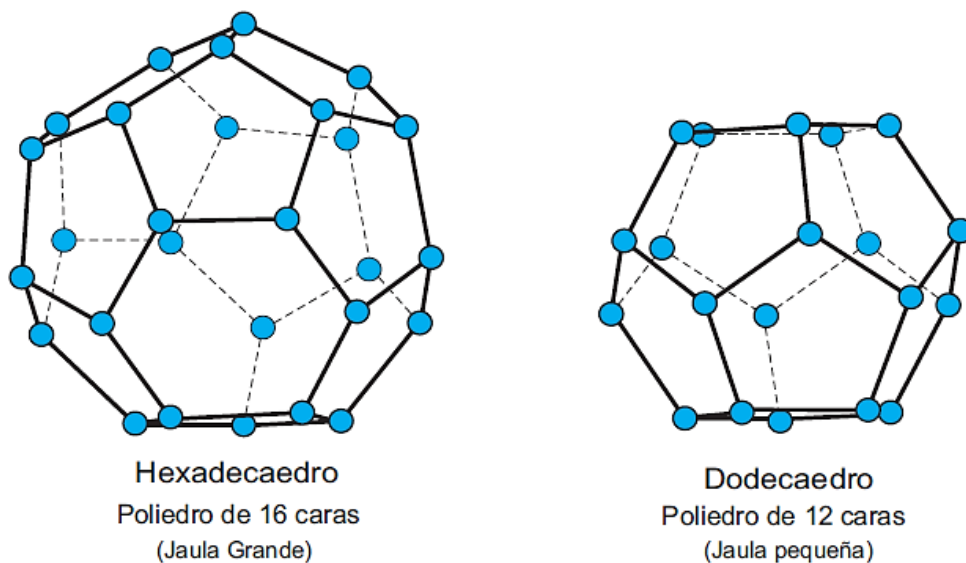
1.2.2. Hidratos Tipo II. Cuando un hidrocarburo más grande, como el propano (6,3 Å de diámetro), está presente en un gas, la molécula de propano es demasiado grande para estar en la jaula $5^{12}6^2$, por lo que se forma una jaula $5^{12}6^4$ más grande (6,66 Å de diámetro libre) para moléculas como propano e i-butano (diámetro de 6.5 Å). La jaula $5^{12}6^4$, con doce caras pentagonales y cuatro hexagonales, es la jaula grande que alivia la tensión del enlace de hidrógeno cuando los bloques básicos de construcción 5^{12} están conectados entre sí a través de sus caras.

La combinación de 16 jaulas pequeñas 5^{12} con 8 jaulas grandes $5^{12}6^4$ forman el cristal de la unidad sII que se muestra en la Figura 2, incorporando 136 moléculas de agua en esta estructura repetitiva más pequeña. Los hidratos sII se encuentran generalmente en operaciones y procesos de gas y petróleo.² La retícula de diamante del sII está en un marco cúbico que es 17.1 Å en un lado. Alternativamente, como suele ser el caso, si el huésped ocupa solo las jaulas grandes, entonces la composición teórica es $X \cdot 17H_2O$.¹

1.2.2.1. Formadores de hidratos Tipo II. Entre los formadores comunes de hidratos tipo II en el gas natural se encuentran: el nitrógeno, el propano y el isobutano. Es interesante que el nitrógeno ocupe tanto las jaulas grandes como las pequeñas del hidrato tipo II. Por otro lado, el propano y el isobutano solo ocupan las jaulas grandes.¹

La figura 4 muestra la estructura general de un hidrato tipo II.

FIGURA 4: Jaulas de los hidratos tipo II



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

1.2.3. Hidratos Tipo H. Los hidratos de tipo H son menos comunes que los de tipo I o II. Para formar este tipo de hidrato, se requiere una molécula pequeña, como el metano, y un formador de tipo H. Como tal, los hidratos de tipo H son siempre hidratos dobles.

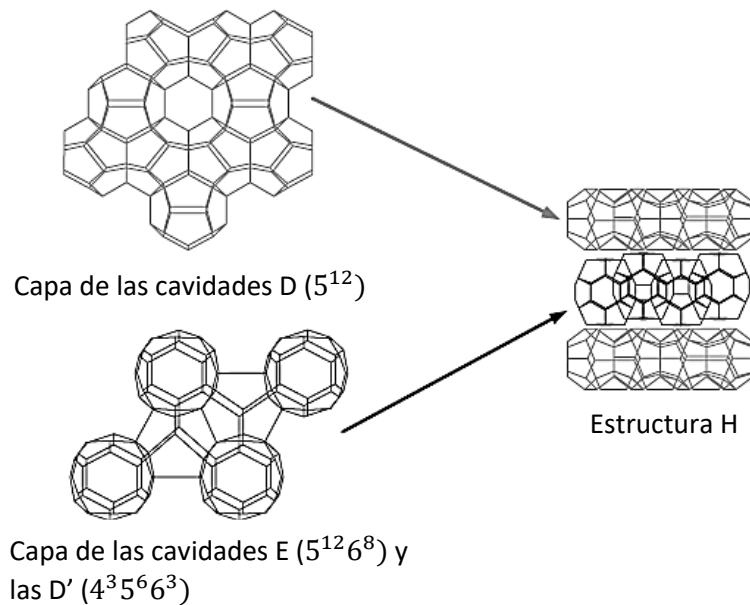
Los hidratos de tipo H se construyen a partir de tres tipos de jaulas: (1) dodecaedro, un poliedro de 12 lados donde cada cara es un pentágono regular,

(2) un dodecaedro irregular con 3 caras cuadradas, 6 caras pentagonales y 3 caras hexagonales. y (3) un icosaedro irregular, un poliedro de 20 lados, con 12 caras pentagonales y 8 caras hexagonales.

La unidad de cristal está formada por tres jaulas dodecaédricas (pequeñas), dos jaulas romboidales irregulares (medianas) y una jaula icosaédrica (grande). Está compuesto de 34 moléculas de agua.¹

La figura 5 muestra la estructura general de un hidrato tipo H.

FIGURA 5: Jaula de los hidratos tipo H



Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

1.2.3.1. Formadores de hidratos tipo H. Los hidratos de tipo I y II pueden formarse en presencia de un único formador de hidrato, pero el tipo H requiere la presencia de dos formadores, una molécula pequeña, como el metano, y una molécula formadora de tipo H más grande.

Dentro de los formadores de hidratos tipo H se encuentran compuestos hidrocarburos como: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano, cicloheptano y ciclooctano. La mayoría de los análisis no evalúan estos componentes.¹

En la tabla 1 se encuentra información relacionada con la geometría de las jaulas que conforman las estructuras de los hidratos.

Tabla 1: Geometría de las jaulas

GEOMETRÍA DE LAS JAULAS							
Estructura del cristal de hidrato	I		II		H		
Cavidad	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediana	Grande
Descripción	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Numero de cavidades/unidad de celda	2	6	16	8	3	2	1
Radio promedio de la cavidad ^a (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94 ^b	4.04 ^b	5.79 ^b
Variación del radio ^c	3.4	14.4	5.5	1.73	4 [*]	8.5 [*]	15.1 [*]
Numero de moleculas de agua/cavidad ^d	20	24	20	28	20	20	36

^a El radio promedio de la cavidad variará con la temperatura, la presión y la composición del huésped.

^b De las coordenadas atómicas medidas usando difracción de rayos x de cristal único en 2,2 dimetilpentano-5 (Xe, H₂S) -34H₂O a 173 K (de Udachin et al., 1997b).

^c Variación en la distancia de los átomos de oxígeno desde el centro de una jaula.

^d Número de átomos de oxígeno en la periferia de cada cavidad.

* Representan la variación en el radio tomada dividiendo la diferencia entre las distancias más grandes y las más pequeñas por la distancia más grande.

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

La tabla 2 presenta información relacionada con la geometría de los huéspedes formadores de hidratos.

Tabla 2: Relación entre los diámetros moleculares^b y los diámetros de la cavidad^c para los formadores de hidrato de gas natural y algunos otros.

Huésped formador de hidrato		Diámetro molecular/Diámetro de cavidad por tipo de cavidad			
		Estructura I		Estructura II	
Molécula	Diámetro ^b (Å)	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
He	2.28	0.447	0.389	0.454 ^{ζφ}	0.342 ^{ζφ}
H ₂	2.72	0.533	0.464	0.542 ^{ζφ}	0.408 ^{ζφ}
Ne	2.97	0.582	0.507	0.592 ^{ζφ}	0.446 ^{ζφ}
Ar	3.8	0.745	0.648	0.757 ^ζ	0.571 ^ζ
Kr	4.0	0.784	0.683	0.797 ^ζ	0.601 ^ζ
N ₂	4.1	0.804	0.700	0.817 ^ζ	0.616 ^ζ
O ₂	4.2	0.824	0.717	0.837 ^ζ	0.631 ^ζ
CH ₄	4.36	0.855 ^ζ	0.744 ^ζ	0.868	0.655
Xe	4.58	0.898 ^ζ	0.782 ^ζ	0.912	0.687
H ₂ S	4.58	0.898 ^ζ	0.782 ^ζ	0.912	0.687
CO ₂	5.12	1.00 ^ζ	0.834 ^ζ	1.02	0.769
C ₂ H ₆ ^a	5.5	1.08	0.939 ^ζ	1.10	0.826
c-C ₃ H ₆	5.8	1.14	0.990	1.16	0.871 ^ζ
Óxido de trimetileno(CH ₂) ₃ O ^a	6.1	1.20	1.04 ^ζ	1.22	0.916 ^ζ
C ₃ H ₈	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943 ^ζ
i-C ₄ H ₁₀	6.5	1.27	1.11	1.29	0.976 ^ζ
n-C ₄ H ₁₀	7.1	1.39	1.21	1.41	1.07

ζ Indica la cavidad ocupada por el simple formador de hidrato.

φ Indica que el hidrato simple solo se forma a muy alta presión.

^a La estructura ha sido confirmada por análisis de rayos X de cristal único (Udachin et al., 2002).

^b Diámetros moleculares obtenidos de von Stackelberg y Muller (1954), Davidson (1973), Davidson et al. (1984a, 1986a), o Hafemann y Miller (1969).

^c El diámetro de la cavidad se obtiene del radio de la cavidad de la Tabla 2.1 menos el diámetro del agua (2.8 Å).

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

1.3. FORMACIÓN DE HIDRATOS

La formación de un hidrato requiere las siguientes tres condiciones:¹

1. La combinación correcta de temperatura y presión. La formación de hidrato se ve favorecida por la baja temperatura y la alta presión.
2. Un formador de hidrato.
3. Una cantidad de agua suficiente.

Los tres criterios anteriormente mencionados son imprescindibles, si no se cumple uno de ellos no se forma un hidrato.

Como se observó, la baja temperatura y la alta presión favorecen la formación de hidratos. La temperatura y presión dependen de la composición del gas. Sin embargo, los hidratos se forman a temperaturas superiores a 0°C (32°F), el punto de congelación del agua.

Para evitar la formación de hidratos, simplemente se tiene que eliminar una de las tres condiciones indicadas anteriormente. Por lo general, no podemos eliminar los formadores de hidratos de la mezcla. En el caso del gas natural, son los formadores de hidratos los que son el producto deseado. Por esto, la opción es considerar las otras dos condiciones.

Otros fenómenos que mejoran la formación de hidratos son:¹

1. Turbulencia:

a. Alta velocidad

La formación de hidratos se favorece en regiones donde la velocidad del fluido es alta. Esto hace que las válvulas de estrangulamiento sean susceptibles a la formación de hidratos. Primero, generalmente hay una caída de temperatura significativa cuando el gas natural se atraganta a través de una válvula debido al efecto Joule-Thomson. En segundo lugar, la velocidad es alta a través del estrangulamiento en la válvula.

b. Agitación

Mezclar en una tubería, equipo de proceso, intercambiador de calor, etc; mejoran la formación de hidratos. La mezcla puede no deberse a un mezclador real, sino a un flujo turbulento en la línea.

2. Sitios de nucleación

En términos generales, un sitio de nucleación es un punto donde se favorece una transición de fase, y en este caso la formación de un sólido a partir de una fase fluida.

Los sitios favorables de nucleación para formación de hidratos pueden ser: una imperfección en la tubería, una mancha de soldadura o un accesorio de tubería (codo, T, válvula, etc.). Los subproductos de corrosión, limo, incrustaciones, suciedad y arena también son buenos sitios de nucleación.

3. Temperatura y presión de la formación de hidratos.

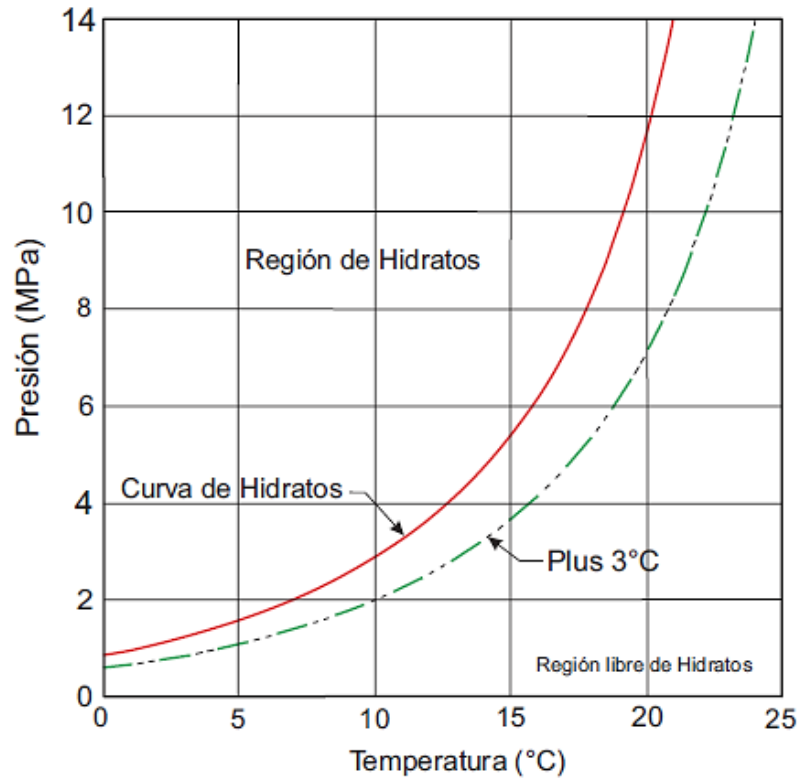
Como se indicó anteriormente, la formación de hidratos se ve favorecida por la baja temperatura y la alta presión. Para cada gas es posible generar una curva de hidratos que mapea la región en el plano de presión-temperatura donde se pueden formar los hidratos.

La Figura 6 muestra una curva típica de hidratos ("curva de formación de hidratos"). La región a la izquierda y arriba de esta curva (alta presión, baja temperatura) es donde se pueden formar los hidratos. En la región a la derecha y debajo de la curva de hidratos, los hidratos nunca pueden formarse, se violan los primeros criterios. Así, si el proceso, oleoducto, pozo, etc. opera en la región llamada como "región libre de hidratos", entonces los hidratos no son un problema. Por otro lado, si se está en la región llamada como: "región de hidratos", entonces se requieren algunas medidas correctivas para inhibir los hidratos.

Además, es común agregar un margen de seguridad, incluso a los mejores métodos de predicción de hidratos. Este margen puede ser 3-5 °C (37.4 - 41°F). La literatura generalmente usa 3° C, pero el operador puede tener su propio margen o quizás haya uno especificado por su compañía.

Se muestra un margen de seguridad en la figura 6 ("más 3° C") y se nota la zona de amortiguación entre la curva de hidrato estimada y la curva +3° C.

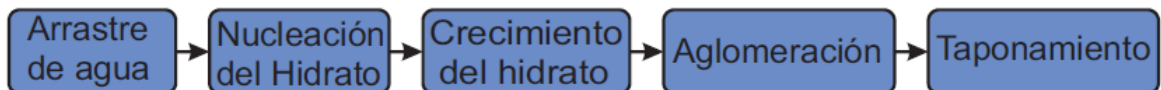
FIGURA 6: Diagrama de presión-temperatura que muestra la región de hidratos, la región sin hidratos y un margen de seguridad.



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

1.3.1. Etapas de la formación de un tapón de hidratos³. El proceso de formación ocurre como se presenta en la figura 7:

FIGURA 7: Etapas de la formación de hidratos



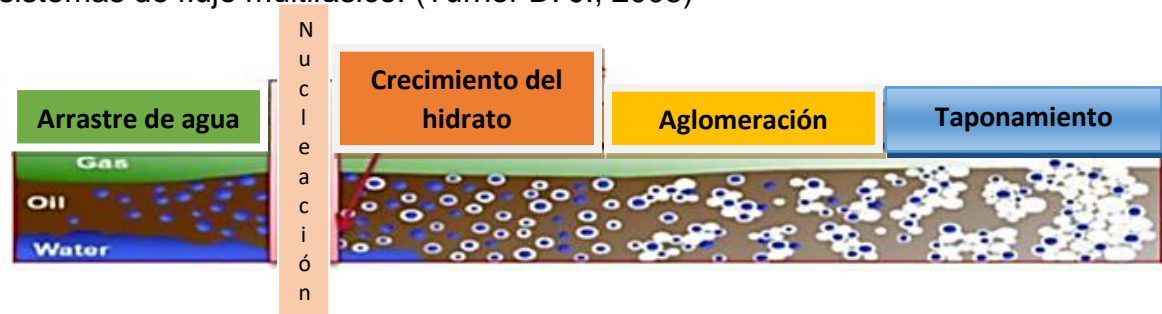
Fuente: Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations

³ Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations (Turner D. J., 2005)

En la figura 7 se evidencian las etapas principales que se llevan acaba durante la formación de los hidratos de gas.

La fuerza motriz ha sido analizada por (Sloan y Koh, 2008) y el proceso inicial que conduce a la formación de hidratos se muestra en la figura 8 (Turner et al., 2005), incluyendo: el arrastre de agua, enfriamiento y elevación de presión. Los procesos de formación de hidratos comienzan cuando las moléculas de gas (huésped) quedan atrapadas en jaulas en condiciones adecuadas de baja temperatura y alta presión.

FIGURA 8: Modelo conceptual de la formación de un tapón de hidratos en sistemas de flujo multifásico. (Turner D. J., 2005)

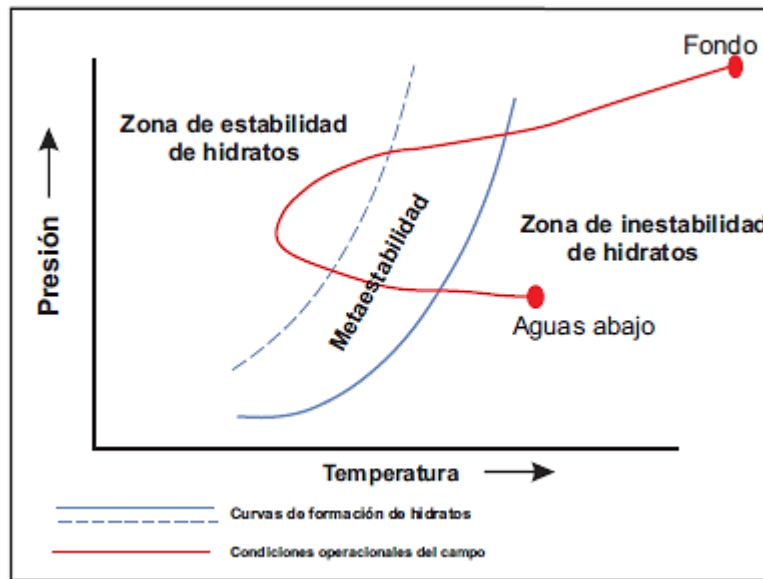


Fuente: Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations (Turner D. J., 2005)

El proceso tiene dos etapas principales, nucleación (nanoscópica) y crecimiento (macroscópico) y es más físico que químico en la naturaleza ya que no se forman fuertes enlaces químicos entre el huésped y la jaula permitiendo que la molécula huésped pueda rotar libremente dentro de los espacios vacíos de la jaula.

La nucleación se produce debido a la meta-estabilidad de un sistema como es mostrado en la Figura 9 y el subsecuente subenfriamiento a la región estable provoca que comience el crecimiento.

FIGURA 9: Diagrama P-T, Zona de estabilidad de hidratos



Fuente: Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations

Las operaciones de producción costa afuera podrían encontrar la región estable de hidratos como se ilustra en la Figura 9 (línea roja desde el subsuelo hasta la parte superior aguas abajo). Cuando la temperatura y la presión cambian en el sistema, el análisis previo es importante para evitar la formación de hidratos.

1.3.2. Formación de los tapones de hidratos en diferentes sistemas de fluidos hidrocarburos². Cuando el petróleo y el gas fluyen por tubería y equipo de producción, invariablemente van acompañados de agua, por lo que comúnmente están presentes tres fases: hidrocarburo líquido, agua y gas. Como no existe un modelo de formación de hidratos unificado, se tratan cuatro modelos:

1. Sistemas dominados por petróleo. Estos sistemas tienen gas, petróleo y agua, pero están dominados por la presencia de aceite, en el que toda el agua se emulsiona como gotas en la fase oleosa, ya sea debido a los surfactantes oleosos o al cizallamiento. Aquí el corte de petróleo normalmente sería del 50% (volumen) o mayor.

2. Sistemas dominados por gas. Los sistemas dominados por gas tienen pequeñas cantidades de hidrocarburo líquido o agua presente. Estos sistemas son los pocos que tienen datos de campo documentados por bloqueo de hidratos.

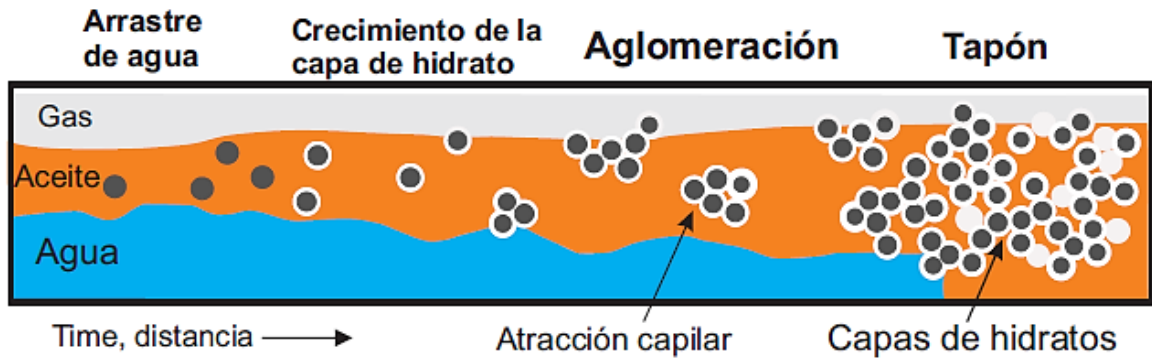
3. Sistemas de gas condensado. Estos difieren de los sistemas dominados por petróleo en que no pueden dispersar el agua en la fase líquida de hidrocarburos. Los sistemas de condensado se definen aquí considerando agua disuelta en el condensado, o suspendida como gotitas en el condensado debido a la alta cizalla.

4. Sistemas de alto corte de agua. Cuando el contenido de agua es grande (corte de agua típicamente superior al 70% del volumen), de modo que el agua ya no puede emulsionarse por completo en la fase oleosa, existe una fase acuosa continua separada. La mayoría de estos estudios se limitan a condiciones inferiores al punto de inversión: los sistemas que tienen gotas de agua suspendidas en el aceite y las gotas de aceite suspendidas en una fase de agua separada. La inversión de fase real ha sido observada con poca frecuencia en los sistemas petroleros hasta la fecha. En la cantidad máxima de agua considerada, hay dos fases líquidas, una fase oleosa con gotas de agua emulsionadas y una fase acuosa con gotas de aceite emulsionadas.

1.3.2.1. Bloqueo por hidratos en sistemas dominados por petróleo. La figura 10 fue hecha por Turner (2005) con aportes de J. Abrahamson (Universidad de Canterbury, Christchurch, Nueva Zelanda), para la formación de hidratos en un sistema dominado por petróleo con pequeños cortes de agua (<50% vol). En el dibujo conceptual de la Figura 10, cuatro pasos conducen a la formación del tapón de hidratos a lo largo de una línea de flujo:

El agua se dispersa en una emulsión de fase continua de aceite en forma de gotitas, típicamente de menos de 50 μm de diámetro, debido a la química del aceite y al cizallamiento.¹

FIGURA 10: Imagen conceptual de la formación de hidratos en un sistema dominado por petróleo.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011).

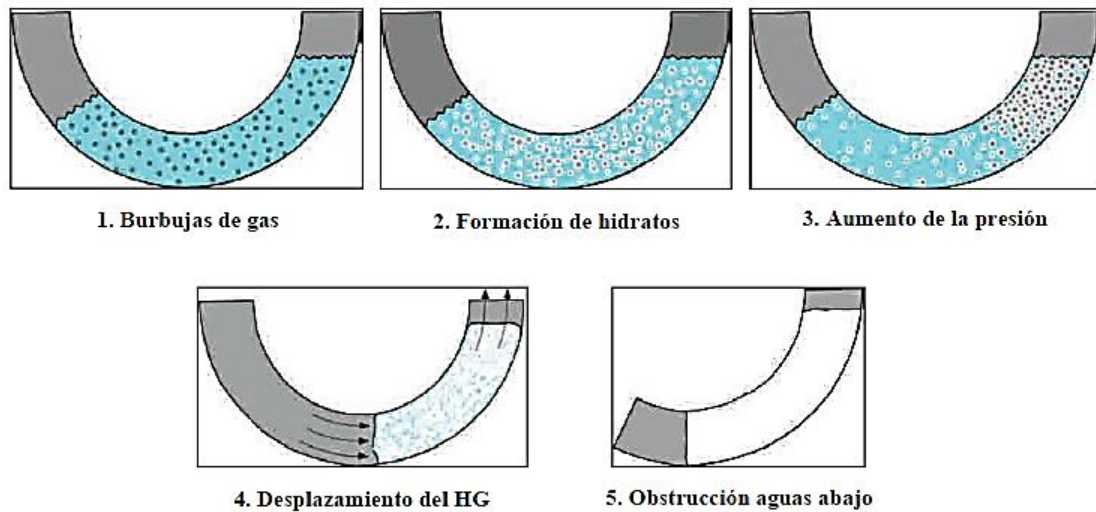
A medida que la línea de flujo entra en la región de formación de hidratos, el hidrato crece rápidamente (1 mm / 3 seg [Freer, 2000]) en la interfaz aceite-agua, formando capas de hidratos delgadas (5-30 μm de grosor) alrededor de las gotitas, con el tamaño de partícula sin cambios (Taylor et al., 2007).

Dentro de cada capa de hidrato, las gotas del núcleo que se contrae continúan creciendo, en función de la transferencia de masa del huésped y el agua a través del aceite y la capa de hidrato y la transferencia de calor, disipando la energía de la formación del hidrato. Puede haber agua libre dentro y entre las gotitas, lo que permite fuertes fuerzas capilares atractivas entre las gotitas hidratadas. Las gotas de agua también pueden mojar gotitas hidratadas y / o ser nucleadas por gotitas hidratadas.²

Las gotitas recubiertas de hidrato se aglomerarán para taponar la tubería, como se muestra a la derecha en la Figura 10. Este tapón es principalmente agua, encapsulada dentro de pequeñas capas de hidratos; aunque el tapón actúa como un sólido y puede continuar consolidándose en una estructura más sólida con el tiempo.

1.3.2.2. Sistemas Dominados por la Fase Gaseosa. En la figura 11 se muestra la formación hipotética de hidratos en sistemas dominados por gas natural: ²

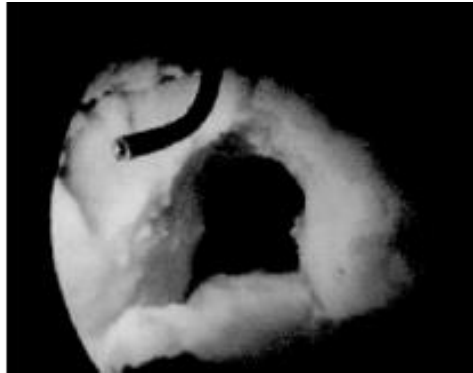
FIGURA 11: Hipótesis para la formación de hidratos a partir de sistemas dominados por gas.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

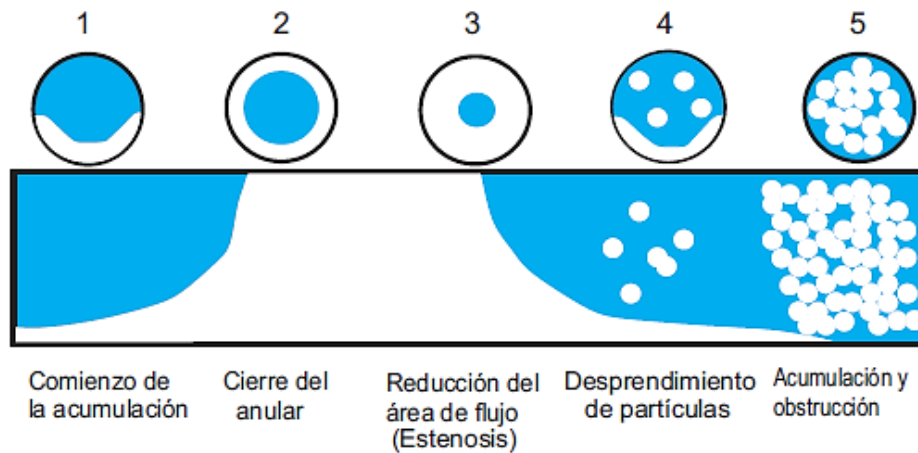
1.3.2.3. Bloqueo por hidratos en líneas de flujo de condensado. En las Figuras 12 y 13 se muestran un dibujo conceptual de cómo se producen tanto una reducción en el diámetro como un tapón de hidrato resultante en una línea de gas condensando.²

FIGURA 12: Formación de hidratos de gas condensado que reduce el diámetro de la línea de flujo a través de la deposición en las paredes.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. Cortesía de G. Hatton, Southwest Research Institute. (D. Sloan 2011)

FIGURA 13: Un método de formación de tapones de hidratos en la línea de flujo.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Los hidratos que comienzan a nuclearse en la superficie de la tubería permanecerán en la pared, dependiendo de que las concentraciones de agua sean más altas que el límite de estabilidad del hidrato en el condensado. Esto generalmente es causado por agua desinhibida, si el sistema está aguas arriba de

la plataforma, o mal funcionamiento del deshidratador que resulta en un alto contenido de agua en la línea de exportación de gas. Las altas concentraciones (> 7 ppm) de agua disuelta proporcionan un depósito uniforme y disperso a lo largo de la línea de flujo.²

El agua libre da como resultado un depósito localizado y temprano a medida que la línea de flujo entra en la región de presión-temperatura de estabilidad del hidrato, que se muestra en la Figura 9.

Después, los hidratos nucleados en la pared en el punto 1, crecen rápidamente para abarcar toda la circunferencia de la línea de flujo. A medida que los hidratos continúan creciendo, el diámetro efectivo disminuye.

Los hidratos se van acumulando en la pared, pero esta acumulación se puede ver alterada por algún fenómeno como: el flujo slug, la diferencia de densidad, la resonancia armónica, etc. En ese punto, el depósito ya no es mecánicamente estable y se desprende de la pared de la tubería causando que los hidratos sean arrastrados por la corriente de flujo. También, los hidratos en su recorrido se pueden atascar en algún punto y formar un tapón evitando el flujo normal.

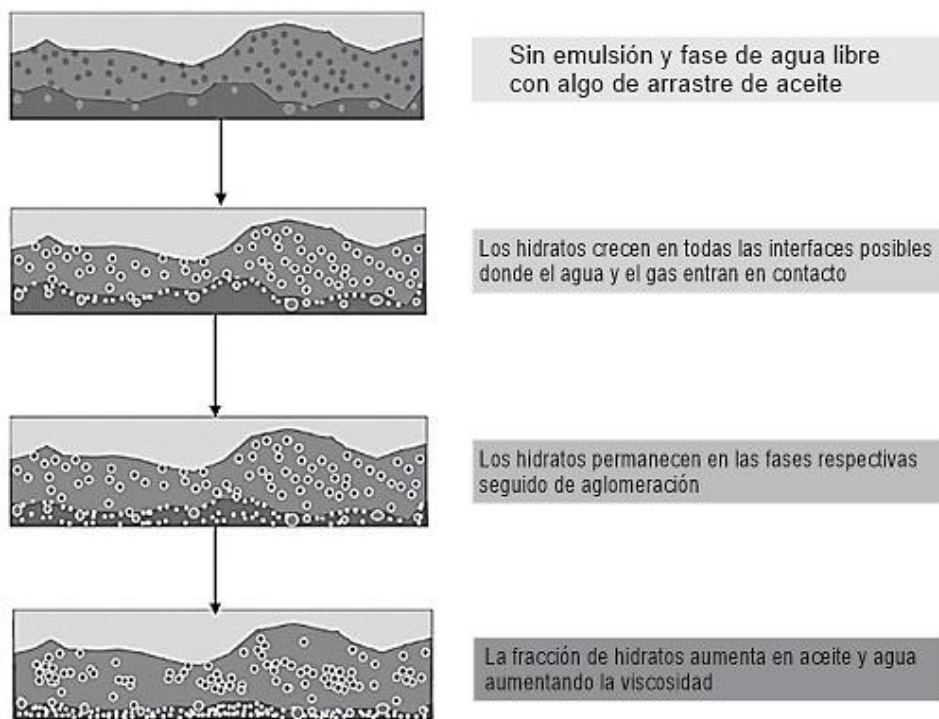
Con la deposición de hidratos en las paredes de la línea de flujo, el mecanismo para la formación del tapón de hidratos en sistemas de gas condensado difiere significativamente del tapón del sistema dominado por aceite.

La figura 13 tiene varias implicaciones importantes para el funcionamiento de una línea de flujo de gas condensado. Por ejemplo, si un deshidratador de plataforma no funciona bien, a causa de un exceso de agua libre en el condensado de gas, la línea de exportación debe cerrarse con una reparación inmediata. Sin embargo, si el alto contenido de agua no resulta en una fase separada, pero está en forma de agua disuelta (pero por encima de la concentración de equilibrio del hidrato), entonces se puede tomar una acción correctiva llevando el deshidratador a límites aceptables para la disolución del hidrato depositado en la pared. Desafortunadamente, no se han validado reglas generales para los sistemas de

gas condensado, a diferencia de los sistemas dominados por aceite, por lo cual se han desarrollado las cinco reglas generales expuestas.¹

1.3.2.4. Sistemas de alto corte de agua. En sistemas con altos cortes de agua, como ocurre en la vida posterior en el campo, la fase acuosa no está totalmente emulsionada. Se produce una fase acuosa separada, como se muestra en el mecanismo de la figura 14. Desafortunadamente, solo se pueden proporcionar mecanismos hipotéticos, como la Figura 14.²

FIGURA 14: Hipótesis para la formación de hidratos en sistemas con alto corte de agua, cuando el agua no está totalmente emulsionada, pero tiene una fase de agua libre adicional.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Tras la adición continua de agua, el agua forma una fase separada. La inversión de la emulsión de la fase oleosa no ocurre comúnmente, por lo que queda una fase de agua externa.

Las cuatro imágenes conceptuales (agua dispersa en aceite, condensado de gas, condensado solamente y cortes de agua altos [$> 50\%$] en la Figura 14) representan los mejores esfuerzos de los autores para "conectar los puntos" de evidencia experimental para formar conceptos que sirvan como fundamentos para conceptos posteriores de aseguramiento del flujo y remediación.

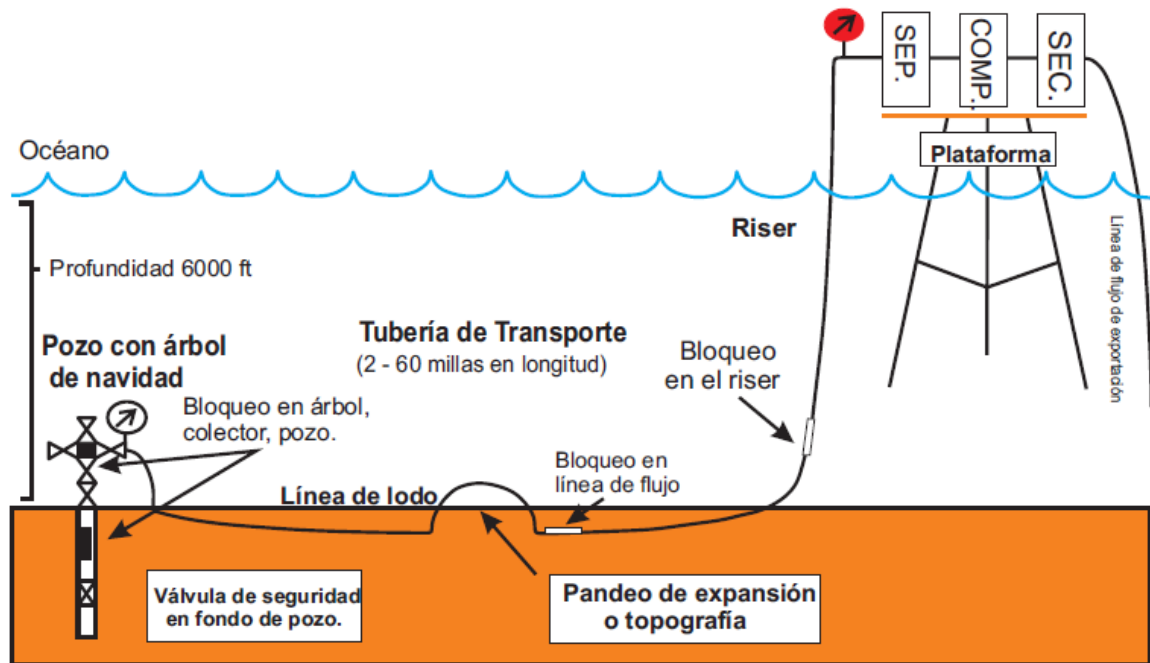
1.3.3. Formación de hidratos en los sistemas offshore². La formación y acumulación de hidratos se produce en el agua libre, generalmente aguas abajo de las acumulaciones de agua, donde hay un cambio en la geometría del flujo (por ejemplo, una inclinación o caída de tubería a lo largo de una depresión en el fondo del océano) o algún sitio de nucleación (por ejemplo, arena, escoria de soldadura, etc.) La formación de hidratos se produce en la interfaz del agua que generalmente contiene la mayor concentración de metanol, en lugar de en el volumen de vapor, condensado o aceite.

Los tapones de hidratos se producen durante operaciones transitorias y anormales, como al arrancar, o al reiniciar después de una emergencia, cierre operacional o cuando hay agua desinhibida debido a una falla del deshidratador o falla en la inyección del inhibidor, o cuando se produce enfriamiento por flujo a través de una válvula o restricción. La formación del tapón de hidratos no ocurre durante la operación normal de la línea de flujo (y en ausencia de fallas imprevistas) debido al diseño del sistema para garantizar el flujo. Típicamente, los sistemas dominados por petróleo, con una mayor capacidad de calor para retener la temperatura del yacimiento que los sistemas de gas, son menos propensos a la formación de tapones hidratos. Muchas líneas de producción de petróleo están aisladas por diseño para mantener la temperatura lo más alta posible en la corriente de flujo antes de llegar a la plataforma. En contraste, los sistemas

dominados por gas se enfrían mucho más rápido en comparación con los sistemas dominados por petróleo, lo que requiere la inyección de inhibidores u otro método para evitar la formación de hidratos.

Para ilustrar dónde se podrían formar los hidratos en un proceso, considere la simplificación de un sistema offshore que se muestra en la Figura 15. El hidrocarburo fluye desde el yacimiento hasta el pozo y a través del árbol de Navidad o cabeza de pozo (que está compuesto por muchas válvulas), generalmente a través de un colector (manifold), en una línea de flujo que puede tener entre 30 y 100 millas de longitud antes de elevarse a una plataforma. Las principales tareas de la plataforma son cuatro: (1) separar el gas, el aceite y el agua antes de eliminar el agua; (2) comprimir el gas; (3) bombear el petróleo a la playa; y (4) retirar (secar) el agua del gas antes de llevarlo a la línea de exportación.

FIGURA 15: Puntos de la formación de tapones de hidrato en sistemas offshore.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

En el sistema de producción anterior, la producción de aceite de alta densidad de energía es la mejor (es decir, mayor energía por unidad de volumen); sin embargo, invariablemente también se produce gas y agua, proporcionando los componentes para la formación del tapón de hidratos. La SCSSV (válvula de seguridad subsuperficial controlada en la Figura 15) se coloca a profundidad, de modo que el calor de la tierra mantiene una temperatura suficiente por encima de la condición de estabilidad del hidrato a presión y temperatura de cierre para evitar la formación de hidratos. El fluido de la línea de flujo se enfría rápidamente para acercarse a la temperatura del lecho marino, que normalmente se encuentra dentro de la región de estabilidad del hidrato. Los hidratos no se formarán en la línea de exportación debido a la ausencia de agua, a menos que exista un mal funcionamiento del deshidratador.

Los puntos típicos de acumulación de hidratos son:

1. Acumulaciones de agua aguas-abajo en la línea de flujo, tales como en un punto bajo de la línea de flujo o en el riser.
2. Cuando el agua se ha acumulado en la línea o pozo durante un apagado con enfriamiento asociado.
3. Al paso de una restricción (por ejemplo, una válvula de estrangulamiento del árbol o línea del fuel gas);
4. En la línea de exportación cuando ocurre una falla del deshidratador.
5. Los hidratos también pueden formarse en los sistemas de lodos de perforación de pozos y en otros lugares del sistema de producción si los componentes (agua y gas) para la formación de hidratos están presentes a presiones y temperaturas apropiadas.

Cuando el sistema de flujo se cierra, el hidrato forma una película delgada en las fases acuosas sedimentadas. Al reiniciar el flujo, el fluido producido puede dispersar el agua residente en la línea de flujo como gotas de agua que están saturadas de gas e inmediatamente forman una película externa de hidrato sobre

las gotas. La acumulación de las gotas de agua recubiertas con hidrato da como resultado la formación del tapón de hidratos. La formación del hidrato continúa desde una película de hidrato delgada inicial que encapsula gotas de agua que se aglomeran para solidificar la masa acumulada y formar un tapón. Se ha demostrado que los tapones de hidratos pueden ser de tan solo 4% en volumen de hidrato (Austvik, 1992), y el resto se encapsula en forma de agua líquida, aunque las gotas aglomeradas con incrustaciones de hidratos actúan como un tapón de hidrato.

1.4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS HIDRATOS¹

En el diseño de procesos, las propiedades físicas son importantes. La estimación de las propiedades de los hidratos se complica por el hecho de que las propiedades dependen de: (1) el tipo de hidrato, (2) la molécula huésped enjaulada en el hidrato y (3) el grado de saturación (se resalta que los hidratos son no estequiométricos).

La capacidad calorífica, las propiedades eléctricas y mecánicas de los hidratos son similares a las del hielo. La conductividad térmica es única porque es significativamente diferente de la del hielo (Handa y Cook, 1987).

1.4.1. Masa molar. La masa molar (peso molecular) de un hidrato se puede determinar a partir de su estructura cristalina y el grado de saturación. La masa molar del hidrato, M , viene dada por:

$$M = \frac{N_w M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_w \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i} \quad (1)$$

donde N_w es el número de moléculas de agua por celda unitaria (46 para Tipo I, 136 para Tipo II y 34 para Tipo H), M_w es la masa molar de agua, Y_{ij} es la ocupación fraccional de cavidades de tipo i por componente j , v_i es el número de cavidades de tipo i , n es el número de cavidades de tipo i (dos para el Tipo I y II, pero es tres para el Tipo H), y c es la cantidad de componentes en la celda.

Aunque esta ecuación parece bastante complicada, es solo una explicación de todas las moléculas presentes y luego usa un promedio numérico para obtener la masa molar.

Tabla 3: Masa molar de algunos hidratos a 0° C

Saturación				
	Tipo de Hidrato	Pequeña	Grande	Masa Molar(g/mol)
Metano	I	0.8723	0.973	17.74
Etano	I	0.0000	0.9864	19.39
Propano	II	0.0000	0.9987	19.46
Isobutano	II	0.0000	0.9987	20.24
CO ₂	I	0.7295	0.9813	21.59
H ₂ S	I	0.9075	0.9707	20.87

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

La Tabla 3 resume las masas molares de algunos formadores de hidrato. Es un poco sorprendente que las masas molares de los seis componentes sean aproximadamente iguales (~20 g / mol). Esto se debe a que el hidrato está compuesto principalmente de agua (18.015 g / mol).

Es interesante que las masas molares de hidratos sean función de la temperatura y la presión, ya que el grado de saturación es una función de estas variables. Se suele pensar en las masas molares como constantes para una sustancia determinada.

1.4.2. Densidad. La densidad de un hidrato, ρ , puede calcularse usando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{\text{cell}}} \quad (2)$$

donde N_W es el número de moléculas de agua por celda unidad (46 para Tipo I, 136 para Tipo II y 34 para Tipo H), N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{-23} moléculas / mol), M_W es la masa molar de agua, Y_{ij} es la ocupación fraccional de cavidades de tipo i por componente j , v_i es el número de cavidades de tipo i , V_{cell} es el volumen de la celda unitaria, n es el número de tipos de cavidades (dos para ambos tipos I y II, pero es tres para Tipo H), y c es la cantidad de componentes en la celda.

La ecuación (2) puede reducirse para un único componente en un hidrato tipo I o tipo II como:

$$\rho = \frac{N_W M_W + (Y_1 v_1 + Y_2 v_2) M_j}{N_A V_{\text{cell}}} \quad (3)$$

Nuevamente, aunque las ecuaciones (2) y (3) se ven complicadas, solo son responsables del número de moléculas en una celda unitaria de hidrato. La masa de todas estas moléculas dividida por la unidad de volumen del cristal da la densidad del hidrato.

La mayoría de los paquetes de software de hidratos no proporcionan el grado de saturación, lo que dificulta el cálculo de la densidad del hidrato. Los factores K del método Katz (Capítulo 2) no dan la saturación, a pesar de que tienen la apariencia de hacerlo. Las composiciones así calculadas están libres de agua.

Las densidades de algunos hidratos puros a 0 ° C se dan en la Tabla 4. Tenga en cuenta que las densidades de los hidratos de los hidrocarburos son similares al hielo. Los hidratos de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno son significativamente más densos. De hecho, son más densos que el agua.

Tabla 4: Densidades de algunos hidratos a 0° C

	Tipo de Hidrato	Densidad(g/cm ³)	Densidad(lb/ft ³)
Metano	I	0.913	57.0
Etano	I	0.967	60.3
Propano	II	0.899	56.1
Isobutano	II	0.934	58.3
CO₂	I	1.107	69.1
H₂S	I	1.046	65.3
Hielo		0.917	57.2
Agua		1.000	62.4

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

Al usar estas ecuaciones, tenga cuidado con las unidades.

1.4.3. Entalpía de fusión. Otra propiedad útil es la entalpía de fusión del hidrato (a veces llamado calor de formación). A partir de esto, se puede estimar la cantidad de calor requerida para sublimar un hidrato. La Tabla 5 enumera algunas entalpias de fusión para algunos hidratos. El hielo está incluido para la comparación.

Estos valores representan la formación de un hidrato a partir de agua líquida y una molécula huésped gaseosa. Esto explica por qué son significativamente más grandes que el calor de fusión del agua. Para agua pura, el hielo se está volviendo líquido. Cuando un hidrato se sublima, forma un líquido y un gas y el gas tiene un estado altamente más energético. Por otro lado, las entalpias de fusión son comparables a la entalpía de sublimación del hielo (el cambio de fase va de un sólido directamente a un gas).

Tabla 5: Entalpias de fusión de algunos hidratos de gas.

	Tipo de Hidrato	Entalpía de Fusión (KJ/g)	Entalpía de Fusión (KJ/mol)	Entalpía de Fusión (BTU/lb)
Metano	I	3.06	54.2	1320
Etano	I	3.70	71.8	1590
Propano	II	6.64	129.2	2850
Isobutano	II	6.58	133.2	2830
Hielo		0.333	6.01	143

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

Para agua, esto es 2.83 kJ / g o 51.0 kJ / mol. Este proceso es probablemente más comparable a la formación de un hidrato que la simple fusión del hielo.

Un método para estimar el efecto de la temperatura en el calor de fusión es el llamado enfoque de Clapeyron. Una ecuación de tipo Clapeyron se aplica al lugar de tres fases. La ecuación de tipo Clapeyron utilizada en esta aplicación es:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta H}{ZR} \quad (4)$$

donde ΔH es la entalpía de fusión, Z es el factor de compresibilidad del gas en las condiciones de interés, y R es la constante de gas universal. Inherente a esta ecuación está la suposición de que el volumen molar del líquido y el hidrato son insignificanamente pequeños en comparación con el del gas; también, esta es la única suposición en la ecuación (4).

$$\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} = BT^2 - C + DT \quad (5)$$

Por lo tanto, para calcular el calor de fusión, se requiere una expresión analítica para el punto trifásico. Esta expresión se diferencia y se calcula la entalpía de fusión.

1.4.4. Capacidad calorífica. Existen datos experimentales limitados para la capacidad calorífica de los hidratos. La tabla 6 enumera algunos valores. A modo de comparación, el hielo también se incluye en esta tabla. En el estrecho rango de temperaturas que los hidratos pueden existir, probablemente sea seguro suponer que estos valores son constantes.

Tabla 6: Capacidades caloríficas de algunos hidratos de gas.

	Tipo de Hidrato	Capacidad calorífica (J/g °C)	Capacidad calorífica (J/mol °C)	Capacidad calorífica (BTU/lb °F)
Metano	I	2.25	40	0.54
Etano	I	2.2	43	0.53
Propano	II	2.2	43	0.53
Isobutano	II	2.2	45	0.53
Hielo		2.06	37.1	0.492

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

1.4.5. Conductividad térmica. Se han realizado estudios limitados sobre la conductividad térmica de los hidratos.

Sin embargo, muestran que los hidratos son mucho menos conductivos que el hielo. La conductividad térmica del hielo es de $2.2 \text{ W / m}^\circ\text{K}$, mientras que las conductividades térmicas de los hidratos de hidrocarburos están en el rango $0.50 + - 0.01 \text{ W / m}^\circ\text{K}$.

La conductividad térmica es un parámetro clave en el proceso para sublimar hidratos. Este valor relativamente pequeño es una de las razones por las que los hidratos tardan mucho tiempo en sublimarse.

La tabla 7 permite hacer una comparación rápida de las propiedades del hielo con los hidratos tipo I y II, esto permite hacerse una idea rápida de sus diferencias.

1.4.6. Propiedades mecánicas.

Tabla 7: Comparación de las propiedades del hielo, hidratos sl y sll.

Propiedad	Hielo	Estructura I	Estructura II
Estructura y dinámica			
Grupo espacial celda unidad cristalográfica	P6 ₃ /mmc	Pm3n	Fd3m
No. de moléculas H ₂ O	4	46	136
Parámetros de red a 273 K (Å)	a=4.52, b=7.36	12.0	17.3
Constante dieléctrica a 273 K	94	~58	~58
Espectro de infrarrojo lejano	Pico a 229.3 cm ⁻¹	Pico a 229.3 cm ⁻¹	con otros
Tiempo de reorientación H ₂ O a 273 K (us)	21	~10	~10
Tiempo de salto de difusión H ₂ O (us)	27	>200	>200
Propiedades mecánicas			
Módulo isoterma de Young a 268 K (10 ⁹ Pa)	9.5	8.4 ^{est}	8.2 ^{est}
Coefficiente de Poisson	0.3301 ^a	0.31403 ^a	0.31119 ^e
Módulo de compresibilidad (GPa)	8.8 ; 9.097 ^a	5.6 ; 8.762 ^a	8.482 ^a
Módulo de corte (GPa)	3.9 ; 3.488 ^a	2.4 ; 3.574 ^a	3.6663 ^a
Velocidad de compresión, V _p (mls)	3870.1 ^a	3778 ^{a,b}	3821.8 ^a
Velocidad de corte, V _s (mls)	1949 ^a	1963.6	2001.14 ^b
Ratio de velocidad (comp / corte)	1.99	1.92	1.91
Propiedades térmicas			
Expansión térmica lineal a 200 K (K ⁻¹)	56 x 10 ⁻⁶	77 x 10 ⁻⁶	52 x 10 ⁻⁶

Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹) a 263 K	2.23 2.18 ± 0.01 ^c	0.49 ± 0.02 0.51 ± 0.01 ^c 0.587 ^d	0.51 ± 0.02 0.50 ± 0.01 ^c
Compresión adiabático a granel 273 K (GPa)	12	14 ^{est}	14 ^{est}
Capacidad de calor (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	1700 ± 200 ^c	2080	2130 ± 40 ^c
Índice de refracción (632.8 nm, -3 ° C)	1.3082 ^e	1.346 ^e	1.350 ^e
Densidad (g / cm ³)	0.91 ^f	0.94	1.291 ^g

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

1.4.7. Volumen de gas en el hidrato. Para los fines de esta sección, se examinará solo el hidrato de metano.

Las siguientes son las propiedades del hidrato de metano a 0 ° C: la densidad es de 913 kg / m³, la masa molar (peso molecular) es 17.74 kg / kmol, y la concentración de metano es 14.1 por ciento molar, esto significa que hay 141 moléculas de metano por 859 moléculas de agua en el hidrato de metano.

Esta información se puede usar para determinar el volumen de gas en el hidrato de metano. A partir de la densidad, 1 m³ de hidrato tiene una masa de 913 kg. Convirtiéndolo en moles, 913 / 17.74 = 51.45 kmol de hidrato, de los cuales 7.257 kmol son metano.

La ley de los gases ideales se puede usar para calcular el volumen de gas cuando se expande a condiciones estándar (15 ° C y 1 atm o 101.325 kPa).

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(7.257)(8.314)(15 + 273)}{101.325} = 171.5 \text{ Sm}^3 \quad (5)$$

Por lo tanto, 1 ft³ de hidrato contiene 170 SCF de gas. Y 1 ft³ de hidrato pesa alrededor de 14.6 lb, por lo que 1 lb de hidrato contiene 11.6 SCF de metano. En comparación, 1 m³ de metano líquido (en su punto de ebullición -161.5 °C) contiene 26.33 kmol, que convierte a 622 m³ de gas en condiciones estándar.

Alternativamente, 1 m³ de metano comprimido a 7 MPa y 300 K (27 ° C) (1015 psia y 80 ° F) contiene 3.15 kmol o 74.4 Sm³ de gas metano. Las propiedades del metano puro provienen de Wagner y de Reuck (1996). Para verlo de otra manera, almacenar 25,000 Sm³ (0,88 MMSCF) de metano requiere aproximadamente 150 m³ (5300 ft³) de hidratos. Esto se compara con 40 m³ (1400 ft³) de metano licuado, o 335 m³ (11,900 ft³) de metano comprimido.

2. CÁLCULOS DE EQUILIBRIO TRIFÁSICO (Lw-H-V)¹

El primer problema al diseñar procesos que involucran hidratos es predecir las condiciones de presión y temperatura a las que se formarán los hidratos.

Los cálculos de equilibrio trifásico son útiles para una estimación rápida de las condiciones de formación de hidratos. Desafortunadamente, el inconveniente de estos cálculos es que no son tan precisos. A pesar de esto, estos cálculos siguen siendo muy populares.

Hay dos métodos comúnmente usados para estimar las condiciones en que se formarán los hidratos. Ambos se atribuyen a Katz y colaboradores y estos son: método de gravedad del gas y método del factor K.

Ambas técnicas permiten determinar la presión y la temperatura de formación de hidratos a partir de un gas, solo el método K_{vs}i permite el cálculo de la composición del hidrato.

Un tercer método gráfico propuesto por Baillie y Wichert (1987) es, básicamente, un enfoque del método de gravedad del gas, pero incluye una corrección por la presencia de sulfuro de hidrógeno y, por lo tanto, es más útil para las mezclas de gases ácidos.

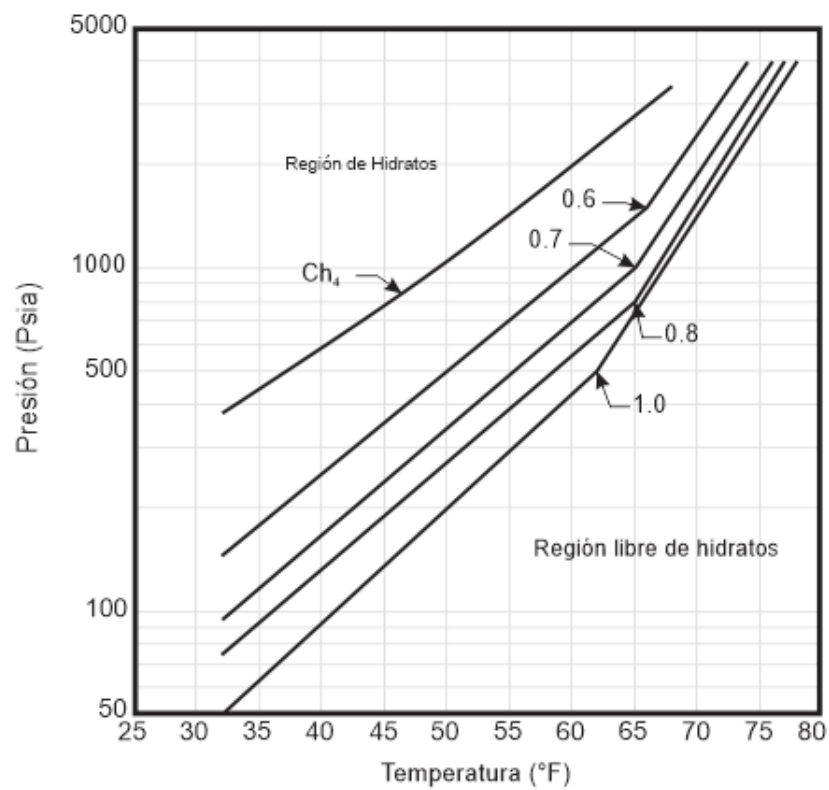
Existen otros modelos simples que se desarrollaron para mezclas de gases específicos en intervalos limitados de temperatura y presión.

2.1. EL MÉTODO DE GRAVEDAD DEL GAS¹

El método de gravedad del gas fue desarrollado por el profesor Katz y sus colaboradores en la década de los 40. La simplicidad de este método es que involucra solo un gráfico.

La gráfica de este método es simplemente un diagrama de presión-temperatura con la gravedad específica del gas como un tercer parámetro. A continuación, se presenta un gráfico del método (figura 16). La primera curva en este gráfico, que es la que tiene la presión más alta, es para metano puro.

FIGURA 16: Lugar de hidratos para gas natural dulce usando el método de la gravedad del gas.



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

Uso del gráfico:

Calcular la gravedad específica del gas.

$$\gamma = \frac{M}{28.966} \quad (6)$$

Donde:

M = masa molar (peso molecular) del gas.

γ = gravedad del gas.

28.966 = masa molar estándar del aire.

Para determinar si se encuentra en una región donde se formará un hidrato, ubique el punto de presión-temperatura en el gráfico, y teniendo en cuenta la curva que corresponde a la gravedad específica calculada del gas en estudio, interprete el resultado así:

1. Si este punto está a la izquierda y arriba de la curva de gravedad apropiada, entonces se encuentra en la región de formación de hidratos.
2. Si está a la derecha y abajo, entonces se encuentra en la región libre de hidratos.
3. Si desea conocer la presión o la temperatura a la que se formará un hidrato, ingrese al gráfico por el respectivo eje de la variable conocida (P o T), corte con la curva de la gravedad específica a la que corresponda y lea la variable que desea conocer. Si es necesario, realizar interpolación.

Este método no indica la composición o el tipo de hidrato. Sin embargo, por lo general, todo lo que interesa es la condición a la que se formará un hidrato, y este gráfico proporciona rápidamente esta información.

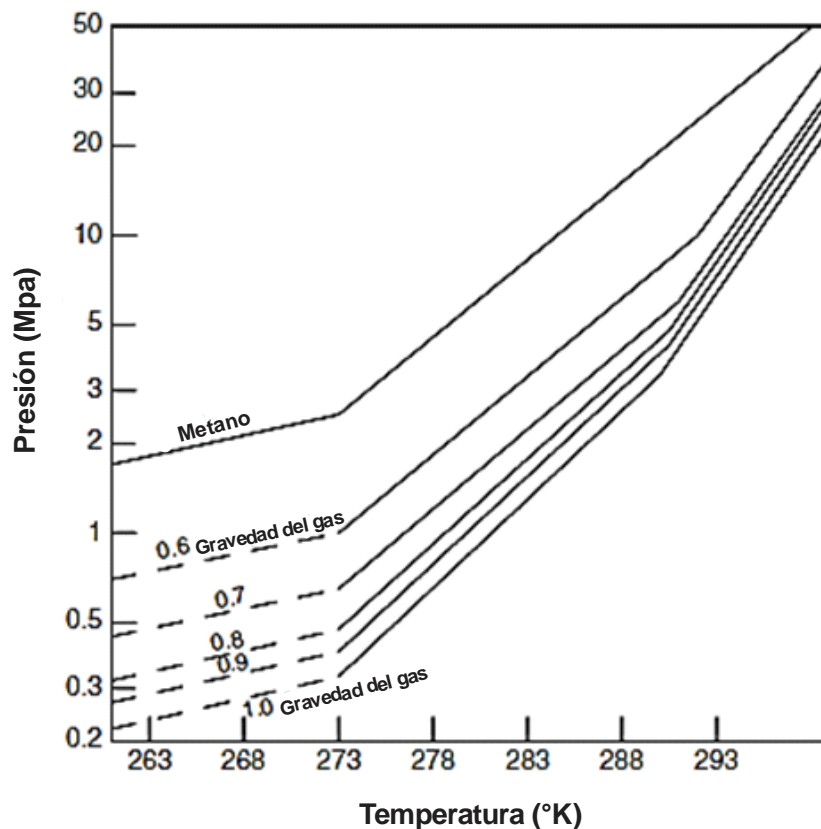
Carroll y Duan (2002) demostraron que, para los hidrocarburos parafínicos, había una fuerte correlación entre la presión a la que se formaba un hidrato a 0 ° C y la masa molar del formador de hidrato. Además, el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de carbono y el nitrógeno se desviaron significativamente de esta tendencia. Existen métodos que usan otras propiedades simples como: masa molar, punto de ebullición y densidad.

Si se pudiese encontrar una mejor correlación de las condiciones de formación de hidratos en función de algunas propiedades simples de la mezcla de gases y aplicable a todas las mezclas de gases (dulce, ácido, entre otros) y al tipo de

hidrato, esto sería muy útil para ingenieros de procesos y personal operativo en el negocio del gas natural. A menudo, los ingenieros y los operadores requieren una estimación rápida de las condiciones de formación de hidratos para hacer frente a los problemas de forma inmediata, pero tales estimaciones aún deben ser lo suficientemente precisas. No tiene sentido hacer una correlación que no sea más precisa que las existentes. Por esto, se sigue haciendo investigación en ello. ¹

Otros métodos, incluido el de la gravedad del gas, parecen ser útiles solo para un subconjunto de los datos. La próxima etapa es ampliar el rango de temperatura y presión y, si esto tiene éxito, probar esto con los datos de la mezcla.

FIGURA 17: Gráfico de gravedad del gas para la predicción de la presión y la temperatura trifásicas (LW-H-V).



Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

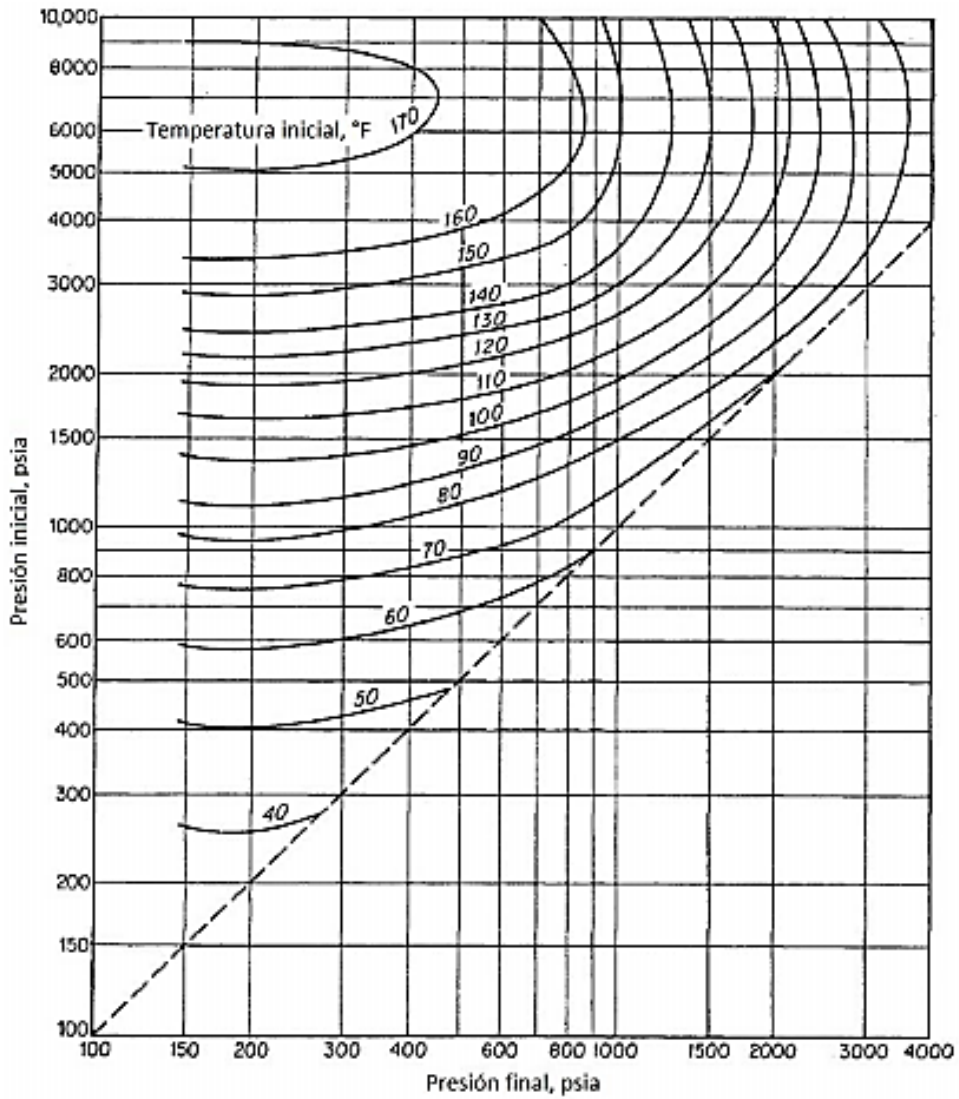
El método de la gravedad del gas para predecir la formación de hidratos se generó a partir de una cantidad limitada de datos, así como con los cálculos realizados (y por lo tanto la precisión determinada) a través del método del valor K_{vs} . El diagrama original de la Figura 17 se generó para el gas que contiene solo hidrocarburos, por lo que debe usarse con precaución para aquellos gases con cantidades sustanciales de compuestos no hidrocarburos (es decir, CO_2 , H_2S , N_2). Si bien este método es muy simple, debe considerarse como aproximado. En aproximadamente 60 años desde su concepción, más datos sobre hidratos y métodos de predicción han hecho que el método de gravedad se use como primera estimación, cuyo principal activo es la facilidad de cálculo.

2.1.1. Límites de hidratos para expansión del gas a través de una válvula

La generación de las tablas de hidrato Joule-Thomson, como la Figura 18, para los límites de la formación de hidratos a la expansión adiabática del gas fue el objetivo original para la construcción de la tabla de gravedad del gas de hidrato en la Figura 17. Una serie de "límites de expansión" o tablas de Joule-Thomson para gravedades de gas entre 0.55 y 1.0 están disponibles en el artículo original de Katz (1945). Las figuras 18 a 20 (para densidades de gas de 0.6, 0.7 y 0.8, respectivamente) se presentan como las de mayor utilidad. Estas tablas de Joule-Thomson fueron generadas usando las tablas iniciales de Mollier (entalpía-entropía) para el gas natural de Brown (1945), sin considerar la expansión de cualquier agua libre presente antes de la válvula, suponiendo una expansión monofásica de gas natural, al límite de iniciación de hidratos.⁴

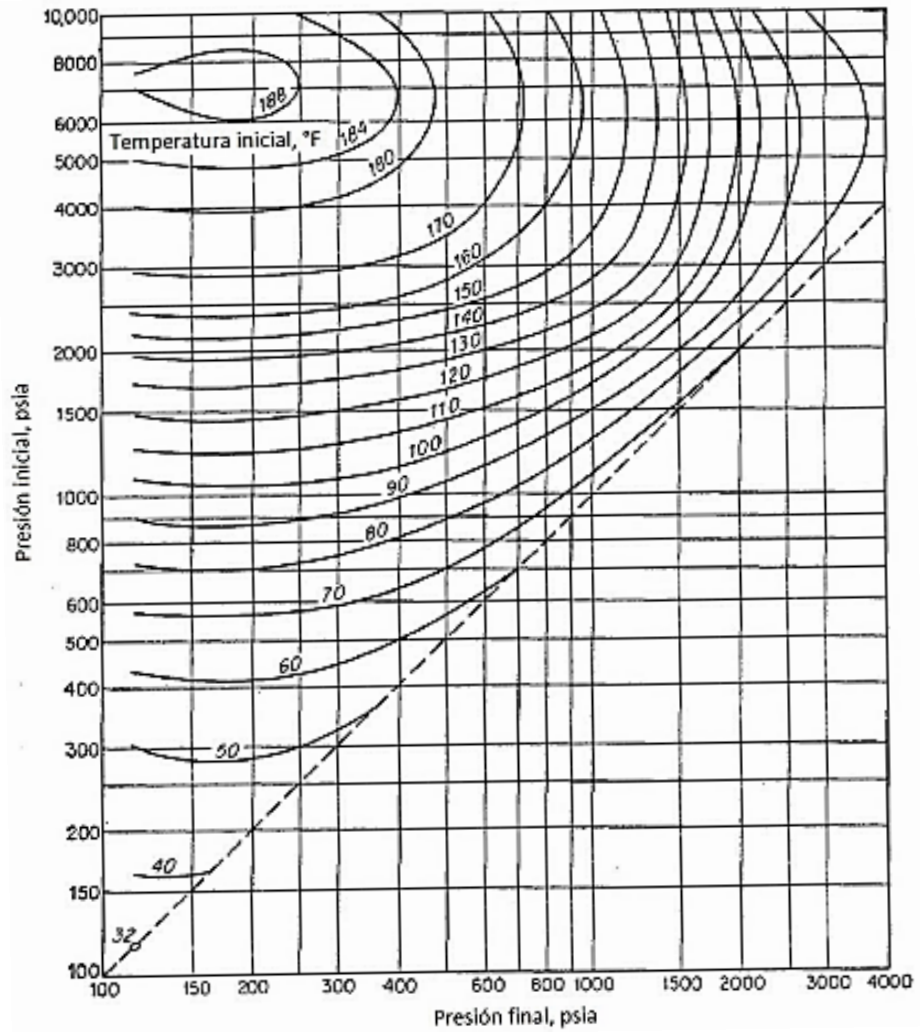
⁴ Gas Processors Suppliers Assoc. (2012). *Engineering data book*. Tulsa, Okla.

FIGURA 18: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.6.



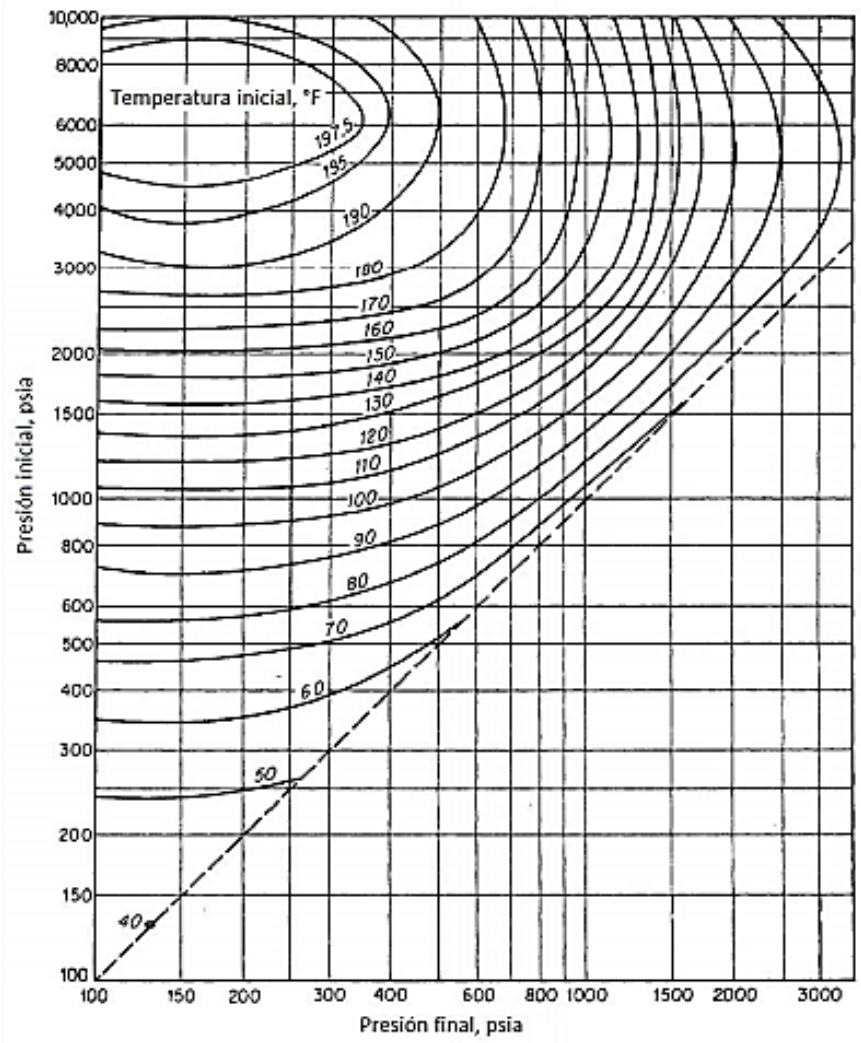
Fuente: GPSA

FIGURA 19: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.7.



Fuente: GPSA

FIGURA 20: Gráfico para obtener el límite de expansión de gas natural con densidad relativa de 0.8



Fuente: GPSA

La presión y temperatura del gas normalmente disminuye al expandirse a lo largo de una curva isentálpica ($\Delta H = 0$) hasta que se encuentra la intersección con el límite hidrato de la Figura 17, que proporciona un punto en una gráfica como la Figura 18. Se calcularon múltiples puntos para construir cada figura. Los gráficos permitieron estimar los límites de la expansión adiabática antes de que se

produjera la formación de hidrato. Los ejemplos dados a continuación, del uso de la Figura 18, también fueron tomados de la obra original de Katz (1945).

Desde la figura 18 a la 20 se proporcionan los límites de hidratos para las expansiones de Joule-Thomson isentálpicas, como la que ocurre cuando un gas con gotas de agua libre arrastradas atraviesa una válvula. En principio, podría determinarse un conjunto similar de gráficos para los límites de hidrato a las expansiones isentrópicas ($\Delta S = 0$), como ocurriría cuando un gas fluye a través de un turboexpansor perfecto de una moderna planta de procesamiento de gas. Hasta la fecha, sin embargo, no se han generado dichos gráficos.

Las imprecisiones mencionadas anteriormente para la tabla de gravedad del gas son inherentes a las tablas de expansión de las Figuras 18 a 20 debido a su método de derivación. Los límites de precisión de estas curvas de expansión han sido determinados por Loh et al. (1983) que encontraron, por ejemplo, que la expansión permisible de un gas de gravedad 0.6, de 339 K y 24 MPa fue de 2.8 MPa en lugar del valor de 4.8 MPa, que se muestra en la Figura 18.

El trabajo de Loh et al. (1983) se hizo usando los mismos principios que los utilizados para generar la Figura 18. Es decir, a partir de la temperatura y la presión iniciales, se determinó una curva de enfriamiento isentálpica y su intersección con el sitio de tres fases del hidrato. Sin embargo, la línea isentálpica se determinó mediante la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong en lugar de los gráficos de Mollier de Brown, y el método estadístico termodinámico de van der Waals y Platteeuw (1959a) se sustituyó por la predicción de la línea de hidrato de tres fases por la tabla de gravedad del gas de Katz.

2.2. MÉTODO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN (K)¹

El factor K se define como la relación entre las fracciones molares del componente *i* en el vapor (γ_i) y el hidrato (s_i) respectivamente.

$$K_i = \frac{Y_i}{S_i} \quad (7)$$

Estas fracciones molares son sin agua y el agua no está incluida en los cálculos. Se supone que hay suficiente agua para formar un hidrato.

Existe un gráfico disponible para cada uno de los componentes comúnmente encontrados en el gas natural y son formadores de hidratos: metano, etano, propano, isobutano, n-butano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

A todos los no-formadores simplemente se les asigna un valor de infinito porque por definición $s_i = 0$ para los no-formadores. Lo anterior aplica tanto para los no formadores livianos como el hidrógeno, y algunos pesados como el n-pentano y el n-hexano.

Los gráficos K generalmente se usan en tres métodos:

1. Conocidas las condiciones de presión y temperatura, calcular la composición de las fases coexistentes.
2. Conociendo la temperatura, se calcula la presión a la cual se formará el hidrato y la composición del hidrato.
3. Conociendo la presión, se calcula la temperatura a la cual se formará el hidrato y la composición del hidrato.

2.2.1. Algoritmos de cálculo

2.2.1.1. Flash. El primer tipo de cálculo es un flash. En este tipo de cálculo, el objetivo es calcular la cantidad de fases presentes en una mezcla en equilibrio y determinar la composición de las fases coexistentes. La temperatura, la presión y las composiciones son los parámetros de entrada.

La función objetivo a resolver, en la forma de Rachford-Rice, es:

$$f(V) = \sum \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} \quad (8)$$

donde z_i es la composición de la corriente de alimentación sin agua. Se usa un procedimiento iterativo para resolver la fracción de fase de vapor, V , de modo que la función sea igual a cero. Esta ecuación es aplicable a todos los componentes, pero puede causar problemas numéricos. La siguiente ecuación ayuda a aliviar tales problemas:

$$f(V) = \sum_{\text{formador}} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} + \sum_{\text{no formador}} \frac{z_i}{V} \quad (9)$$

Una vez calculada la fracción de fase, las composiciones de la fase de vapor se pueden calcular de la siguiente manera:

Para los formadores:

$$Y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (10)$$

Y para los no formadores:

$$Y_i = \frac{z_i}{V} \quad (11)$$

Para la fase de vapor, la composición del sólido se calcula a partir de:

$$s_i = \frac{Y_i}{K_i} \quad (12)$$

El s_i no es realmente la composición de la fase de hidratos. Estos son simplemente un valor intermedio en el proceso de cálculo de la presión del hidrato en función de la temperatura. El objetivo es calcular la curva de hidratos y no estimar la composición de hidrato.

2.2.1.2. Comienzo de la formación del sólido. Los otros dos métodos son puntos incipientes de formación de sólidos y son equivalentes a un punto de rocío. Este es el cálculo estándar de hidrato. El propósito de este cálculo es responder a la pregunta "Dada la temperatura y la composición del gas, ¿a qué presión se formará un hidrato?" Un cálculo similar es estimar la temperatura a la que se formará un hidrato dada la presión y la composición. Estos cálculos se realizan de manera similar.

Las funciones objetivo a resolver son:

$$f_1(T) = 1 - \sum \frac{Y_i}{K_i} \quad (13)$$

$$f_2(P) = 1 - \sum \frac{Y_i}{K_i} \quad (14)$$

Dependiendo de si desea calcular la presión o la temperatura, se selecciona la función apropiada, ya sea la ecuación (13) o (14). Las iteraciones se realizan en la variable desconocida hasta que la suma es igual a la unidad. Entonces, para usar la primera ecuación (13), se conoce la presión y se realizan iteraciones sobre la temperatura.

A continuación, se muestra una descripción de un pseudo código simplificado del algoritmo para realizar un cálculo de presión de formación de hidrato utilizando el método del factor K.

1. Ingresar la temperatura, T
2. Ingresar la composición del vapor, γ_i
3. Asumir un valor para la presión, P
4. Establecer el factor K para todos los no formadores en infinito.
5. Dada P y T, obtener el factor K de los gráficos de Katz (o de las correlaciones) para los componentes formadores en la mezcla.
6. Calcular la suma:

$$\sum \frac{y_i}{K_i}$$

7. ¿La suma es igual a la unidad?

Es decir $\sum \frac{y_i}{K_i} = 1?$

7a. Si, ir al paso 10

7b. No, ir al paso 8.

8. Actualizar la presión estimada

8a. Si la suma es mayor que 1, la presión se reduce.

8b. Si la suma es menor que 1, la presión aumenta.

8c. Tener cuidado si la suma es significativamente diferente de 1.

9. Ir al paso 4.

10. Si las presiones convergen, entonces la presión actual es la presión del hidrato.

11. Parar.

2.2.2. Precisión del método del factor K. El método del factor K es pobre a baja presión y, por lo tanto, no predice el lugar del hidrato ni para el propano ni para el isobutano en estado puro.

Además, para obtener una predicción de sulfuro de hidrógeno, la temperatura debe ser de al menos 50 ° F, que corresponde a 45 psia. De manera similar, para el etano, la temperatura debe ser de 35 ° F, que es una presión de hidrato de 90 psia. En general, se recomienda que la presión mínima para el uso de la correlación sea de 100 psia.

Aunque el método del factor K funciona bastante bien para el sulfuro de hidrógeno puro, se debe utilizar con precaución para mezclas de gases ácidos. El H₂S forma

un hidrato con bastante facilidad y ejerce una gran influencia en la formación de hidratos en mezclas que lo contienen como componente.

Además, el método no puede predecir el hidrato para líquidos. En el punto cuádruple experimental, el método del factor K tiende a seguir extrapolando como si el fluido fuera un vapor.

Por otro lado, el método no es bueno para presiones altas. Para el metano puro, el método del factor K no da resultados a presiones superiores a aproximadamente 3000 psia, y temperatura cercana a 64.4 °F. Afortunadamente, este rango de presión y temperatura es suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Una vez dicho esto, probablemente sea prudente limitar la aplicación de este método a presiones inferiores a 1000 psia.

En resumen, los rangos recomendados para la aplicación del método del factor K son:

$$0 < t < 20^{\circ}\text{C}$$

$$32 < t < 68^{\circ}\text{F}$$

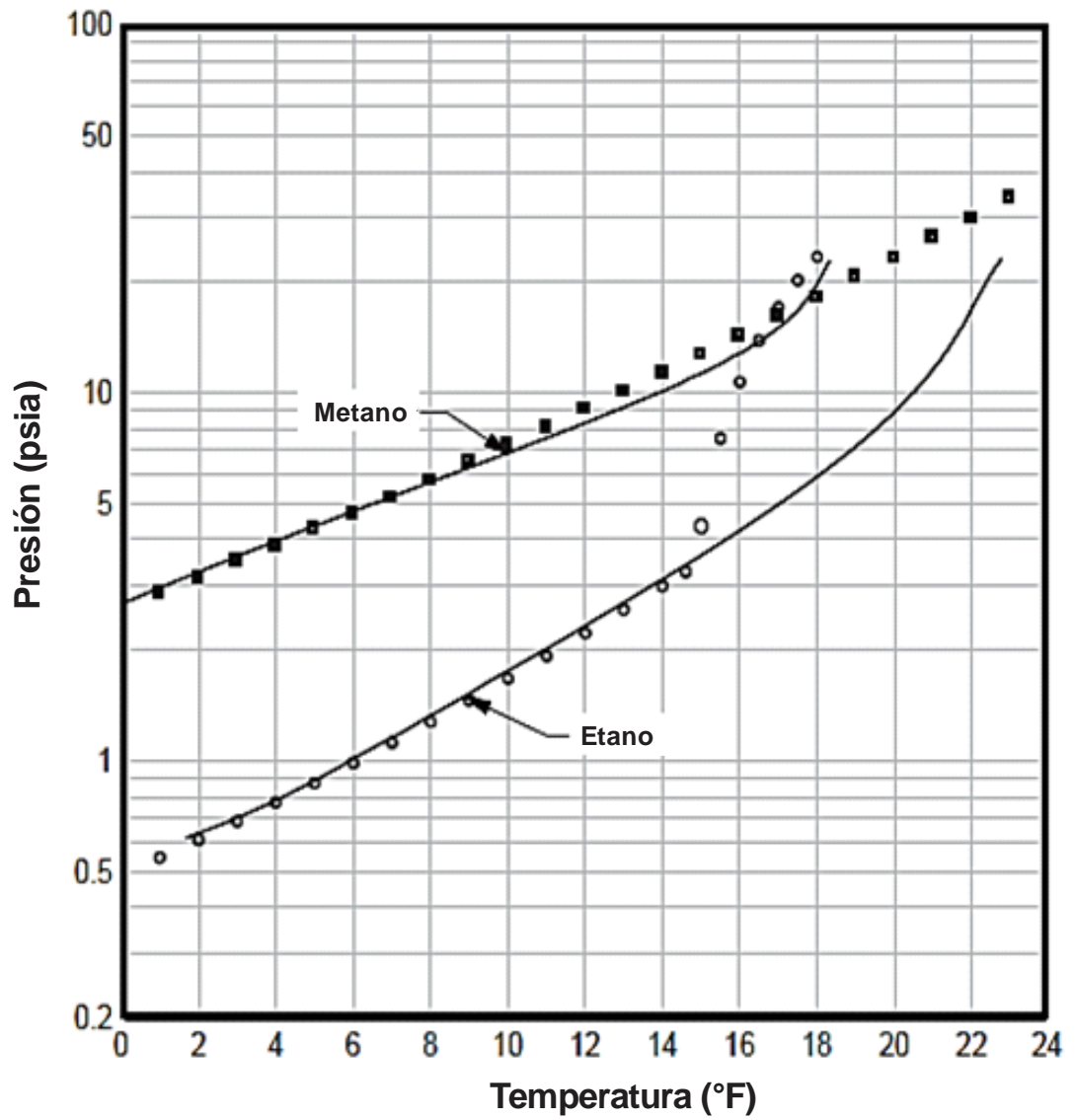
$$0.7 < P < 7 \text{ MPa}$$

$$100 < P < 1000 \text{ psia}$$

Probablemente sea seguro extrapolar esta presión y rango de temperatura a las mezclas. Sin embargo, el método tiende a ser menos preciso para las mezclas.

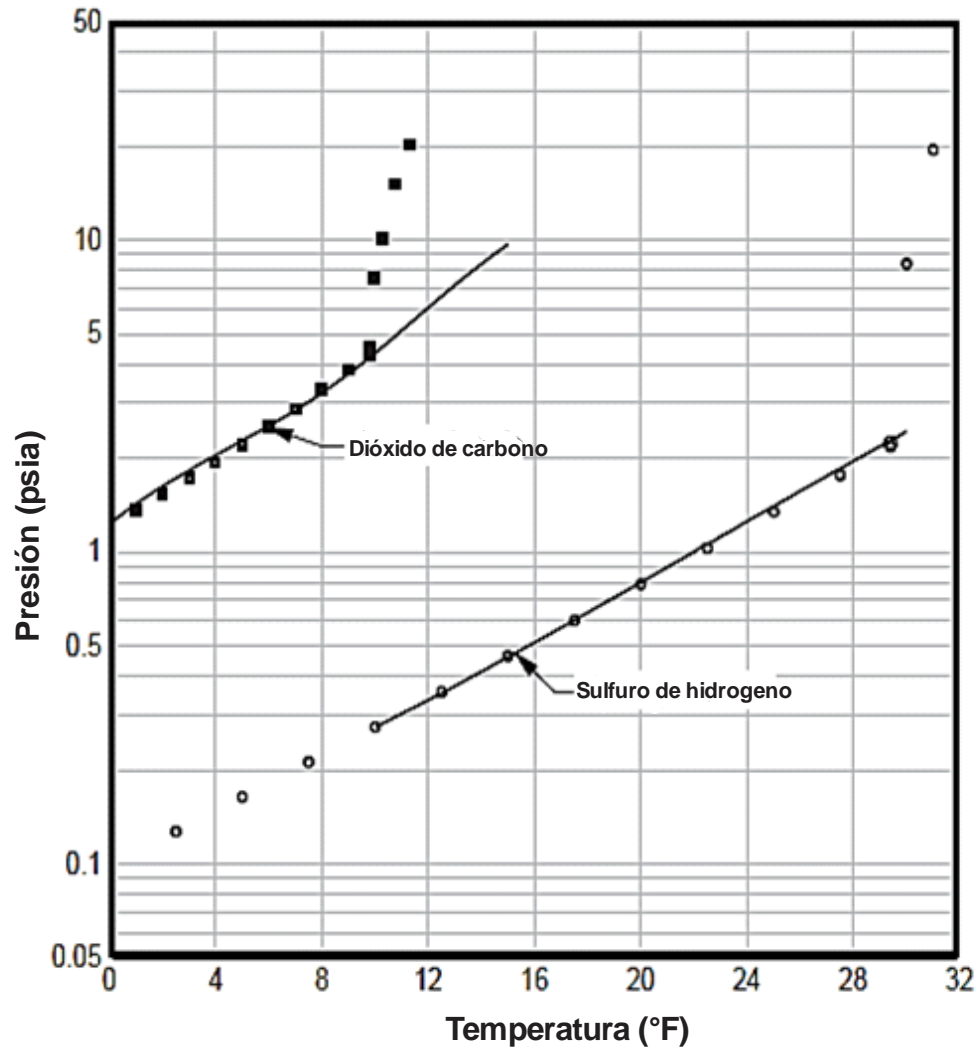
La Figura 21 muestra una comparación entre la curva de hidrato basado en una correlación de los datos experimentales y la predicción del método del factor K para metano y etano. La Figura 22 es una gráfica similar para el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono.

FIGURA 21: Curva de hidrato para sulfuro de metano y etano.



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

FIGURA 22: Curva de hidrato para sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

2.3. MÉTODO DE BAILLIE – WICHERT¹

Otro método gráfico para la predicción del hidrato fue desarrollado por Baillie y Wichert (1987). La base de este gráfico es la gravedad del gas, pero el gráfico es significativamente más complejo que el método de gravedad de Katz. El gráfico es para gases con gravedad entre 0.6 y 1.0.

Además del método de gravedad, este método tiene en cuenta la presencia de sulfuro de hidrógeno (hasta 50%) en moles y propano (hasta 10%). El efecto del propano se evidencia como una corrección de temperatura, que es una función de la presión y la concentración de H₂S.

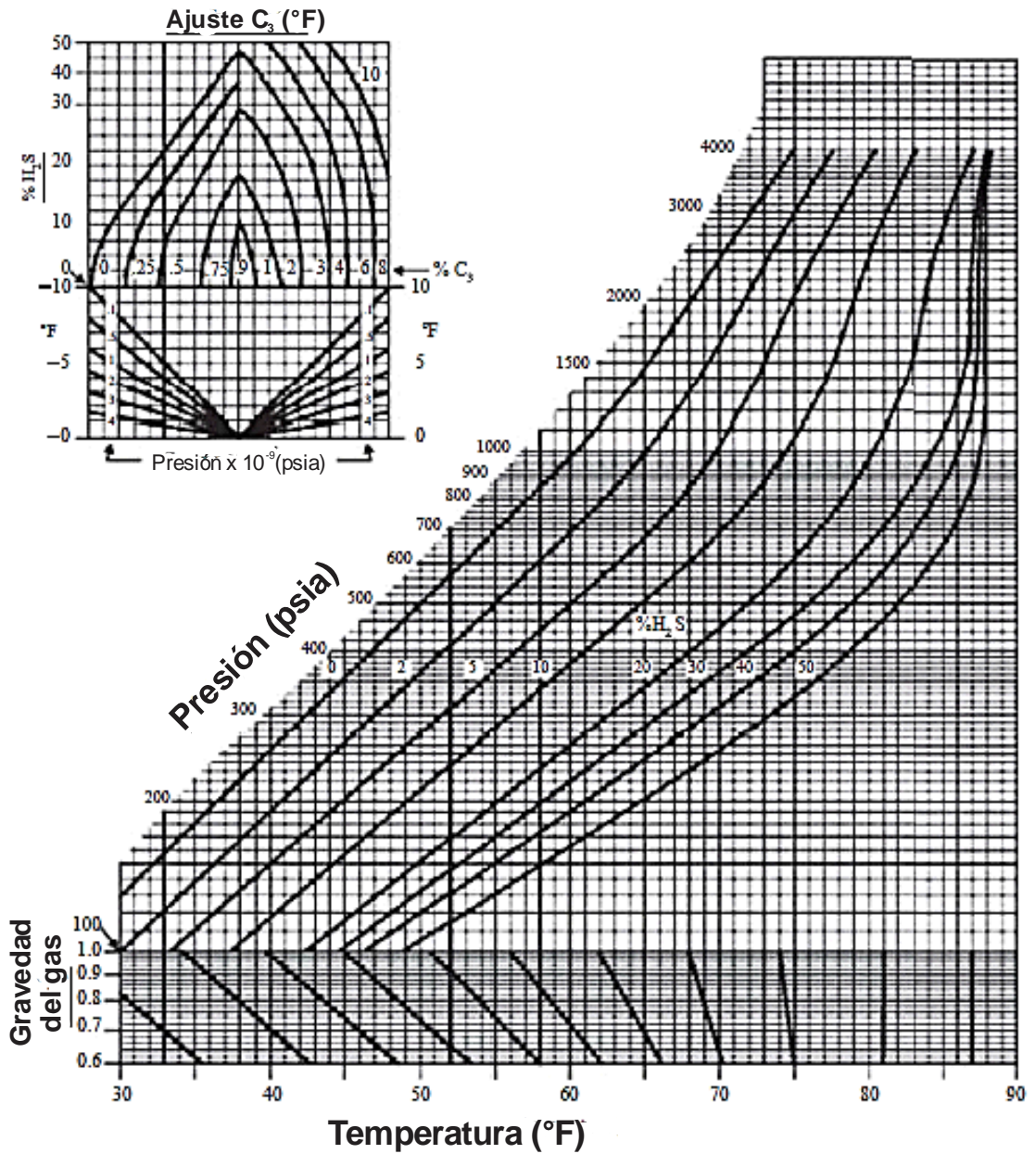
El método de Baillie - Wichert está diseñado para usarse con gas ácido. Esta es una ventaja significativa sobre los métodos de gravedad del gas y factor K. La figura 23 muestra el gráfico para este método.

El gráfico fue diseñado para predecir la temperatura de formación del hidrato de un gas ácido, de composición conocida, a una presión dada. El contenido de H₂S del gas ácido para la aplicación del gráfico puede ser del 1% al 50%, con una relación de H₂S a CO₂ entre 10:1 y 1:3. Bajo estas condiciones, el método gráfico generalmente predice una temperatura de hidrato de ± 2 ° F para el 75% de los casos (Wichert, 2004). Baillie y Wichert (1987) afirman que, para una presión dada, su gráfico estima la temperatura del hidrato dentro de 3° F para el 90% de sus pruebas.

Se puede observar que la presión está limitada a 4000 psia (27,5 MPa), la gravedad del gas debe estar entre 0,6 y 1,0, y la composición de propano debe ser inferior al 10% en moles.

En un estudio de la formación de hidratos en mezclas de gases ácidos, y teniendo en cuenta el límite de H₂S a CO₂ dado anteriormente, Carroll (2004) encontró que el método Baillie Wichert tiene un error promedio de 2.0° F. Este método predice la temperatura experimental del hidrato dentro 3° F aproximadamente el 80% de las veces.

FIGURA 23: Gráfica de Baillie-Wichert para estimar las condiciones de formación de hidrato



Fuente: Natural Gas Hydrates, A Guide for Engineers 3rd Ed (John Carroll 2014).

Se aclara que la aplicación de este método está limitada por un rango de composiciones. Si la composición se encuentra fuera del rango dado los errores en los resultados aumentaran significativamente.

El uso de estos gráficos no es simple ni intuitivo. A continuación, se proporcionan dos pseudo códigos, el primero para el procedimiento de estimación de la temperatura de formación del hidrato. Este procedimiento es un método que proporciona el resultado directo de la temperatura de formación. El segundo pseudo código es para estimar la presión de formación del hidrato. Para usar el método de Baillie-Wichert para estimar la presión de formación se requiere un procedimiento iterativo. Debe comenzar suponiendo una presión e iterar hasta llegar a una solución. Se recomienda usar el método de la gravedad del gas de Katz como punto de partida para calcular la presión a la cual se empezará a iterar, a partir de este punto de partida el método convergerá en pocas iteraciones.

1er pseudo código:

1. Gravedad y presión de la composición del gas de entrada
2. Calcular la gravedad del gas
3. Ingresar en el gráfico principal a la presión dada (el eje inclinado)
4. Moverse a la derecha a la concentración adecuada de H_2S , interpolando según sea necesario
5. Desde ese punto ir directamente a la gravedad del gas apropiada.
6. En la región de gravedad, seguir las líneas inclinadas hacia abajo para leer la temperatura del eje en la parte inferior del gráfico. Esta es la temperatura base.
7. Ir a la parte de corrección de propano del cuadro (pequeño gráfico en la esquina superior izquierda)
8. Ingresar la porción de corrección de la tabla en la esquina superior izquierda con la concentración de H_2S .
9. Moverse hacia la izquierda hasta alcanzar la concentración de propano adecuada.

10. Llegar directamente a la curva de presión adecuada.
11. La sección de presión está en dos partes.
 - 11a. ¿Ingresó a la sección de la izquierda? Ir al paso 12
 - 11b. ¿Ingresó a la sección correcta? Ir al paso 14
12. Leer la corrección de temperatura del eje izquierdo. En este caso, la corrección de temperatura es un valor negativo.
13. Ir al paso 15
14. Leer la corrección de temperatura del eje derecho. En este caso, la corrección de la temperatura es un valor positivo.
15. Esta es la corrección de temperatura.
16. Obtener la temperatura de formación del hidrato agregando la corrección de temperatura a la temperatura base, teniendo en cuenta el signo de la corrección de la temperatura.

2do pseudo código:

1. Gravedad y presión de la composición del gas de entrada
2. Calcular la gravedad del gas
3. Suponer un valor para la presión del hidrato
4. Ir a la parte de corrección de propano del cuadro (pequeño gráfico en la esquina superior izquierda).
5. Ingresar la porción de corrección del cuadro en la esquina superior izquierda con la concentración de H₂S.
6. Moverse hacia la izquierda hasta llegar a la concentración de propano adecuada.
7. Llegar directamente a la curva de presión adecuada.
8. La sección de presión está en dos partes.
 - 8a. ¿Ingresó a la sección de la izquierda? Ir al paso 9
 - 8b. ¿Ingresó a la sección correcta? Ir al paso 11
9. Leer la corrección de temperatura del eje izquierdo. En este caso, la corrección de temperatura es un valor negativo.

10. Ir al paso 12
11. Leer la corrección de temperatura del eje derecho. En este caso, la corrección de la temperatura es un valor positivo.
12. Restar la corrección de temperatura de la temperatura de entrada para obtener la temperatura base
13. Usar la temperatura base para ingresar a la sección de gravedad del gas del cuadro principal
14. Seguir paralelo a las líneas inclinadas hasta el punto de gravedad del gas apropiado
15. A partir de ese punto, subir directamente a la concentración adecuada de H_2S
16. A partir de la concentración de H_2S , leer la presión del eje inclinado
17. ¿Esta presión es igual al valor supuesto para la presión?
- 17a. Sí - Ir al paso 20
- 17b. No - Ir al paso 18
18. Establecer la presión obtenida en el Paso 16 a la presión supuesta
19. Ir al paso 4
20. ¡Solución alcanzada! La presión obtenida en el Paso 16 es la presión de formación de hidratos.

3. MODELOS TERMODINÁMICOS – ESTADÍSTICOS

Los modelos rigurosos son modelos termodinámicos que se fundamentan en el cálculo de la diferencia de potencial químico entre el agua, el gas y la fase de hidrato. Van der Waals & Platteuw, en 1959, derivaron las ecuaciones termodinámicas básicas para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos utilizando un modelo similar al de la adsorción de gases de Langmuir (Van der Waals & Platteuw, 1959). A través de los años se han llevado a cabo varias modificaciones de este modelo, de las cuales se pueden mencionar los modelos propuestos por Parrish & Prausnitz (1972), Munck et al. (1988), Barkan & Sheinin (1993), Chen & Guo (1996, 1998) y Klauda & Sandler (2000).

Los cálculos mediante el método de termodinámica estadística combinado con la minimización de energía de Gibbs proporcionan acceso a la composición del hidrato y otras propiedades del hidrato, como la fracción de cada cavidad ocupada por varios tipos de moléculas y las cantidades de fase.¹

3.1. EQUILIBRIO DE FASE⁵

Los criterios para el equilibrio de fase, establecidos hace más de 100 años por Gibbs, son los siguientes:

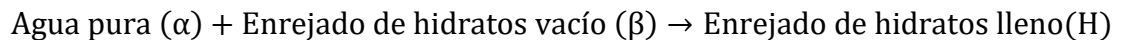
1. La temperatura y la presión de las fases son iguales.
2. Los potenciales químicos de cada uno de los componentes en cada una de las fases son iguales.
3. La energía libre global de Gibbs es mínima. Estos criterios se aplican al equilibrio de fase que involucra hidratos y forman la base para los modelos que realizan cálculos de equilibrio de hidratos.

⁵ Sloan, E. and Koh, C. (2008). Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton, FL: CRC Press.

La mayoría de los cálculos de equilibrio de fase cambian de potenciales químicos a fugacidades, pero los cálculos de hidratos generalmente se realizan en función de los potenciales químicos. En el cálculo de los hidratos, la minimización de la energía libre también es importante. La fase de hidrato estable (tipo I, II o incluso H) es la que da como resultado un mínimo en la energía libre de Gibbs. Por lo tanto, simplemente cumplir los dos primeros criterios no es suficiente para resolver el problema de los hidratos.

Desde un punto de vista termodinámico, el proceso de formación de hidratos se puede modelar como si se diera en dos pasos. El primer paso es desde agua pura hasta una jaula de hidratos vacía. Este primer paso es hipotético, pero es útil para fines de cálculo. El segundo paso es llenar las jaulas.

El proceso es el siguiente:



El cambio en el potencial químico para este proceso se da como:

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^\alpha) \quad (15)$$

donde μ es el potencial químico y los superíndices se refieren a las diversas fases. El primer término después del signo igual representa la estabilización del enrejado de hidratos. Es la variación en los modelos utilizados para estimar este término que separa los diversos modelos.

El segundo término representa un cambio de fase para el agua y se puede calcular por medios termodinámicos regulares. Este término se evalúa de la siguiente manera:

$$\frac{\mu^\beta - \mu^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v}{RT} dP \quad (16)$$

donde R es la constante de gas universal, T es la temperatura absoluta, P es la presión, H es la entalpía, v es el volumen molar, el subíndice O representa un

estado de referencia y los términos Δ representan el cambio de una fase de agua pura (ya sea líquido o hielo) a una fase de hidrato (ya sea tipo I o II). La barra sobre la temperatura en el último término en la ecuación 16 indica que esta es una temperatura promedio. Las diversas propiedades requeridas para este cálculo se han tabulado y están disponibles en la literatura (ver Pedersen et al., 1989, por ejemplo). Este término es prácticamente el mismo independientemente del modelo utilizado. Se realizan cambios sutiles para tener en cuenta otros cambios realizados en el modelo, pero, en teoría, la misma ecuación y el mismo conjunto de parámetros deben aplicarse independientemente del resto del modelo.

3.2. MODELO DE VAN DER WAALS Y PLATTEEUW⁵

El mayor avance en la termodinámica de los hidratos fue la generación del modelo de Van der Waals y Platteeuw, la esencia de este modelo es la ecuación para el potencial químico del agua en el hidrato:

$$\mu_{WH} = g_{w\beta} + KT \sum_i v_i \ln(1 - \sum_m \theta_{m_j}) \quad (17)$$

donde μ_{WH} es el potencial químico del agua en el hidrato, $g_{w\beta}$ la energía libre molar de Gibbs del agua en el hidrato vacío, k la constante de Boltzmann, v_i el número de cavidades tipo i por molécula de agua para sl: $v_s = 1/23$, $v_{L1} = 3/23$; sII: $v_s = 2/17$, $v_{L2} = 1/17$; y θ_{m_j} la ocupación de una cavidad de hidrato de tipo i con una molécula de tipo m .

La ecuación 17 indica que cuando un huésped llena las cavidades de un hidrato, el potencial químico del agua en la jaula se reduce, estabilizando así la fase hidrato. En principio, la ecuación 17 resuelve el dilema de predicción de hidratos, es decir, las condiciones de formación de hidratos están determinadas por las presiones y temperaturas que causan la igualdad entre el potencial químico del agua del hidrato en la ecuación 17 y el potencial químico del agua en otra fase (s), según lo determinado por ecuaciones de estado separadas. Hay dos términos

importantes a la derecha: $g_{W\beta}$ la energía libre molar de Gibbs del agua en el hidrato vacío, y θ_{m_i} es el llenado de la cavidad en función de la temperatura y la presión.

La ecuación principal de van der Waals y Platteeuw (17) tiene cinco suposiciones, que permiten el refinamiento de la teoría:

1. No se necesitan efectos cuánticos; las estadísticas clásicas son válidas.
2. Cada cavidad encapsula como máximo una molécula huésped.
3. La función de partición interna de las moléculas huésped es la misma que la de un gas ideal.
4. No hay interacciones de las moléculas de soluto, es decir, la energía de cada molécula huésped encapsulada está protegida por la jaula de agua circundante y, por lo tanto, es independiente del número y tipos de otras moléculas de soluto.
5. La contribución de energía libre de las moléculas anfitrión (agua) es independiente de la ocupación de la cavidad. Esta suposición implica que las moléculas encapsuladas no distorsionan la cavidad.

El primer gran éxito de la teoría es que la ecuación 17 se puede usar para ajustar las presiones y temperaturas de disociación de hidrato individuales. Este ajuste de ocupación de la cavidad (y_{ki}) proporciona parámetros de potencial de Kihara independientes de la temperatura y la presión (ϵ y σ) para las interacciones entre los huéspedes y las jaulas anfitrionas. El ajuste permite la interpolación entre (y además extrapolación) los datos únicos de huéspedes para los ocho formadores de hidrato comunes en los sistemas de gas y petróleo (metano, etano, propano, iso y n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno).

El segundo gran éxito importante de la teoría es que, usando los datos de ajuste a un solo componente, la teoría permite predicciones de las condiciones de mezcla para cualquier combinación de componentes puros. Debido a la solución ideal, los ajustes de naturaleza sólida (suposiciones 4 y 5) de los datos de componentes

puros proporcionan predicciones aceptables de todas las condiciones de mezcla. Dado que los datos de laboratorio son costosos tanto en términos de tiempo como de fondos (por ejemplo, US \$ 2.000 por punto de datos), es muy eficiente predecir en lugar de medir cada condición de hidrato. Es importante destacar que, a diferencia de las predicciones de equilibrios vapor-líquido, no se necesitan parámetros de interacción para la predicción de la mezcla.

Con las modificaciones modernas de la teoría de Van der Waals y Platteeuw, la industria de la energía se siente segura al tomar decisiones multimillonarias sobre la formación de hidratos basadas en las predicciones, sin obtener datos para aplicaciones importantes, como:

1. Predicción de las presiones y temperaturas de la formación de hidratos para una variedad infinita de mezclas de los ocho componentes formadores de hidrato. Esto permite la especificación del aislamiento o calentamiento de la línea de flujo, para evitar que los fluidos entren a la región de formación de hidrato.
2. Cuantificación del efecto de los inhibidores termodinámicos (como metanol, glicol o sales) en la operación de los procesos. Esto determina la cantidad de inhibidor que se inyectará en la fase de agua libre para evitar la formación de hidratos a partir de vapor y agua libre.
3. Especificación del contenido de agua al que se debe secar un gas o un hidrocarburo líquido para evitar la formación de hidratos, sin una fase de agua libre.
4. Las modificaciones teóricas mencionadas han surgido para corregir las 5 suposiciones de este modelo.

Las imprecisiones de predicción se reducen a valores que se aproximan a inexactitudes experimentales por medio de las siguientes modificaciones teóricas:

1. La primera suposición, descuidando los efectos cuánticos no ha presentado un mayor cambio.

2. La segunda suposición, en condiciones inusuales, como la presión muy alta, es posible tener una ocupación de múltiples jaulas con huéspedes inusuales. Sin embargo, estos pequeños huéspedes y ocupaciones múltiples se consideran una aberración de la norma.
3. Con respecto a la tercera suposición, durante varios años, Tanaka ha demostrado que la función de partición interna de partículas de las moléculas huéspedes difiere significativamente en las jaulas, con rotación y vibración restringidas, particularmente para aquellas moléculas más grandes que el metano.
4. Las modificaciones a las dos últimas suposiciones han sido las más beneficiosas para mejorar la teoría. En conjunto, las dos suposiciones comprenden la teoría de la solución sólida ideal. Sin embargo, un estudio mostró que un cambio de 0.5% en el parámetro reticular puede cambiar la predicción de la presión en un 15%. Las tres formas en que las suposiciones ideales de la solución sólida son erróneas se basan en mediciones espectroscópicas de los efectos de la presión, la temperatura y la composición del huésped sobre los hidratos.

Para tener en cuenta estos cambios secundarios, la ecuación 17 debe modificarse ligeramente de la siguiente manera:

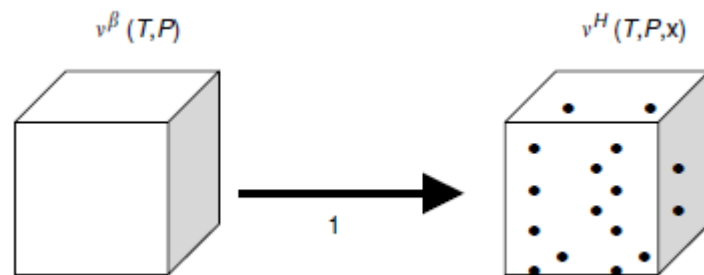
$$\mu_{WH} = g_{w\beta} + KT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_m \theta_{m_j} \right) + \ln \gamma_w \quad (18)$$

donde el término final (γ_w) es un coeficiente de actividad del agua en la fase sólida, lo que explica el cambio en el volumen de la cavidad del hidrato. Los mejores modelos de celdas de hidratos, que incorporan los tres cambios de volumen anteriores, permiten predecir el volumen de la celda unitaria de hidratos dentro del 0.1%.

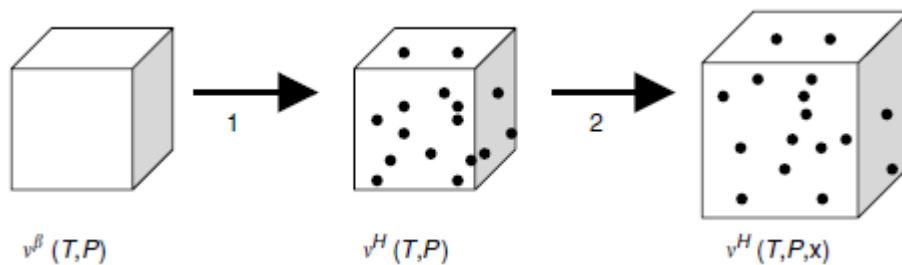
El concepto de este cambio se indica en la Figura 24. La Figura 24 (a) indica que se supone que la energía libre del agua en la red de hidratos vacíos es conocida a

una temperatura y volumen dados. El volumen de la red de hidratos vacíos (v_H^{MT}) debe ser igual al volumen de la red llena (V_H), de modo que el único cambio de energía en la Figura 24 (a) se debe a la ocupación de las cavidades de los hidratos. Sin embargo, en la Figura 24 (b), el volumen de la red de hidrato se permite cambiar debido al llenado de la red cristalina con moléculas huésped. Esta corrección de no idealidad produce una reducción sustancial de la inexactitud de la predicción.

FIGURA 24: Conceptos del modelo de Van der Waals y Platteeuw y mejoras.



(a) Modelo original que no permite la distorsión del huésped ($v_H = v_H^{MT}$)



(b) Modelo corregido que permite la distorsión de la red del huésped ($v_H \neq v_H^{MT}$)

Fuente: Clathrate hydrates of natural gases (Sloan, E. and Koh, C. 2008).

3.2.1. Desarrollo del modelo de VAN DER WAALS Y PLATTEEUW⁶. Van der Waals y Platteeuw partieron del criterio de equilibrio de fases, usando la ecuación 19.

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}} \quad (19)$$

Donde:

$\Delta\mu_w^H$: Diferencia de potencial químico del agua en la fase hidrato [J/mol].

$\Delta\mu_w^{\text{Hielo (liq)}}$: Diferencia de potencial químico del agua en la fase líquida o hielo [J/mol].

La condición de equilibrio puede ser reescrita como lo indican las ecuaciones 20 y 21.

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}} \quad (20)$$

$$\Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}} = \mu_w^\beta - \mu_w^H \quad (21)$$

Donde:

μ_w^β : Potencial químico de una cavidad vacía usado como estado de referencia [J/mol].

La diferencia de potencial químico del agua en la fase líquida o hielo se puede calcular a partir de la ecuación 22.

$$\frac{\Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{273,2}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V}{RT} dP - \ln\gamma_w x_w \quad (22)$$

⁶ Guevara, L., & Bouza, A. (2013). Evaluación de modelos rigurosos para la predicción de hidratos de gas natural. *Fac. Ing. UCV*, 28(1), 83-96. Retrieved from <http://www.scielo.org.ve/pdf/rfiucv/v28n1/art10.pdf>

Donde:

P: Presión del sistema [Pa]

R: Constante universal de los gases [J/mol K].

T₀: Temperatura de referencia (273,2 K)

T: Temperatura del sistema [K]

Δh_w: Diferencia molar de entalpía entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en forma de hielo o líquido [J/mol].

Δμ_w⁰: Diferencia de potencial químico entre la cavidad del hidrato y el agua a 273,2 K y 0 kPa [J/mol].

ΔV: Diferencia de volumen de agua entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en estado de hielo o líquido [m³/mol].

γ_w : Coeficiente de actividad del agua.

x_w : Composición del agua

La diferencia de entalpía viene dada por la ecuación 23.

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{273,2}^T \Delta C_{p_w} dT \quad (23)$$

Donde:

Δh_w : Diferencia de entalpía entre la cavidad del hidrato y el agua [J/mol]

Δh_w⁰: Diferencia de entalpía entre la cavidad del hidrato y el agua a 273,2 K y 0 kPa [J/mol]

ΔC_{p_w} : Diferencia de capacidad calórica entre la cavidad vacía del hidrato y el agua [J/mol K]. La cual a su vez se obtiene a partir de la ecuación 24.

$$\Delta C_{p_w} = \Delta C_{p_w}^0 + \alpha(T - 273,2) \quad (24)$$

Donde:

$\Delta C_{p_w}^0$: Diferencia de capacidad calórica entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en el estado de referencia de 273,2 K y 0 kPa [J/mol K].

α : Parámetro que depende del tipo de estructura que posea el hidrato.

La diferencia de volumen molar se calcula a partir de las ecuaciones 25 y 26.

$$\Delta V^{\text{hielo}}(T, P) = \Delta V_0(T_0, 0) \quad (25)$$

$$\Delta V^{\text{liq}}(T, P) = \Delta V_0(T_0, 0) + \Delta V_w \quad (26)$$

Donde:

$\Delta V^{\text{hielo}}(T, P)$: Diferencia de volumen de agua entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en estado de hielo bajo las condiciones que se encuentra en el sistema [m³/mol].

$\Delta V^{\text{liq}}(T, P)$: Diferencia de volumen de agua entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en estado líquido bajo las condiciones que se encuentra en el sistema [m³/mol].

$\Delta V_0(T_0, 0)$: Diferencia de volumen de agua entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en estado de hielo o líquido bajo las condiciones de referencia 273,2 K y 0 kPa [m³/mol].

ΔV_w : Diferencia de volumen de agua entre la cavidad vacía del hidrato y el agua en su estado puro [m³/mol].

Dicha diferencia de volumen molar puede tomarse constante en la ecuación 22 debido al rango de presión en el cual se forman los hidratos. La diferencia de potencial químico del agua en la fase de hidrato puede ser calculada a partir de la ecuación 27.

$$\frac{\Delta \mu_w^H}{RT} = - \sum_{j, \text{cavidades}} \vartheta_j \ln(1 - \sum_i \theta_{ij}) \quad (27)$$

Donde:

ϑ_j : Número de cavidades por molécula de agua presente en la fase hidrato.

θ_{ij} : Fracción de las cavidades tipo “j” que está ocupada por las moléculas de gas tipo “i”. Se calcula usando la ecuación 28.

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij}f_i}{1 + \sum_{j=1}^c C_{ij}f_i} \quad (28)$$

Donde:

C_{ij} : Constante de adsorción de Langmuir del componente “i” en la cavidad tipo “j”.

f_i : Fugacidad del componente “i” en la mezcla, determinado por la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave (RKS). [Pa]

La constante de Langmuir es determinada por la integración de la función del potencial gas-agua sobre todo el volumen de una cavidad esférica, como se expresa en la ecuación 29.

$$C_{ij} = \frac{1}{KT} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^R e^{-\frac{W_{ij}(r)}{kT}} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \quad (29)$$

Donde:

k: Constante de Boltzmann

r: Distancia radial de la cavidad esférica del hidrato [m]

$W_{ij}(r)$: Potencial de una celda.

Suponiendo una interacción del tipo Kihara (Avlonitis, 1994) entre las moléculas de gas y las moléculas de agua más cercanas y que la cavidad es perfectamente esférica, el potencial de una celda puede obtenerse a partir de la ecuación 30.

$$W_{ij}(r) = 2Z_j\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{Rc} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{Rc^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{Rc} \delta^5 \right) \right] \quad (30)$$

Donde:

a: Radio de cavidad tipo "j".

Rc: Radio de la celda.

Z_j: Número de coordinación de la cavidad tipo "j".

ε: Energía característica [J].

σ: Distancia entre los puntos más cercanos de las superficies de las moléculas de gas [m].

δ: Parámetro dependiente de la estructura, cavidad y del componente. Se calcula a través de la ecuación 31.

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc} - \frac{a}{Rc} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc} - \frac{a}{Rc} \right)^{-n} \right] \quad (31)$$

Con n= 4, 5, 10 y 11.

La condición de equilibrio se alcanzará cuando las ecuaciones 22 y 27 satisfagan la condición propuesta en la ecuación 19.

3.2.2. Modelo de PARRISH Y PRAUSNITZ⁷. Este modelo es la primera simplificación práctica del modelo propuesto por Van der Waals y Platteuw (1959). Su principal diferencia radica en el cálculo de la constante de Lagmuir y la diferencia del potencial químico del agua en la fase líquida o hielo.

Partiendo del criterio de equilibrio de fases propuesto en la ecuación 19 y haciendo uso de las ecuaciones 20 y 21, la diferencia de potencial químico del agua se puede escribir usando las ecuaciones 32 y 33.

⁷ Parrish, W. and Prausnitz, J. (1972). Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 11(1), pp.26-35.

$$\Delta\mu_w^{\text{hielo}} = \Delta\mu_w^0 + \Delta V_0 * (P - P_r) \quad (32)$$

$$\Delta\mu_w^{\text{liq}} = \Delta\mu_w^0 + (\Delta V_0 + \Delta V_w) * (P - P_r) \quad (33)$$

Donde:

Pr Presión de referencia calculada por la correlación expresada en la ecuación 34 [Pa].

$$\ln Pr = Ar + \frac{Br}{T} + Cr \ln(T) \quad (34)$$

Donde Ar, Br y Cr son constantes específicas para cada componente (Anexo A). El hidrato de referencia dependerá del operador y rango de temperatura trabajado.

La constante de Langmuir es calculada utilizando la teoría de celda de Lennard-Jones-Devonshire, cuya expresión viene dada por la ecuación 35.

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_j} e^{-\frac{W_{ij}(r)}{kT}} r^2 dr \quad (35)$$

Sin embargo, el modelo propuesto por Parrish & Prausnitz (1972) emplea una correlación para el cálculo de la constante de Langmuir en el rango de temperaturas de 260 a 300 K, que se escribe a continuación en la ecuación 36.

$$C_{ij}(T) = \frac{A_m}{T} e^{B_m/T} \quad (36)$$

Donde Am y Bm son constantes específicas para cada componente (Anexo A).

El potencial de una celda se calcula a partir de la ecuación 30 y el parámetro que es dependiente de la estructura de la cavidad y del componente se estima a través de la ecuación 31. La diferencia de potencial químico del agua en la fase hidrato se calcula utilizando las ecuaciones 27 y 28.

3.2.3. Modelo de Münck et al. (1988)⁸. Este modelo fue el primero en mejorar la precisión de la predicción en las condiciones de formación de los hidratos de gas natural, del modelo de Van der Waals y Platteuw (1959).

La única diferencia que tiene con este modelo es el cálculo de la constante de Langmuir ya que se utiliza una expresión parecida a la ecuación 36. Aquí los autores correlacionaron las constantes Am y Bm de manera empírica para varios componentes de diversas mezclas a distintas condiciones. Este modelo arroja predicciones precisas para diferentes mezclas a condiciones de presión y temperatura fuera de los rangos en los que fueron correlacionadas las constantes (Anexo A).

En el anexo B se muestra el diagrama de flujo que se lleva a cabo en la ejecución del algoritmo de cálculo.

3.2.4. Modelo de Barkan y Sheinin (1993)⁹. En este modelo se plantea una mejora en la técnica del cálculo para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos de gas natural propuesto por el modelo de Van der Waals y Platteuw (1959). Se parte de la igualdad de la diferencia de potenciales químicos del agua en fase “hidrato” ($\Delta\mu_w^H$) con la diferencia del potencial químico del agua en sus fases coexistentes, bien sea líquido o hielo ($\Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}}$), tal como se ve en la ecuación 19.

La primera modificación que estos autores realizan es en el cálculo de la diferencia de potencial químico en la fase de hidratos, cuya ecuación propuesta es la 37:

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = \sum_{j=1}^2 v_j \ln\left(1 + \sum_{i=1}^N \frac{C_{ij} * f_i}{1 + \sum_{j=1}^c C_{ij} * f_i}\right) \quad (37)$$

⁸ Münck, J., Skjold-Jørgensen, S. and Rasmussen, P. (1988). Computations of the formation of gas hydrates. Chemical Engineering Science, 43(10), pp.2661-2672.

⁹ Barkan, E. and Sheinin, D. (1993). A general technique for the calculation of formation conditions of natural gas hydrates. Fluid Phase Equilibria, 86, pp.111-136.

La segunda modificación que estos autores realizan al modelo de Van der Waals y Platteuw (1959) está en el cálculo de la diferencia de potencial químico del agua en cualquiera de sus fases coexistentes, que se aprecia en la ecuación 22. Primero eliminan el último término de la expresión obteniendo la ecuación (38):

$$\frac{\Delta\mu_w^{\text{hielo(liq)}}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{273,2}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (38)$$

La tercera modificación que se aprecia en este modelo es el cálculo de la diferencia de entalpía molar entre la cavidad vacía del hidrato y las fases del agua coexistentes para el desarrollo de la ecuación 38, resultando la ecuación 39.

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 - L - \int_{273,2}^T \Delta C_{p_w} dT \quad (39)$$

Donde:

L: Calor de fusión del hielo a 273,2 °K [J/mol]

La cuarta modificación que hace diferente al modelo de Barkan y Sheinin es el cálculo del potencial esférico de la celda necesario para calcular la constante de Langmuir por la expresión de Lennard-Jones-Devonshire, ecuación 35. Aquí Barkan y Sheinin plantearon correcciones en donde consideraron la energía de interacción entre la molécula de gas y las cavidades de la segunda y tercera celda, obteniendo la ecuación 40:

$$W_{ij}(r) = W_{ij}^1(r) + W_{ij}^2(r) + W_{ij}^3(r) \quad (40)$$

Donde:

$W_{ij}^1(r)$: Potencial esférico a una distancia igual al radio de la primera celda del centro de la cavidad.

$W_{ij}^2(r)$: Potencial esférico a una distancia igual al radio de la segunda celda del centro de la cavidad.

$W_{ij}^3(r)$: Potencial esférico a una distancia igual al radio de la tercera celda del centro de la cavidad.

Esto hace necesario el cálculo del potencial de interacción de la molécula del gas de inclusión con la molécula de agua en la cavidad, para cada una de las celdas. Para ello se partirá del potencial de Kihara, teniendo una leve modificación de la ecuación 30, quedando la ecuación 41.

$$W_{ij}^c(r) = 2Zj\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{2a}{Rc} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{Rc^5r} \left(\delta^4 + \frac{2a}{Rc} \delta^5 \right) \right] \quad (41)$$

También, al parámetro dependiente de la estructura, cavidad y componente, los autores le hicieron una leve modificación, obteniendo esta nueva ecuación 42.

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc} - \frac{2a}{Rc} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc} - \frac{2a}{Rc} \right)^{-n} \right] \quad (42)$$

Donde $n= 4, 5, 10$ y 11

3.2.5. Modelo de Chen y Guo (1996)¹⁰. Este modelo plantea la introducción de nuevos conceptos en el mecanismo de formación de los hidratos, que permitieron el desarrollo de un nuevo modelo para la predicción de las condiciones de formación de los hidratos. Estos autores derivaron las ecuaciones termodinámicas para los hidratos de gas, suponiendo que la formación de dichos hidratos puede ser descrita por un modelo de adsorción de gas del tipo Langmuir. Chen y Guo en 1996 describen el proceso de formación de los hidratos de la siguiente manera:

1. La cavidad vacía del hidrato y la molécula de gas ocupante son independientes entre sí en el proceso de formación de los hidratos.

¹⁰ Chen, G. and Guo, T. (1996). Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. Fluid Phase Equilibria, 122(1-2), pp.43-65.

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

Al describir la formación de los hidratos, Chen y Guo (1996) tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Los hidratos no son estequiométricos.
2. La relación entre la estabilidad local y total.
3. El mecanismo cinético de la formación de hidratos.

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

1. La formación de un hidrato básico estequiométrico mediante una reacción cuasi química, lo que quiere decir que las moléculas de agua rodean a las moléculas de gas como una especie de cápsulas, donde se van asociando una a una hasta formar lo que se conoce como el hidrato básico. Las cavidades unidas permanecen vacías.
2. La adsorción de las moléculas de gas por parte de las cavidades unidas del hidrato básico. En este segundo paso, sólo las moléculas pequeñas de gas disueltas en el agua podrán ser adsorbidas por las cavidades vacías, incrementando la estabilidad total del hidrato. Las moléculas de radios muy elevados no podrán penetrar a las cavidades unidas, por lo que el hidrato formado

al final, corresponde al hidrato básico estequiométrico formado en la primera etapa.

Estos autores aplican el modelo de manera diferente según el número de componentes que tenga la mezcla de hidrocarburos que formen el hidrato. La metodología adoptada por ambos autores para predecir las condiciones de formación de hidratos de gas natural para gases puros se describe a continuación:

La probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para el caso de hidratos de gases puros se determina con una leve modificación de la ecuación 28, obteniendo la ecuación 43.

$$\theta_j = \frac{C_j f_i}{1 + C_j f_i} \quad (43)$$

La constante de Langmuir se calcula a partir de la ecuación 35 modificando el potencial de celda y el parámetro dependiente de la estructura, cavidad y composición, resultando las ecuaciones 44 y 45.

$$W_{ij}(r) = 2Zj\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{Rc^{11}r} (\delta^{10}) - \frac{\sigma^6}{Rc^5r} (\delta^4) \right] \quad (44)$$

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{Rc}\right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{Rc}\right)^{-n} \right] \quad (45)$$

Donde n= 4 o 10

La fugacidad del componente i puro en fase gas se calcula con la ecuación 46.

$$f_i^0 = e^{\left(\frac{\Delta\mu^{hielo(liq)w}}{RT\lambda_2}\right)} \left(\frac{1}{C_2}\right) (1 - \theta_1)^\alpha \quad (46)$$

Donde:

C2: Constante de Langmuir para el compuesto puro “g” en la cavidad grande.

λ_2 : Número de moléculas de gas por moléculas de gas por moléculas de agua en el hidrato básico en cavidad grande.

θ_1 : Probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña

α : Parámetro que depende del tipo de estructura. Se halla a partir de la ecuación 47.

$$\alpha = \lambda_1/\lambda_2 \quad (47)$$

Donde:

λ_1 : Número de moléculas de gas por moléculas de gas por moléculas de agua en el hidrato básico en cavidad pequeña.

La diferencia del potencial químico de la cavidad vacía del hidrato y el agua se determina con las ecuaciones 23, 24, 25 y 38 si es hielo y 26 si es agua líquida. Para determinar las condiciones de equilibrio la fugacidad de la especie calculada por la ecuación 46 debe coincidir con la fugacidad calculada por cualquier ecuación de estado.

La metodología que usaron los autores para predecir las condiciones de formación de hidratos en mezclas multicomponentes se describe a continuación:

Se debe calcular el parámetro de probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para cada uno de los componentes que forman la mezcla, usando las ecuaciones 28, 35, 44 y 45. Después se calcula la fugacidad de cada uno de los componentes que conforman la mezcla, usando una modificación de la ecuación 46 que toma en cuenta la composición del componente en la fase hidrato, resultando la ecuación 48.

$$f_i = x_i e^{\left(\frac{\Delta\mu^{hielo(liq)_w}}{RT\lambda_2}\right)} \left(\frac{1}{C_2}\right) \left(1 - \sum_{i=1}^c \theta_{1i}\right)^\alpha \quad (48)$$

Donde:

c : Número total de “c” componentes.

x_i : Composición del gas en la mezcla.

Al igual que el caso de un solo componente la diferencia del potencial químico de la cavidad vacía del hidrato y el agua se determina con las ecuaciones 23, 24, 25 y 38 si es hielo y 26 si es agua líquida.

Finalmente, se despejan las composiciones de los gases presentes en las mezclas a partir de la ecuación 48, y se verifica la formación del hidrato de gas cuando la sumatoria de dichas composiciones resulta igual a la unidad tal como se muestra en la ecuación 49.

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (49)$$

3.2.6. Modelo de Chen y Guo (1998)¹¹. Este modelo se fundamenta bajo la misma teoría que le da base al modelo de Chen-Guo 1996. Sin embargo, para este último trabajo se realizaron ciertas simplificaciones que mejoran el procedimiento para predecir las condiciones de formación del hidrato. Para este modelo se obvia el cálculo de la diferencia del potencial entre la cavidad vacía del hidrato y el agua. En sustitución a esto, se desarrollan correlaciones para estimar las fugacidades que dependen de diversos parámetros tales como la temperatura, la presión y la actividad del agua. Al igual que su modelo antecesor (Chen & Guo, 1996), la metodología de cálculo va a depender del número de componentes que tiene la mezcla. El procedimiento adoptado por ambos autores para predecir las condiciones de formación de hidratos de gas natural para gases puros es el siguiente:

La probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña para el caso de hidratos de gases puros se determina usando la ecuación 43 y el cálculo de la constante de Langmuir se realiza a partir de la ecuación 50.

¹¹ Chen, G. and Guo, T. (1998). A new approach to gas hydrate modelling. Chemical Engineering Journal, 71(2), pp.145-151.

$$C = Xe^{\frac{Y}{T-Z}} \quad (50)$$

Donde Y, X y Z son constantes de la correlación (Chen & Guo,1998). Sin embargo, esta correlación no abarca todos los posibles componentes formadores del hidrato de gas, por lo que también se puede usar la correlación propuesta por el modelo de Münck (Münck et al, 1988) (Anexo A).

La fugacidad del gas puro de un solo componente se calcula a partir de la ecuación 51.

$$f_i^0 = f_i^0(T)f_i^0(P)f_i^0(a_w)(1 - \theta_1)^k \quad (51)$$

Donde:

$f_i^0(T)$: Aporte de la fugacidad dependiente de la temperatura

$f_i^0(P)$: Aporte de la fugacidad dependiente de la presión

$f_i^0(a_w)$: Aporte de la fugacidad dependiente de la actividad del agua.

k: Parámetro dependiente de la estructura. Si estructura es tipo I su valor será 1/3, si por el contrario es estructura tipo II su valor será 2.

Para poder resolver la ecuación 51 hay que calcular los aportes de las fugacidades dependientes de la presión, la temperatura y la actividad del agua, usando las ecuaciones 52 a 56.

$$f_i^0(P) = e^{\frac{\beta P}{T}} \quad (52)$$

$$\beta = \frac{\Delta V}{\lambda 2R} \quad (53)$$

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

$$f_i^0(a_w) = a_w^{-1/\lambda 2} \quad (54)$$

$$f_i^0(T) = Ae^{\frac{B}{T-c}} \quad (55)$$

Para hielo se tiene:

$$f_i^0(T) = e^{\frac{D(T-273.2)}{T}} Ae^{\frac{B}{T-c}} \quad (56)$$

Donde A, B y C son constantes. La constante D vale 22,5 para estructuras tipo I y 49,5 para estructuras tipo II (Anexo A).

Para determinar las condiciones de formación del hidrato, la fugacidad de la especie i calculada por la ecuación 51 debe coincidir con la fugacidad calculada a través de una ecuación de estado.

Para el caso de mezclas multicomponentes se tiene que calcular la probabilidad de encontrar una molécula gaseosa en una cavidad pequeña usando la ecuación 28, 36 o 50. Luego la fugacidad del componente i de la mezcla de gases se calcula a partir de la ecuación 57.

$$f_i^0 = x_i f_i^0(T) f_i^0(P) f_i^0(a_w) \left(1 - \sum_{j=1}^2 \theta_{ij} \right)^k \quad (57)$$

Para resolver la expresión 57 se debe hacer uso para cada componente de las ecuaciones 52, 53, 54, 55 para agua líquida y 56 para hielo.

Al igual que el modelo de Chen-Guo de 1996, se despejan las composiciones de los gases presentes en las mezclas a partir de la ecuación 57, y se verifica la formación del hidrato de gas cuando la sumatoria de dichas composiciones resulta igual a la unidad, cuya expresión matemática es la ecuación 49.

3.2.7. Modelo de Klauda y Sandler (2000) ¹². Este modelo usa la clásica condición de equilibrio termodinámico de la igualdad de fugacidades, de cada componente en cada fase.

El punto de partida de este modelo es lo expresado en la ecuación 58.

$$f_w^H = f_w^{hielo(liq)} \quad (58)$$

Donde:

f_w^H : Fugacidad en la fase hidrato. [Pa]

$f_w^{hielo(liq)}$: Fugacidad en fase hielo o líquido. [Pa]

La fugacidad en la fase hidrato se puede calcular a partir de la ecuación 59.

$$f_w^H = f_w^\beta e^{-\frac{\Delta\mu_w^H}{RT}} \quad (59)$$

Donde:

f_w^β : Fugacidad de la cavidad vacía del hidrato [Pa].

La diferencia de potencial químico del agua en la fase hidrato de este modelo emplea las modificaciones propuestas por el modelo de Barkan y Sheinin, aplicando las ecuaciones 28, 35, 37, 40, 41 y 42.

Klauda y Sandler proponen las ecuaciones 60 a 61 para el cálculo de la fugacidad de la cavidad vacía del hidrato, así como la fugacidad del hielo y del agua líquida.

Para la cavidad vacía:

$$f_w^\beta = P_w^{sat,\beta} e^{\left(\frac{V_w^{sat,\beta}(p-P_w^{sat,\beta})}{RT}\right)} \quad (60)$$

Para el hielo:

¹²Klauda, J. and Sandler, S. (2000). A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(9), pp.3377-3386.

$$f_w^\beta = P_w^{sat,hielo} e^{\left(\frac{V_w^{sat,hielo}(P-P_w^{sat,hielo})}{RT}\right)} \quad (61)$$

Para agua líquida:

$$f_w^\beta = x_w y_w P_w^{sat,liq} e^{\left(\frac{V_w^{sat,liq}(P-P_w^{sat,liq})}{RT}\right)} \quad (62)$$

Para poder emplear las ecuaciones 60, 61 y 62 se deben hallar las presiones de saturación y los volúmenes de cada fase. Este modelo plantea que para hallar los respectivos volúmenes se deben aplicar las ecuaciones 63 a 67:

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

$$V_w^{sat,\beta} = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + 2.242 \times 10^{-6} T^2) \frac{10^{-30} Na}{NI_w} - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2 \quad (63)$$

Donde NI_w es el número de moléculas de agua presentes en estructura tipo I (46 moléculas) y Na es el número de Avogadro.

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

$$V_w^{sat,\beta} = (17.13 + 2.49 \times 10^{-4} T + 2.013 \times 10^{-6} T^2 + 1.009 \times 10^{-9} T^3) \frac{10^{-30} Na}{NII_w} - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2 \quad (64)$$

Donde NII_w es el número de moléculas de agua presentes en estructura tipo II (136 moléculas).

Para hielo:

$$V_w^{sat,hielo} = 1.912 \times 10^{-5} + 8.387 \times 10^{-10} T + 4.016 \times 10^{-12} T^2 \quad (65)$$

Para agua líquida (P[Mpa] y T[K]):

$$\ln(V_w^{sat,liq}) = -10.9241 + 2.5 \times 10^{-4} (T - 273.15) - 3.532 \times 10^{-4} (P - 0.101325) + 1.559 \times 10^{-7} (P - 0.101325)^2 \quad (66)$$

La presión de saturación se halla a partir de la ecuación 67:

$$\ln(P_w^{\text{sat},\beta(\text{hielo})(\text{liq})}) = A\ln(T) + \frac{B}{T} + C + DT \quad (67)$$

A, B, C y D son constantes (Klauda & Sandler, 2000)

La condición de equilibrio se alcanzará cuando las ecuaciones 59 y 61 o 62 satisfagan la condición propuesta en la ecuación 58.

4. INHIBICIÓN, REMEDIACIÓN Y CONTROL DE HIDRATOS

En este capítulo se describirán tres alternativas de inhibir hidratos de gas natural:

1. Por medio de inhibidores termodinámicos, 2. Con inhibidores de hidrato de dosis baja (LDHI), como los inhibidores cinéticos y antiaglomerantes y 3. Por mecanismos naturales, no mencionados debido al alcance de la tesis. A continuación, se hará una revisión de cuatro formas de eliminar los bloqueos por hidratos: reducción de presión, aplicación de químicos, eliminación mecánica y aplicación de calor. Y finalmente, se mencionan las circunstancias en las cuales se forman los hidratos en operaciones de producción y los temas más sensibles a la hora de considerar el control de hidratos en un campo offshore.

4.1. INHIBICIÓN DE HIDRATOS

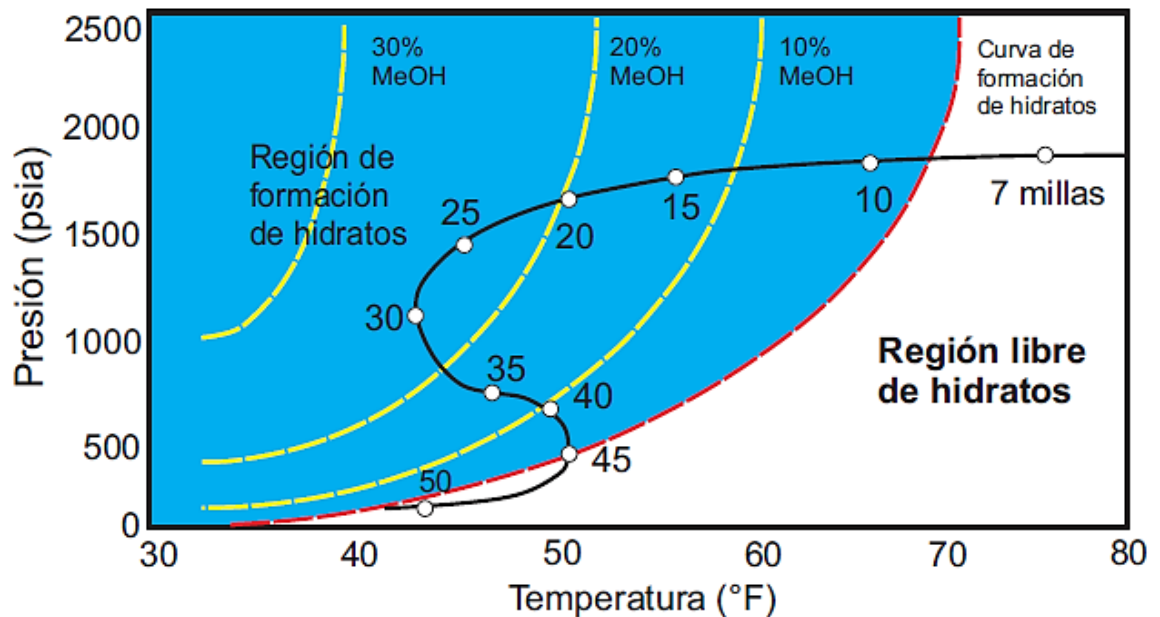
4.1.1. Inhibidores termodinámicos. A continuación, se muestra la figura 25 con el objetivo de ilustrar el tema, donde se muestra el perfil de P y T de la línea de flujo y las curvas de formación de hidrato en función de la concentración de metanol en agua libre para una mezcla de gases dada.

El objetivo de los inhibidores termodinámicos es mantener las presiones y temperaturas del fluido de la línea de flujo (la línea en forma de "S", en negrilla, en la figura 25) fuera de la región de hidrato (gris) en la figura 25. El efecto del inhibidor en la línea de flujo se nota cuando la región del hidrato se desplaza hacia la izquierda, de modo que se requieren presiones más altas o temperaturas más bajas para formar hidratos. En la figura 25, se requiere alrededor del 23% en peso de metanol en el agua libre en la línea de flujo para mantener la línea fuera de la región de formación de hidrato.

Los dos inhibidores comunes, metanol y monoetilenglicol (frecuentemente llamado etilenglicol, glicol o MEG) tienen diferentes masas moleculares, lo que hace que el método de inyección de cada inhibidor sea diferente. El metanol, con una masa

molecular baja (32.04 g/mol) se vaporiza en la fase gaseosa, donde fluye mezclado con la fase gaseosa hasta el punto de acumulación de agua libre, generalmente en un punto bajo en la tubería, o en la pared de la tubería.

FIGURA 25: Presiones y temperaturas de formación de hidratos (región gris) como una función de la concentración de metanol en agua libre para una mezcla de gases dada. Las condiciones del fluido de la línea de flujo se muestran a distancias a lo largo de la curva negra.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Sin embargo, debido a que el metanol es altamente inflamable, tóxico y un catalizador venenoso en los sistemas aguas abajo, el MEG es preferido en muchas partes del mundo, como el Medio Oriente, el Mar del Norte y la Cuenca del Pacífico. La alta masa molecular (62 g/mol) del MEG hace que sea relativamente denso y no volátil, por lo que hay una pérdida mínima en la fase gaseosa. El MEG, generalmente, se inyecta como un líquido para inhibir los hidratos en la fase

acuosa, así como para disolverse en agua adsorbida en la pared de la línea de flujo. Como consecuencia de su alta masa molecular, el MEG se recupera frecuentemente mediante la eliminación de agua (Sloan, 2000, 26). Una comparación de ventajas y desventajas de metanol y monoetilenglicol aparece en la Tabla 8.

Se pueden usar softwares como: DBRHydrateW, MultiflashW, PVTsimW, HWHyd y CSMGem para predecir la cantidad de metanol o MEG requerido, y cómo se distribuye el inhibidor en cada fase: fase acuosa, vapor e hidrocarburo líquido. Mientras que la inhibición de hidrato normalmente ocurre en la fase de agua libre, una cantidad significativa de metanol también se encuentra en el vapor y el líquido hidrocarburo. Para calcular la tasa de inyección de inhibidor total, se debe multiplicar la concentración de inhibidor en cada fase por la velocidad de flujo de esa fase, y luego agregar los flujos de inhibidor total en todas las fases.

Tabla 8: Comparación de características entre el MeOH y el MEG

Inhibidor	Metanol (MeOH)	Monoetilenglicol (MEG)
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Se vaporiza fácilmente en el gas. • Para taponos en línea de flujo y superficie. • Sin problemas de sal. 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente recuperable. • Para taponos en pozos y risers. • Baja solubilidad en gas y condensado.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Costoso de recuperar • Altas pérdidas de gas y condensado. • tamices moleculares envenenados, catalizadores; problemas aguas abajo. 	<ul style="list-style-type: none"> • La alta viscosidad limita el flujo. • Caldera sucia, precipitación de sal.

Como ejemplo del uso relativo de metanol y MEG, Sloan (2000, 18) presentó un caso para las cantidades totales relativas de los dos productos químicos, con la distribución respectiva en las diversas fases, como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9: Cantidades relativas y distribuciones de fase de metanol y MEG

	MeOH	MEG
En agua, lbm/MMSCF	174.4	313.1
En gas, lbm/MMSCF	34.2	0.006
En condensado, lbm/MMSCF	0.8	0.0061
Total, lbm/MMSCF	209.4	313.11
Total, gal/MMSCF	31.5	33.3

Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

En la Tabla 9, se observa que, aunque se requiere significativamente menos metanol en la fase de agua libre para la misma inhibición, se vaporiza mucho más metanol en la fase gaseosa, además de disolverse en el condensado, dando aproximadamente la misma cantidad total de inhibidor inyectado. El metanol casi nunca se recupera en la práctica, pero se considera un costo operativo. Debido a que MEG es recuperable, está ganando prominencia como un inhibidor termodinámico de uso mundial.

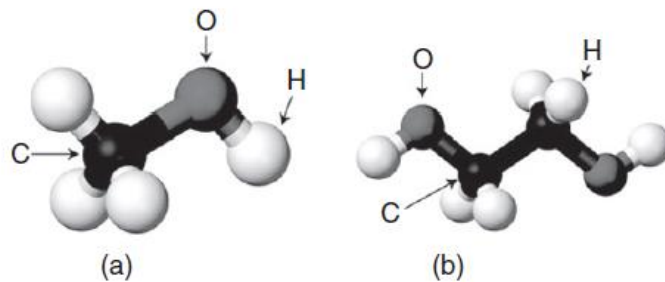
4.1.1.1. Funcionamiento de los inhibidores termodinámicos de hidratos.

En la figura 26 se muestran las estructuras químicas del metanol y el MEG, fundamentales para entender el funcionamiento de los inhibidores termodinámicos.

En esta figura, el poder de inhibición del metanol y el etilenglicol se debe a la naturaleza atractiva de los átomos de oxígeno del inhibidor con las moléculas de

agua vecinas. Cada átomo de oxígeno gris en la figura tiene dos electrones de par único (Bernal y Fowler, 1933), que proporciona dos cargas negativas. Estas cargas negativas atraen la carga positiva (del hidrógeno) de una molécula de agua vecina para formar un fuerte enlace de hidrógeno entre el inhibidor y la molécula de agua.

FIGURA 26: Estructuras moleculares del (a) metanol y (b) etilenglicol. Las esferas negras representan los átomos de carbono, las blancas el hidrógeno y las grises el oxígeno.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

El enlace descrito anteriormente es considerado similar al enlace que existe entre el oxígeno de una molécula de agua y el hidrógeno de otra molécula de agua para formar las jaulas de hidratos (Sloan y Koh, 2008, 49-53).

El enlace de hidrógeno, revisado por Jeffrey (1997), entre el inhibidor y la molécula de agua es muy fuerte, del orden de 10 veces de las fuerzas normales de van der Waals entre moléculas sin carga. Por esto, el inhibidor elimina efectivamente cualquier molécula de agua adherida de la participación en la estructura del hidrato, ya que ni el metanol ni el monoetilenglicol participan en las jaulas de hidratos.

La adición de metanol o monoetilenglicol se hace para evitar que las moléculas de agua participen en la estructura del hidrato sólido porque las mantiene en la

fase líquida y fluida. Mientras más inhibidor se agregue al sistema, se evitará que más agua participe en la estructura del hidrato, por lo que se requieren presiones más altas y temperaturas más bajas, como se muestran en la Figura 25, para la formación de hidrato del agua desinhibida restante.

Si los inhibidores de hidratos termodinámicos como el metanol y el etilenglicol han sido efectivos durante los últimos 85 años, ¿cuál es el ímpetu para cambiar? La motivación para el cambio es la economía, como se ejemplifica en la presentación de Ormen Lange por Lorimer (2009).

La producción del Campo Ormen Lange, al norte del Círculo Polar Ártico en aguas noruegas, se inició el 17 de septiembre de 2007. El campo produce 70 MMSCMD de gas, acompañado de 430 m³ de agua condensada. El campo está a 120 km de la costa noruega y opera en aguas bajo cero, debido a las corrientes submarinas árticas. En esta línea de flujo se requiere 60% en peso de MEG para inhibir hidratos y debido a que la temperatura de la línea de flujo es inferior a cero, se requiere 10% en peso de MEG para inhibir la formación de hielo. La cantidad de inyección de MEG es muy grande: de 5 a 6 m³ / MMSCF, que requiere dos líneas de servicio umbilical MEG de 6 pulgadas de la cabeza de playa. La carga del sistema con la cantidad inicial de MEG utilizada solo en este campo representa una fracción sustancial de la producción mundial de monoetilenglicol y ha requerido un sistema de recuperación de MEG significativo.

4.1.2. Inhibidores de hidratos de baja dosis (ldhis). En esta sección se hablará de nuevos inhibidores químicos: inhibidores de dosis baja (o LDHIs, por sus siglas en inglés). Una de las causas por las cuales su uso sería conveniente, es la motivación por el cambio debido a las crecientes cantidades de costosos inhibidores termodinámicos y su recuperación.

Estos químicos modernos se dividen en dos clases:

1. Inhibidores cinéticos

2. Antiaglomerantes

Los inhibidores de hidrato cinéticos (KHI) son polímeros de bajo peso molecular disueltos en un solvente portador e inyectados en la fase acuosa en las líneas de flujo. Estos inhibidores funcionan uniéndose a la superficie del hidrato y evitando una nucleación y crecimiento significativo de los cristales durante un período más prolongado que el tiempo de residencia del agua libre en una tubería. El inhibidor en el agua se elimina luego en una plataforma u onshore.

Los antiaglomerantes (o AA) son moléculas largas que provocan que la fase acuosa se suspenda en pequeñas gotas y se convierta rápidamente en partículas de hidratos en el aceite o el condensado. Cuando las gotas de agua suspendidas se convierten en hidratos, las líneas de flujo se mantienen sin bloqueo, hasta aproximadamente el 50% de carga en la fase líquida. La emulsión se rompe y el agua se elimina en un separador al final de la línea de flujo.

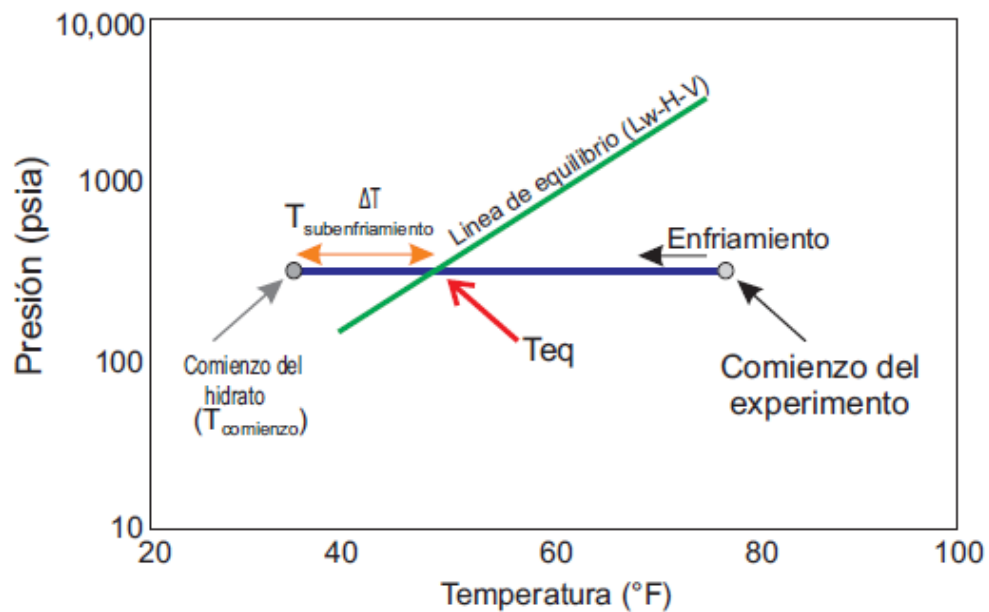
4.1.2.1. Inhibidores cinéticos. El objetivo de los inhibidores de hidrato cinéticos (KHI) es evitar que se forme un bloqueo por hidratos durante un tiempo que exceda el tiempo de residencia de la fase de agua libre en la línea de flujo. El rendimiento de los KHI puede considerarse dependiente del tiempo, a diferencia de los inhibidores termodinámicos mencionados anteriormente (metanol y MEG), que son independientes del tiempo. Debido a la dependencia temporal de los KHI, se requiere otra herramienta para determinar su efectividad, el gráfico de subenfriamiento, directamente relacionado con el diagrama de la curva de predicción de formación de hidratos, como la figura 25.

La figura 27 es un gráfico P-T, que es solo una porción de la figura 25. En la figura 27, la línea diagonal marcada LW-H-V es una porción de la curva de predicción de formación de hidratos de la figura 27. La línea de equilibrio representa el límite de presión y temperatura a la cual los hidratos son estables. A medida que el sistema se enfría a una presión relativamente constante, no debe

enfriarse más allá de la temperatura de inicio del hidrato marcada como Tonset en la figura 27. A temperaturas más bajas y presiones más altas, sin un KHI, se formarán hidratos, provocándose un bloqueo de hidratos debido a la nucleación y el crecimiento de cristales de hidratos.

De las encuestas informales recientes en el “Taller de tecnología avanzada de la SPE” (Doha, Qatar, 18-21 de enero de 2009), los inhibidores cinéticos superaron a los anti-aglomerantes en casi un factor de 2. Respecto a su funcionamiento, de nuevo, debemos recurrir a las estructuras químicas, en este caso de los cuatro inhibidores (KHI) que se muestran en la figura 28.

FIGURA 27: Tabla de temperatura de subenfriamiento. Tenga en cuenta que los inhibidores de hidrato cinéticos (KHI) se clasifican por el grado de subenfriamiento (ΔT) que pueden proporcionar por debajo de la temperatura de equilibrio T_{eq} para una presión determinada.

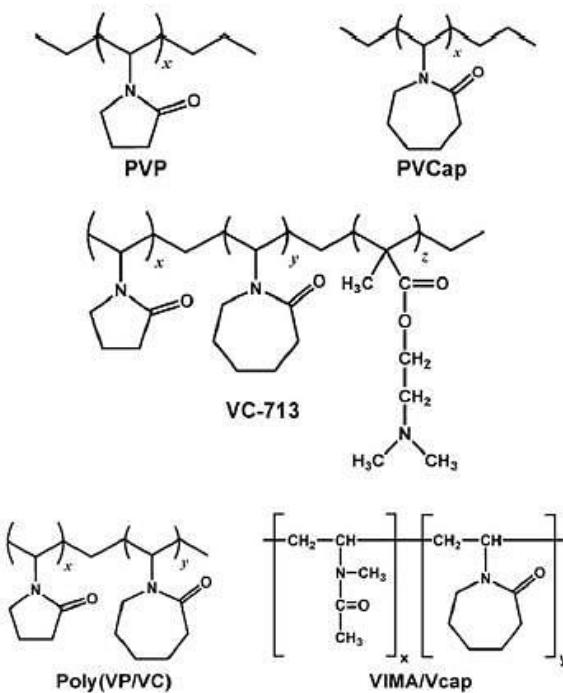


Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

La figura 28 indica que los KHI son polímeros compuestos de hebras de polietileno, de las cuales están suspendidos los anillos químicos de lactama (con un átomo de N y un grupo C = O) que son de forma aproximadamente esférica y polar. La clave para la función de estos polímeros KHI es que se adsorben en la superficie del hidrato, con el grupo colgante de polímero como un "pseudoinvitado", en una jaula de hidratos que crece en la superficie del cristal.

Los grupos de lactama colgantes actúan para "anclar" la cadena principal del polímero de polietileno a la superficie de las jaulas de hidratos $5^{12}6^4$, y no permitirán que el polímero se desaloje. Por lo tanto, dos de las propiedades clave del KHI son (1) que el grupo colgante del polímero debe caber en una jaula $5^{12}6^4$ incompleta y en crecimiento; y (2) la separación de los grupos colgantes en la cadena principal del polímero debe coincidir con la separación de las jaulas $5^{12}6^4$ en crecimiento sobre la superficie del cristal de hidrato.

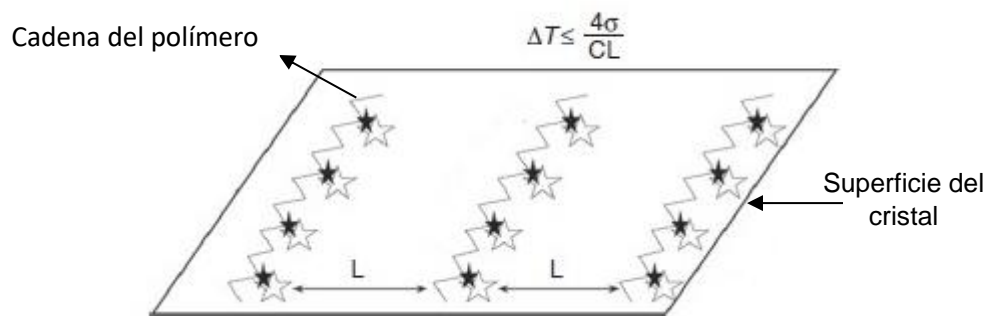
FIGURA 28: Fórmulas químicas repetitivas para cuatro inhibidores cinéticos de hidratos.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Otra forma de entender la forma en que funcionan los inhibidores cinéticos es considerando la figura 29, en la que las estrellas abiertas se pueden considerar como las jaulas $5^{12}6^4$ abiertas en la superficie de cristal del hidrato sII, que se muestra aquí para crecer verticalmente. Las estrellas cerradas representan los grupos colgantes de lactama unidos a la cadena principal de polietileno de los polímeros que se muestran en la figura 28. Los grupos de lactama (estrellas rellenas) caben en las jaulas $5^{12}6^4$ (estrellas abiertas), anclando el polímero a la superficie del cristal en crecimiento y forzando a la superficie del hidrato a crecer más allá de la barrera estructural del polímero anclada a su superficie (Larsen, 1994).

FIGURA 29: Diagrama conceptual del mecanismo de inhibición cinética del hidrato.



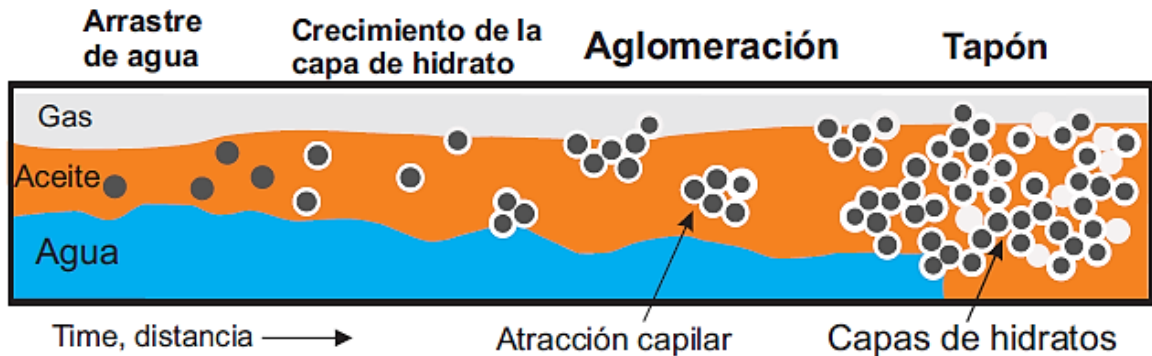
Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

A medida que las cadenas de polímero KHI se adsorben más cercanamente en la superficie del cristal, se vuelve más difícil que el cristal de hidrato crezca entre ellas, por lo que el subenfriamiento o ΔT en la figura 27 aumenta. La ecuación que relaciona el subenfriamiento con el rendimiento del polímero es $\Delta T=4\sigma/CL$, donde L es la distancia entre las cadenas de polímero, C es una constante y σ es la energía de la superficie. Esta ecuación indica que cuando las cadenas de

polímero están más cerca, el subenfriamiento es mayor, porque es más difícil que el cristal de hidrato crezca entre las cadenas de polímero que están más juntas.

4.1.2.2. Antiaglomerantes.

FIGURA 30: Diagrama conceptual de la formación de hidratos en sistemas dominados por aceite.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011).

Para comprender el mecanismo del anti-aglomerante (o AAs), es importante recordar que la agregación es la clave para la formación de bloqueos en el mecanismo de la Figura 10, replicado en la figura 30.

En el Capítulo 1, se demostró que el bloqueo de hidratos es el resultado de los cuatro pasos que se muestran en la Figura 30:

1. Las gotas de agua son arrastradas en la fase de aceite.
2. En la interfaz, las gotitas producen una cáscara de hidrato para formar un "globo de hidrato" de agua.
3. Las gotitas hidratadas desarrollan un puente capilar para agregarlas.
4. Con suficientes agregados, se forma una obstrucción o tapón.

Si fuera posible evitar que los hidratos se agreguen, sería posible que las gotas hidratadas continúen fluyendo con la fase aceite, por debajo de una carga de líquido razonable, tal como un 60% en volumen de carga.

Los antiaglomerantes típicos son sales de amonio cuaternario, que tienen un extremo de la molécula unido a la estructura del hidrato, y el otro extremo de la cadena larga se disuelve en la fase oleosa (Kelland, 2006; Sloan y Koh, 2008, 662- 668). De esta manera, los anti-aglomerantes pueden considerarse como compuestos puente que mantienen separadas las partículas de hidrato normalmente agregadas, de las que están suspendidas en la fase oleosa sin agregación.

4.2. REMEDIACIÓN DEBIDO A LA FORMACIÓN DE TAPONES DE HIDRATOS

Los bloqueos por hidratos pueden ocurrir en distintos puntos de la tubería y equipos, y a veces, en lugares poco probables. Generalmente, se asocia que las circunstancias que generan estos bloqueos son provocadas por errores humanos, por esto, no se pueden estandarizar métodos para su eliminación. Sin embargo, se han probado varias opciones que ayudan a la eliminación efectiva de bloqueos por hidratos.

4.2.1. Preocupaciones de seguridad. Las liberaciones repentinas de tapones de hidrato siempre han sido una preocupación en nuestra industria y han causado muertes y daños severos al equipo. Los cálculos muestran que se requieren medidas prudentes para el control de la presión y el diagnóstico de presión para evitar daños irreparables al equipo y la posible liberación de volúmenes significativos de hidrocarburos al medio ambiente.

4.2.2. Identificación del bloqueo. El primer paso para tratar con cualquier bloqueo es determinar cuál es el bloqueo. Aunque por lo general es obvio para quienes están íntimamente familiarizados con el sistema, sigue siendo muy importante determinar qué es lo que impide el flujo en el sistema antes de dar el siguiente paso.

4.2.3. Determinación de la causa del bloqueo. Es importante reexaminar lo que estaba ocurriendo en el momento en que ocurrió el bloqueo. También, es importante considerar qué se hizo (o no se hizo lo que debería haberse hecho) que podría haber llevado al bloqueo. Las posibilidades de bloqueo incluyen:

- Mecánicas (pigs, crushed pipe, residuos de alguna operación, etc.)
- Escamas (formación más lenta)
- Bloqueo por asfalteno (formación más lenta)
- Bloqueo por parafinas (formación lenta)
- Compuestos precipitados (formación rápida de precipitados, químicamente inducida debido a problemas de compatibilidad)
- Hidratos (se necesitan formadores de hidratos, formación rápida, trastornos del proceso, tratamiento inadecuado, etc.)

Es importante determinar desde el principio si se realizaron operaciones de raspado (pigging) y si hay objetos mecánicos dentro del sistema.

4.2.4. Localización del bloqueo. Rara vez es posible localizar con precisión un tapón, y para fines prácticos, es posible que no sea necesario conocer su ubicación exacta para abordar la reparación. Todavía hay varias formas en la que se puede determinar la ubicación del tapón. Examine las circunstancias que conducen al bloqueo. Mire los datos de proceso disponibles.

Los modernos sistemas offshore están bien instrumentados y pueden proporcionar información valiosa sobre dónde existían los diferenciales de alta presión y cómo crecieron con el tiempo. Los datos de temperatura y presión

proporcionarán indicaciones clave sobre dónde se pueden formar los hidratos y dónde no.

Durante los intentos mecánicos para despejar un bloqueo desconocido, especialmente en pozos (árboles secos offshore), la profundidad de contacto del wireline o coiled tubing puede proporcionar datos de ubicación altamente precisos del tapón. Esto ocurre con frecuencia durante el trabajo a pozo en activos maduros, donde las operaciones con cable fueron parcial o totalmente responsables de crear el bloqueo.

En los últimos años, la densitometría de rayos gamma ha desempeñado un papel importante tanto en la localización como en la cuantificación de las características de los tapones. Uno, se debe poder acceder a la ubicación del tapón. No se puede acceder fácilmente a una línea enterrada, pero se puede acceder a las líneas submarinas de forma rutinaria. No es práctico lanzar un barco de trabajo y muestrear ubicaciones de tuberías con una herramienta de este tipo, a menos que se hayan hecho predicciones de ubicación preliminares. Una vez localizado el tapón, el densitómetro puede extraer una gran cantidad de información importante, como distribución de densidad, tapones múltiples, vacíos de gas entre múltiples tapones y distribución probable de líquidos.

Otra herramienta innovadora que se ha utilizado recientemente en el Golfo de México es el extensímetro de aro. La herramienta es instalada por un vehículo operado por control remoto (ROV) alrededor de la tubería. El medidor informa cualquier cambio en la dimensión de la tubería. Esta herramienta es especialmente útil para determinar si los tapones están sellando y, por lo tanto, atrapando los volúmenes de gas que pueden impulsar el tapón a alta velocidad si se disocia durante la despresurización.

4.2.5. Determinación del tamaño del bloqueo. Es necesario estimar el tamaño del tapón. Tanto la longitud como la masa son necesarias. La estimación suele ser una suposición acertada.

Los datos de proceso se pueden usar no solo para predecir ubicaciones de tapones probables, sino también para predecir el tamaño de tapón. Dado el tiempo que las condiciones de formación de hidratos han estado presentes en un sistema y el probable paso de agua hacia y desde el sistema, se puede predecir el volumen de hidrato probablemente acumulado en el sistema. Si se supone que el agua acumulada en el sistema se convierte completamente en hidratos, se puede colocar un límite superior sobre el hidrato total en el sistema.

Como se mencionó anteriormente, la densitometría de rayos gamma puede dar una idea considerable de las características del tapón. También puede mostrar los límites del tapón o los tapones, las características de los vacíos entre el tapón o los tapones y fuera de ellos, y una estimación aproximada de la dificultad probable de permear el tapón con disolvente. Un densitómetro también se puede usar para monitorear el progreso durante la disociación.

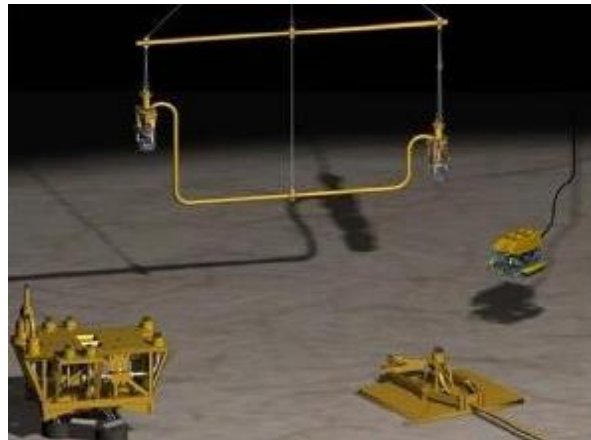
Otro análisis, simple también, se puede aplicar. La información relativa a la geometría del sistema y la ubicación probable se puede utilizar con eficacia. Por ejemplo, es probable que el agua se acumule en puntos bajos de la línea. Los Well jumpers y Flowline jumpers presentan excelentes trampas de agua debido a la geometría del jumper figura 31, el agua tiende a acumularse en los puntos bajos de los jumpers durante el shut-in cuando la temperatura se enfría. Esta combinación de baja temperatura y acumulación de agua crea un riesgo de aseguramiento de flujo con respecto a la formación de hidratos. Los jumpers deben ser de aceite muerto desplazado o metanol tratado durante el cierre para evitar el bloqueo de hidratos. Las tuberías en una pendiente ascendente tenderán a albergar líquidos y presentarán agua para la formación de hidratos y, finalmente, se tapan. Es probable que en todos estos casos el tamaño del

tapón esté determinado por la extensión de la hidrodinámica y la geometría del sistema.

También es importante estimar las propiedades físicas de los tapones. Son necesarios para evaluar la dinámica del riesgo de proyectil y el tiempo para disociarse. Si la información del densitómetro está disponible, esta tarea se vuelve más fácil. La información precisa rara vez está disponible, por lo que uno tiene que asumir el peor de los casos.

Los parámetros clave necesarios son densidad del tapón y resistencia al corte. La densidad del tapón es necesaria para estimar el tiempo hasta la disociación total y la masa del proyectil resultante. Se necesita resistencia al corte para determinar la máxima presión diferencial segura que se puede aplicar al tapón antes de que se libere.

FIGURA 31: Jumper rígido submarino



Fuente: <http://www.oilfieldwiki.com/wiki/Jumpers>

Según la experiencia, se recomiendan los siguientes para el trabajo computacional tabla 10:

Tabla 10: Propiedades físicas de los tapones

Resistencia al corte del hidrato (Bondarev et al., 1996)	58 lb/in ²
Densidad del tapón del hidrato	57.5 lb/ft ³
Resistencia al corte de hielo	123 lb/in ²
Densidad del tapón de hielo	57.2 lb/ft ³

Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011).

4.2.6. Opciones para eliminar el bloqueo. Existen esencialmente 4 formas de eliminar bloqueos por hidratos: reducción de presión, aplicación de químicos, eliminación mecánica y aplicación térmica. Se describirán estos métodos incluyendo sus ventajas y desventajas.

4.2.6.1. Presión. La disociación al reducir la presión por debajo de la presión de disociación a temperatura ambiente es la más ampliamente utilizada en la industria, donde los productos químicos no pueden ser transportados fácilmente a la ubicación del tapón. El concepto es directo. Para cualquier situación, calcule la presión de disociación para una temperatura ambiente dada, y reduzca la presión de manera uniforme, si es posible, en el tapón. Cuanto menor sea la presión alcanzable, más rápido se derretirá el tapón. El objetivo de este método en última instancia es eliminar completamente el tapón. Una vez que se ha establecido la comunicación de presión a través del tapón(es), entonces es posible inundar el sistema con inhibidor termodinámico para acelerar el proceso de disociación y estabilizar la mezcla resultante en preparación para las operaciones de limpieza.

Desafortunadamente, las condiciones submarinas (~4° C) requieren presiones de alrededor de 200 a 130 lb/ in², condiciones que pueden no ser alcanzadas fácilmente debido a la carga hidrostática en sistemas submarinos. Los sistemas de tipo ártico pueden iniciarse como tapones de hidratos y posteriormente convertirse en hielo, lo que hace que la reducción de la presión sea inaplicable.

Se debe tener cuidado cuando se despresuriza. La despresurización por un lado puede funcionar, pero tiene el riesgo adicional de lanzar un tapón parcialmente disociado hacia el extremo de baja presión del sistema. Antes de tratar de despresurizar, es esencial que el riesgo de liberación del tapón se evalúe a fondo. Esto puede ocurrir siempre que un tapón o tapones a presiones superiores a la presión de disociación requerida atrapen un volumen cerrado de vapor.

La despresurización por ambos lados generalmente se prefiere ya que reduce la energía total en el sistema y aumenta la velocidad a la que se puede retirar el tapón.

4.2.6.2. Química. Es difícil llevar un inhibidor como metanol o etilenglicol junto a un tapón en una tubería sin un método de acceso cerca del tapón. Aunque se ha comprobado que los tapones son muy porosos y permeables, en los sistemas de gas un volumen sustancial de gas entre el tapón y los puntos de inyección (plataforma o cabeza de pozo) impide el contacto, particularmente cuando la línea no puede despresurizarse para estimular el flujo de gas a través del tapón.

Por lo tanto, los inhibidores deben desplazar a otros fluidos de la línea a través de diferencias de densidad para llegar a los tapones. Por lo general, la oportunidad es mayor cuando el tapón está cerca de las instalaciones de producción o de los colectores o árboles submarinos. En tuberías con grandes variaciones de elevación, es poco probable que un inhibidor llegue a un tapón sin flujo. Aun así, la práctica estándar es inyectar inhibidor desde ambos lados de un tapón, en un intento de colocar el inhibidor al lado de un tapón. En ocasiones, la mayor densidad de salmueras pesadas puede proporcionar una fuerza motriz a la cara del tapón de hidrato.

La inyección de metanol o glicol normalmente se intenta primero en una línea. Las diferencias de densidad actúan como una fuerza impulsora para llevar el

inhibidor a la superficie del tapón, lo que hace que el glicol se use más que el metanol.

Desarrollos recientes han demostrado que ciertos gases también pueden actuar como solventes. El nitrógeno y el helio, por ejemplo, pueden penetrar y disociar fácilmente los tapones de hidratos. Dado que los tapones de hidrato son típicamente permeables a los gases, este método muestra una gran promesa, pero aún no se ha probado en el campo.

En todos los casos, los productos químicos que disocian los tapones se diluyen con agua y vapor liberados en el proceso de disociación, por lo que necesariamente requieren una recuperación continua durante todo el proceso.

Debido a que muchos sistemas y pozos submarinos ahora usan inhibidores de hidrato de baja dosis (LDHI), es importante tener en cuenta que estos químicos pueden o no tener mucho valor como solventes, dependiendo del fluido transportador utilizado. De hecho, algunos productos pueden usar metanol como portador, pero sería muy costoso (en el mercado actual) desplegarlo en grandes volúmenes.

Se debe tener una consideración cuidadosa en el uso de estos productos químicos con el fin de disociar los hidratos. La aplicación más probable para LDHI con fluidos portadores apropiados sería en pozos submarinos donde es difícil, si no imposible, obtener acceso de cualquier otra manera.

4.2.6.3. Mecánica. El coiled tubing se ha utilizado con eficacia donde el acceso es posible. Esto es especialmente cierto para las instalaciones de árboles secos. Se puede ingresar al tubo usando diseños de lubricadores estándar con coiled tubing. El tubing se extiende por el pozo hasta que el tapón esté etiquetado. El balance de presión se mantiene en ambos lados del tapón, lo que evita movimientos bruscos. Se inyecta metanol o agua caliente contra la cara del tapón, erosionando y disociando el tapón. Se ha encontrado que el agua caliente es muy efectiva cuando las consideraciones de transferencia de calor previenen la reforma de hidratos hasta que los fluidos del pozo puedan estabilizarse después de la eliminación del tapón y los sólidos.

La ventaja del agua caliente es la preocupación por la seguridad en el manejo de fluidos a través de mangueras temporales en la instalación. El metanol es altamente volátil y requiere manejo especial, procedimientos, equipo de protección personal, etc.

Se han propuesto otros dispositivos, generalmente conectados al extremo del coiled tubing, pero no se han documentado operaciones exitosas que usen dicho dispositivo.

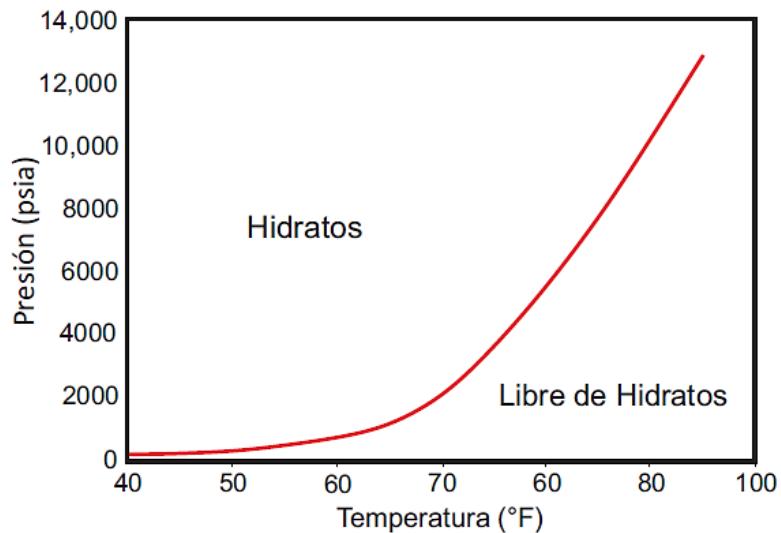
4.2.6.4. Térmico. A medida que la distancia de la línea de flujo submarina y la profundidad del agua aumentan, el calentamiento se está volviendo más popular. El concepto básico del enfoque térmico es aumentar la temperatura del tapón de hidrato por encima del punto de equilibrio (figura 32).

A medida que la temperatura aumenta por encima de las condiciones de equilibrio, se libera gas del tapón de hidrato. Si el gas puede escapar fácilmente, entonces la presión cerca del tapón de hidrato no aumentará significativamente. Tenga en cuenta que para que el gas tenga un camino libre para escapar, toda la longitud del tapón de hidrato debe estar a la misma temperatura. Si toda la longitud

del tapón de hidrato no está a la misma temperatura, el gas puede quedar atrapado, creando altas presiones localizadas.

Los métodos térmicos para remediar los taponos de hidrato se han usado intermitentemente en el campo sin ningún problema. Sin embargo, ha habido casos en que las tuberías se han reventado y se han producido muertes debido a un procedimiento incorrecto. Este es un método seguro y efectivo para quitar un tapón de hidrato si y solo si se toman los procedimientos adecuados.

FIGURA 32: Curva típica de equilibrio de hidratos



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Algunos de los siguientes métodos térmicos (más comunes) normalmente se contemplan durante el diseño del proyecto:

4.2.6.4.1. Chaqueta de calentamiento. La chaqueta de calentamiento consiste en una tubería en la cual los fluidos de producción fluyen a través de la tubería interna y el fluido calentado fluye a través de la tubería exterior. En la actualidad, se está utilizando una chaqueta de calentamiento para calentar las líneas de flujo multifásicas submarinas Rey del Golfo de México.

En este caso, la vinculación se realiza en bucle de modo que el fluido calentado fluye a contracorriente saliente desde el host y co-corriente entrante al host. No se encontraron tapones de hidrato en las líneas King. Sin embargo, si se formara un tapón, la circulación de agua por la chaqueta se consideraría una técnica de remediación segura. La chaqueta de calentamiento se considera un método de remediación seguro porque el tapón de hidrato se derretirá en toda su longitud y la temperatura del fluido calentado se puede controlar en el host.

4.2.6.4.2. Calentamiento eléctrico. Similar a una chaqueta de calentamiento, el calentamiento eléctrico consiste en calentar la superficie externa de la línea de flujo de producción. Sin embargo, en lugar de utilizar un medio con control de temperatura, se aplica a la tubería una manta térmica, que aplica un flujo de calor constante. Este método se ha utilizado para tapones en tuberías onshore en el Ártico. El sistema de producción Nakika's North tiene un sistema de calentamiento eléctrico listo para eliminar los tapones. El sistema Nakika fue diseñado por Shell y British Petroleum es el operador.

Para que este método sea seguro, es esencial que la entrada térmica se aplique de manera uniforme en toda la longitud del tapón de hidrato. Si no se conoce la ubicación y la longitud del hidrato, la única opción segura es calentar toda la línea (asegurándose de que todo el tapón de hidrato se caliente). Se debe realizar un análisis exhaustivo para garantizar que la temperatura del hidrato se pueda controlar dentro de $\pm 5^\circ \text{F}$ a lo largo de todo el sistema de calentamiento.

El uso del calentamiento eléctrico para remediar los tapones de hidrato es controvertido. En publicaciones de distribución limitada, Shell ha argumentado que es una práctica segura. En contraste, Statoil ha afirmado su oposición al uso

del calentamiento eléctrico para remediar los tapones debido a problemas de seguridad. Otros usan el calentamiento inductivo solo como último recurso, y se han reportado situaciones en las que tal uso casi presuriza la línea. La situación de alta presión se creó porque la línea de flujo estaba obstruida en un extremo y bloqueada por una válvula en el otro.

4.2.6.4.3. Trazadores de calor externo. Este método emplea agua caliente como un medio para proporcionar calor a un tapón de hidrato. Atlantis ha adoptado este método para remediar los potenciales tapones de hidrato en el equipo submarino (jumper, cabezal del manifold, PipeLine End Termination (PLET) o árbol). El agua caliente se hace circular en un circuito de tubería externo, y se adhiere y se ata a la tubería de producción, debajo del aislamiento. El lazo está orientado axialmente a lo largo de toda la longitud del equipo de producción afectado, de modo que la entrada y la salida son adyacentes entre sí.

Un vehículo operado por control remoto (ROV) se conecta a través de pinchazos en caliente a la tubería para permitir la circulación del agua caliente. El ROV estará equipado con el patín de bombeo y calefacción que proporciona el agua caliente generada por fricción. A medida que el calor penetra a través de la tubería, el interior local del tapón de hidrato se calienta; un canal se disocia a lo largo del tapón, lo que permite la comunicación de presión más allá del tapón, lo que permite el contacto con inhibidor termodinámico para completar el proceso. Debido a que el resto de la superficie del tapón permanece intacto y se adhiere a la superficie interior de la tubería, el riesgo de movimiento del tapón es muy bajo.

Este método es una forma más deseable de calentamiento externo porque se establecería un canal de comunicación mientras que el tapón restante estaría intacto y se conservaría su integridad estructural.

4.2.6.4.4. Principios guía para la remediación térmica. Calentar los tapones de hidrato implica consideraciones e ideas adicionales. En muchos casos, el método empleado debería haberse contemplado e incluido en el diseño del proyecto desde el principio. El despliegue de campo posterior a la instalación de la mayoría de los métodos submarinos es difícil y/o poco práctico. Cuando se usa calor:

- Todo el tapón debe calentarse uniformemente (esto requiere que la longitud del tapón y las ubicaciones se conozcan antes de la remediación).
- La temperatura debe controlarse dentro de $\pm 5^{\circ}\text{F}$.
- Las temperaturas de la pared de la tubería correspondientes a presiones de disociación superiores a la presión máxima permitida de la tubería pueden acercarse a la presión de estallido de la tubería.
- El calentamiento con una fuente puntual (es decir, soplete de soldadura) es inaceptable.
- Después de que se toma una acción correctiva para quitar un tapón, se requiere paciencia para observar los resultados durante un largo período de tiempo.

4.3. ESTRATEGIAS PARA ELIMINAR TAPONES DE HIDRATOS

Aunque muchas situaciones son similares, cada bloqueo de hidratos tiene su propio conjunto único de circunstancias. En consecuencia, cada desafío requiere atención a todos los detalles. Sin embargo, en las primeras etapas de la evaluación, es útil contar con una plantilla de orientación sobre qué pasos tomar y qué opciones considerar.

Esta sección trata acerca de los enfoques y consideraciones básicos para tuberías y líneas de flujo, pozos, risers y equipos de proceso. En todos los casos, es importante reconocer el impacto y las implicaciones comerciales del bloqueo y actuar en consecuencia. Entonces, es aconsejable contratar a un consultor experimentado que se especialice en remediación de hidratos tan pronto como

sea práctico, incluso si posteriormente se determina que no es necesario. La razón para hacer esto es que estos especialistas son escasos y generalmente están muy solicitados. Cuanto antes se retengan los recursos más escasos, mejor. Otros especialistas también pueden necesitar ser reservados tan pronto como se identifique la necesidad.

4.3.1. Estrategias para eliminar tapones en líneas de flujo y/o tuberías.

Si el tapón está dentro de una distancia segura calculada de las instalaciones, se deben usar métodos mecánicos o químicos a la luz de los riesgos de seguridad y daños al equipo. Si el tapón está a más de la distancia segura calculada desde las instalaciones, la despresurización generalmente se usa para quitar el tapón. Sin embargo, la despresurización puede demorar semanas en eliminar un tapón. Si se desea una eliminación rápida, los métodos mecánicos, si están disponibles, podrían ser otra alternativa.

4.3.1.1. Orden de consideración recomendado

1. Consulte a un especialista.
2. Si el método térmico está incluido en el diseño, use el método térmico.
3. Si el tapón está más cerca que a la distancia considerada segura de las instalaciones y hay un método mecánico disponible, entonces use el método mecánico. De lo contrario, use el método químico.
4. Si es posible despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato, entonces use el método de presión.
5. Si hay un dispositivo mecánico disponible y el dispositivo puede alcanzar el tapón, luego usa el método mecánico.
6. Se requiere una solución de ingeniería no estándar.

Discusión detallada de la estrategia para tuberías o líneas de flujo tabla 11.

4.3.2. Estrategias para eliminar tapones en pozos. Los métodos mecánicos para eliminar un tapón de hidrato (como coiled tubing o wireline) son los más efectivos para los pozos en términos de seguridad y tiempo de inactividad.

Si los métodos mecánicos no están disponibles, las únicas alternativas son inyección de productos químicos y despresurización, que requieren una cantidad considerable de tiempo de inactividad.

Una excepción a lo anterior será cuando los sistemas de tratamiento térmico estén en su lugar para tratar con los tapones.

4.3.2.1. Orden de consideración recomendado

1. Consulte a un especialista.
2. Si el método térmico está incluido en el diseño, use el método térmico.
3. Si hay un método mecánico disponible y el dispositivo puede alcanzar el tapón, entonces use el método mecánico.
4. Si los fluidos calientes pueden circular por el anular, entonces use el método térmico.
5. Si hay puntos de acceso para inyección de productos químicos, utilice el método químico.
6. Si es posible despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato, entonces use el método de presión.
7. Se requiere una solución de ingeniería no estándar.

Discusión detallada de la estrategia para pozo tabla 12.

4.3.3. Estrategia para eliminar tapones en Risers. Las estrategias previas dadas para los pozos son suficientes y más aplicables a los tapones de hidratos que se encuentran en árboles secos o risers de perforación offshore. Esta sección está dedicada solo a las opciones de eliminación de tapones para un riser que conecta una línea de flujo submarino con el host.

Los métodos mecánicos para eliminar un tapón de hidrato (es decir, un coiled tubing) son los más eficaces en términos de seguridad y tiempo de inactividad. Si los métodos mecánicos no están disponibles, la despresurización y la inyección de productos químicos, que requieren una cantidad considerable de tiempo de inactividad, son las únicas alternativas. Una excepción a esto sería cuando los sistemas de tratamiento térmico están en su lugar para tratar con los tapones. También tenga en cuenta que los risers autónomos que luego están conectados a un SISTEMA FLOTANTE DE PRODUCCIÓN, ALMACENAMIENTO Y DESCARGA (FPSO) a través de mangueras flexibles requerirían una solución de ingeniería no estándar.

4.3.3.1. Orden de consideración recomendado

1. Si se trata de un árbol seco o un tubo vertical de perforación, consulte la estrategia para pozos anterior.
2. Consulte a un especialista.
3. Si se incluye un método térmico en el diseño, use el método térmico.
4. Si hay un método mecánico disponible y el dispositivo puede alcanzar el tapón, entonces use el método mecánico.
5. Si es posible despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato, entonces use el método de presión.
6. Si hay puntos de acceso para inyección de productos químicos, utilice el método químico.
7. Se requiere una solución de ingeniería no estándar.

Discusión detallada de la estrategia para el Riser tabla 13.

4.3.4. Estrategia para eliminar tapones en el equipo. Los hidratos se forman comúnmente en una variedad de equipos. Las válvulas, separadores, manifolds, tuberías, intercambiadores de calor y otros tipos de equipos similares están incluidos en esta categoría.

Los tapones de hidrato en el equipo son bastante comunes y generalmente pueden eliminarse rápidamente. Si el equipo afectado se encuentra en áreas relativamente inaccesibles, la remediación podría ser más difícil y, por lo tanto, lleva más tiempo. Despresurizar el equipo debe ser el primer paso. Tenga en cuenta que esto puede no ser posible en equipos submarinos. Si la despresurización no es posible, se debe considerar el tratamiento químico. Por último, la eliminación del tapón por medios mecánicos debe considerarse como último recurso. Una excepción a lo anterior será cuando los sistemas de tratamiento térmico están en su lugar para tratar con los tapones.

4.3.4.1. Orden de consideración recomendado

2. Consulte a un especialista.
3. Si se incluye un método térmico en el diseño, use el método térmico.
4. Si es posible despresurizar el sistema por debajo de la presión de equilibrio del hidrato, entonces use el método de presión.
5. Si hay puntos de acceso para inyección química, use el método químico.
6. Si hay un dispositivo mecánico disponible y el dispositivo puede alcanzar el tapón, utilice el método mecánico.
7. Se requiere una solución de ingeniería no estándar.

Discusión detallada de la estrategia de remediación para equipo tabla 14.

Tabla 11: Análisis detallado de la estrategia para tuberías o líneas de flujo

Método	Opciones	Comentarios	Recomendaciones	Posibles riesgos e inquietudes
Presión	<p>Despresurización por ambos lados.</p> <p>Despresurización por un lado.</p>	<ul style="list-style-type: none"> No aumente la presión en la línea. Esto probablemente hará las cosas peor, haciendo que el tapón sea más duro y compacto, lo que hace que sea más difícil remediar el tapón. Después de la despresurización, la presión en el tapón de hidrato debe ser menor que la presión de formación de hidrato a temperatura ambiente para que esta sea una opción viable. Tenga en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua. La despresurización de un lado se puede hacer si los riesgos y preocupaciones son considerados. Esta opción podría tomar un tiempo considerable para que se elimine el tapón. Después de que el tapón se disocie, asegúrese de que las cantidades adecuadas de productos químicos se aplican para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> Despresurice desde ambos lados superiores y en el manifold. Cuanto menor sea la presión, más rápido se derretirá el tapón de hidrato. Si la despresurización por ambos lados no es posible, despresurice desde la parte superior solo si el tapón de hidrato está a más de una distancia calculada de manera segura de la instalación. Si el tapón está dentro de una distancia segura calculada de la instalación, intente la despresurización desde el manifold. Es esencial controlar la presión durante todo el proceso. Los saltos en presión indican movimiento del tapón. 	<p>Si el tapón está cerca de la plataforma o incluso en el riser, la despresurización por uno y ambos lados podría hacer que el tapón se mueva a altas velocidades hacia la plataforma, creando riesgos de ruptura de la línea, daños al equipo en las instalaciones y / o la seguridad. Los métodos mecánicos deben considerarse en este caso.</p>

Químico	Metanol, etanol o glicol.	<ul style="list-style-type: none"> • Se debe inyectar suficiente sustancia química para llenar toda la línea hasta el tapón. • Por lo tanto, si el tapón está a una gran distancia de la instalación o de un punto de inyección, es posible que no haya suficiente suministro de productos químicos. • Esta opción podría tomar una cantidad de tiempo considerable para que el tapón sea eliminado. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<p>Inyecte una sustancia química en la línea de manera que llene toda la línea hasta el tapón de hidrato. Debe prepararse para purgar los fluidos que ya están en la línea para evitar la acumulación de alta presión.</p>	<p>Riesgos para la salud, la seguridad y el medio ambiente (HSE) asociados con los productos químicos.</p>
Mecánico	Coiled tubing	<ul style="list-style-type: none"> • Solo debe considerarse si el dispositivo puede alcanzar toda la longitud del tapón (el alcance típico del coiled tubing es de ~10.000 pies desde el host). • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<p>Inserte el coiled tubing en la línea y la salmuera o producto químico (preferiblemente caliente) en el tapón. Los cálculos se deben hacer con la cantidad mínima de salmuera o producto químico para inyectar, para garantizar que una vez que el hidrato se derrita, los fluidos restantes en la línea estén completamente protegidos de la formación de hidrato.</p>	<p>Riesgos de HSE asociados con productos químicos (si se usan).</p>
Térmico	Calentamiento eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> • Estos métodos se consideran durante el diseño del proyecto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Para cualquier opción, una consideración cuidadosa de la 	<p>Si la temperatura de la pared de la tubería es inicialmente</p>

	<p>Chaqueta de calentamiento</p>	<p>Si no están implementados actualmente, se deben considerar otros métodos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Asegúrese de conocer la ubicación y la longitud de todo el tapón de hidrato. • Se deben evaluar los riesgos asociados con el calentamiento eléctrico. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<p>temperatura de la pared de la tubería es esencial para la remediación segura de hidratos. No debe excederse la temperatura de trabajo máxima permisible para la tubería. Una vez que el tapón comienza a derretirse, indicado por el aumento de la presión, la temperatura puede aumentar.</p> <ul style="list-style-type: none"> • El medio de calentamiento debe abarcar todo el tapón de hidrato. • El calentamiento uniforme de la pared de la tubería es imprescindible. • Asegúrese de que el gas liberado tenga un camino libre para escapar. 	<p>mayor que la que corresponde a presiones de disociación mayores que la presión máxima permisible, las presiones locales debidas al gas liberado por la fusión del hidrato pueden superar la presión de estallido de la tubería.</p> <p>Si todo el tapón no se calienta de manera uniforme, es posible que el gas liberado no pueda escapar, creando altas presiones locales, posiblemente excediendo la presión de estallido de la tubería.</p>
--	----------------------------------	---	--	--

Tabla 12: Análisis detallado de la estrategia para pozo

Método	Opciones	Comentarios	Recomendaciones	Posibles riesgos e inquietudes
Presión	Despresurización de un lado (desde cabeza de pozo).	<ul style="list-style-type: none"> • No aumente la presión en el sistema del pozo. Esto probablemente empeorará las cosas, haciendo que el tapón sea más duro y compacto, dejando un tapón más difícil para remediarlo. • Después de la despresurización, la presión en el tapón de hidrato debe ser menor que la presión de formación de hidrato a temperatura ambiente para que esta sea una opción viable. Tenga en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua. Además, tenga en cuenta que la temperatura ambiente variará con la profundidad y el tiempo. • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminuya la presión en la cabeza del pozo lentamente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si no se mantiene un bache de fluido entre el tapón de hidrato y la boca del pozo, la despresurización podría causar que el tapón de hidrato viaje a altas velocidades hacia la cabeza del pozo, creando riesgos de seguridad y riesgo de romper el tubo, riser, o línea de flujo, o daño al equipo.
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Metanol, etanol o glicol • 	<ul style="list-style-type: none"> • Debido a las diferencias de densidad, se prefiere la inyección de glicol (en lugar de metanol o etanol) en los puertos de acceso por encima del tapón de hidrato para aumentar 	<ul style="list-style-type: none"> • Inyectar metanol o etanol por SCSSV. • Inyectar glicol en el árbol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Riesgos de HSE asociados con productos químicos.

	<p>Inyección en la cabeza del pozo</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inyección en un puerto de acceso (como por encima de la válvula de seguridad subsuperficial controlada desde superficie [SCSSV]) 	<p>las posibilidades de que el producto químico llegue al tapón.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Por razones similares, se debe inyectar metanol o etanol en los puntos de acceso debajo del tapón. • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 		
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Coiled tubing • Wireline broach calentada 	<ul style="list-style-type: none"> • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Minimice el diferencial de presión en el tapón durante la remediación. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Use coiled tubing para chorrear salmuera caliente, lodo o productos químicos en el tapón de hidrato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Riesgos de HSE asociados con los productos químicos

<p>Térmico</p>	<p>Circulación de salmuera</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Minimice el diferencial de presión en el tapón durante la disociación. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Inyecte salmuera caliente en el anular para calentar la pared exterior del tapón de hidrato. • Una vez que se logra la comunicación de presión a través del tapón, bombee los productos químicos para disociar aún más el tapón. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si no se mantiene un bache de fluido entre el tapón de hidrato y la cabeza del pozo, la despresurización podría provocar que el tapón de hidrato se desplazara a altas velocidades hacia la cabeza del pozo, creando riesgos de seguridad y riesgo de romper el tubo, riser, o línea de flujo, o daño al equipo.
-----------------------	--------------------------------	--	---	--

Tabla 13: Análisis detallado de la estrategia para el Riser

Método	Opciones	Comentarios	Recomendaciones	Posibles riesgos e inquietudes
Presión	<ul style="list-style-type: none"> • Despresurización por ambos lados • Despresurización por un lado 	<ul style="list-style-type: none"> • No aumente la presión en la línea. Esto probablemente empeorará las cosas, haciendo que el tapón sea más duro y compacto, dejando un tapón más difícil para remediar. • Después de la despresurización, la presión en el tapón de hidrato debe ser menor que la presión de formación de hidrato a temperatura ambiente para que esta sea una opción viable. Tenga en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua. • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminuya la presión en las instalaciones (y / o en la base del elevador) lentamente. Supervise la presión continuamente. 	<p>Si no se mantiene un bache de fluido entre el tapón de hidrato y la cabeza del pozo, la despresurización podría provocar que el tapón de hidrato se desplazara a altas velocidades hacia la cabeza del pozo, creando riesgos de seguridad y riesgo de romper el riser o dañar el equipo.</p>
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Metanol, etanol o 	<ul style="list-style-type: none"> • Debido a las diferencias de densidad, se prefiere inyectar 	<ul style="list-style-type: none"> • Determine la cantidad correcta de producto químico para inyectar en 	<p>Riesgos de HSE asociados con</p>

	<p>glicol</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inyección en las instalaciones • Inyección en un punto de acceso 	<p>glicol (en lugar de metanol o etanol) en los puertos de acceso encima del tapón de hidrato para garantizar que el producto químico llegue al tapón.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Por razones similares, se debe inyectar metanol o etanol en los puntos de acceso debajo del tapón. • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<p>función del agua libre y del agua liberada al derretirse el hidrato.</p>	<p>productos químicos.</p>
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Coiled tubing 	<ul style="list-style-type: none"> • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Use coiled tubing para chorrear salmuera caliente, lodo o productos químicos en el tapón de hidrato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Riesgos de HSE asociados con los productos químicos
Térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Calentamiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Estos métodos se consideran durante el diseño 	<ul style="list-style-type: none"> • Para cualquiera de las opciones, una consideración cuidadosa de la 	<ul style="list-style-type: none"> • Si la temperatura de la pared de la tubería es inicialmente

	<p>eléctrico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Chaqueta de calentamiento 	<p>del proyecto. Si no están implementados actualmente, se deben considerar otros métodos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Asegúrese de conocer la ubicación y la longitud de todo el tapón de hidrato. • Se deben evaluar los riesgos asociados con el calentamiento eléctrico. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<p>temperatura de la pared de la tubería es esencial para una remediación segura del hidrato. No debe excederse la temperatura de trabajo máxima permisible para la tubería. No debe excederse la temperatura de trabajo máxima permisible para la tubería. Una vez que el tapón comienza a derretirse, indicado por el aumento de la presión, la temperatura puede aumentar. El medio de calentamiento debe abarcar el tapón de hidrato.</p> <ul style="list-style-type: none"> • El calentamiento uniforme de la pared de la tubería es imperativo. • Asegúrese de que el gas liberado tenga un camino libre para escapar. 	<p>mayor que la que corresponde a presiones de disociación, las presiones locales debidas al gas liberado por la fusión del hidrato pueden exceder la presión de ruptura del tubo.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Si el tapón entero no se calienta de manera uniforme, es posible que el gas liberado no pueda escapar, creando altas presiones locales, posiblemente excediendo la presión de ruptura del tubo.
--	--	---	--	--

Tabla 14: Análisis detallado de la estrategia de remediación para equipo

Método	Opciones	Comentarios	Recomendaciones	Posibles riesgos e inquietudes
Presión	<ul style="list-style-type: none"> •Despresurización por ambos lados •Despresurización por un lado 	<ul style="list-style-type: none"> • No aumente la presión. Esto probablemente empeorará las cosas, haciendo que el tapón sea más duro y compacto, dejando un tapón más difícil para remediarlo. • Después de la despresurización, la presión en el tapón de hidrato debe ser menor que la presión de formación de hidrato a temperatura ambiente para que esta sea una opción viable. Tenga en cuenta que esta presión depende de la salinidad del agua. • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón esté disociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminuya la presión lentamente para evitar un posible proyectil. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si no se mantiene un bache de fluido entre el tapón de hidrato y las instalaciones, la despresurización podría provocar que el tapón de hidrato se desplazara a altas velocidades, creando riesgos de daño y / o seguridad del equipo.

<p>Químico</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Metanol, etanol o glicol • Inyección en un punto de acceso 	<ul style="list-style-type: none"> • Debido a las diferencias de densidad, se prefiere inyectar glicol (en lugar de metanol o etanol) en los puertos de acceso encima del tapón de hidrato para garantizar que el producto químico llegue al tapón. • Por razones similares, se debe inyectar metanol o etanol en los puntos de acceso debajo del tapón. • Mantenga un cojín de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Determine la cantidad correcta de producto químico para inyectar en función del agua libre y del agua liberada al derretirse el hidrato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Riesgos de HSE asociados con productos químicos.
<p>Mecánico</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Coiled tubing 	<ul style="list-style-type: none"> • Mantenga un bache de fluido aguas abajo del tapón en todo momento. • Después de que el tapón esté dissociado, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Use coiled tubing para chorrear salmuera caliente o productos químicos en el tapón de hidrato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Riesgos de HSE asociados con productos químicos. • Daño al equipo por herramienta mecánica.

<p>Térmico</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Fluidos calientes circulantes sobre el tapón de hidrato • Calentamiento del tapón de hidrato 	<ul style="list-style-type: none"> • Asegúrese de conocer la ubicación y la longitud de todo el tapón de hidrato. • Después de que el tapón se derrita, asegúrese de que se apliquen las cantidades adecuadas de productos químicos para evitar que el tapón se vuelva a formar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Para cualquiera de las opciones, una consideración cuidadosa de la temperatura de la pared de la tubería es esencial para una remediación segura del hidrato. No debe excederse la temperatura de trabajo máxima permisible para la tubería. Una vez que el tapón comienza a derretirse, indicado por el aumento de la presión, la temperatura puede aumentar. El medio de calentamiento debe abarcar todo el tapón de hidrato. • El calentamiento uniforme del hidrato es imprescindible. • Asegúrese de que el gas liberado tenga un camino libre para escapar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si la temperatura de la pared de la tubería es inicialmente mayor que la que corresponde a presiones de disociación, las presiones locales debidas al gas liberado por la fusión del hidrato pueden exceder la presión de ruptura del tubo. • Si no se calienta uniformemente todo el tapón, es posible que el gas liberado no pueda escapar, creando altas presiones locales, posiblemente excediendo la presión de ruptura.
-----------------------	---	--	---	--

4.4. CONTROL DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

Es importante tener en cuenta que los incidentes debido a hidratos suelen ocurrir durante operaciones transitorias y anormales, tales como:

1. Inicio de operaciones de producción.
2. Al reiniciar después de un cierre operacional de emergencia
3. Cuando el agua desinhibida está presente debido a la falla del deshidratador o la falla de la inyección del inhibidor.
4. Cuando se produce enfriamiento por expansión del flujo a través de una restricción.

La formación del tapón de hidrato no ocurre durante la operación normal de la línea de flujo debido al diseño del sistema para garantizar el flujo.

El control de hidratos durante el arranque, apagado y las operaciones de producción en estado estacionario se mantiene proporcionando orientación adecuada de las operaciones con los siguientes cuatro componentes:

1. Diseño del sistema de alarma.
2. Documentación clara de los riesgos por hidratos, métodos de control, métodos de monitoreo y contingencias.
3. Procedimientos operativos correctos.
4. Personal de operaciones capacitado

4.4.1. Diseño de un sistema de aguas profundas. Los sistemas de producción de petróleo submarino de aguas profundas se diseñan típicamente como un circuito (bucle), con manejo de calor activo o pasivo para el control de hidratos.

Un sistema en bucle permite:

- Desplazamiento de fluidos propensos a formar hidratos después de un cierre.
- Pigging para manejo de arena y corrosión.
- Pigging inteligente para la gestión de la integridad

Los sistemas de aceite usan inhibidores para el arranque, y generalmente se ejecutan sin una inyección continua de inhibidor después de que el sistema está lo suficientemente caliente. El gran corte de agua de los pozos de petróleo en la mitad de la vida hasta la madurez impide el uso de la inyección continua de inhibidor.

Los sistemas de gas en aguas profundas tienden a ser tubos desnudos. Los sistemas de gas no tienen el contenido de calor inicial de los aceites por unidad de volumen, producen menos agua y se enfrían debido a la expansión a medida que disminuye la presión en la línea de flujo. Por estas razones, los sistemas de gas tienden a usar inhibidores en lugar de calor para manejar los hidratos. El control de líquidos mediante la administración periódica de raspado e integridad normalmente requiere diseños de línea dual para el gas.

El personal offshore altamente capacitado opera campos de petróleo y gas. Los operadores generalmente no tienen títulos de ingeniería; sin embargo, tienen muchos años de capacitación técnica y muchos años de experiencia dentro de la industria. En muchos casos, esos años de experiencia operativa son la mejor guía para las realidades físicas.

Los operadores e ingenieros conjuntamente escriben los procedimientos de operación para una instalación una vez que el diseño y los dibujos están maduros. Los procedimientos incluyen inicio, apagado, estado estable y condiciones imprevistas. Los planes de mitigación se identifican para la detección y eliminación de los bloqueos por hidratos.

Los simuladores integrados de entrenamiento de campo se usan rutinariamente en la actualidad. Los simuladores son "modelos de campo completo" que incluyen condiciones de contorno del yacimiento, pozos, árboles, manifolds, líneas de flujo, risers y los equipos de procesamiento en la plataforma, incluidas las bombas de exportación y los compresores. Los modelos submarinos y superiores incluyen los controladores de proceso, los sensores y la lógica de proceso y apagado de emergencia (PSD y ESD). Dichos modelos de campo completo proporcionan una simulación realista de las operaciones con fines de capacitación.

La misma tecnología de un simulador de entrenamiento se puede utilizar para construir un simulador en línea en tiempo real para monitorear y pronosticar eventos en tiempo real. Los simuladores en tiempo real son una nueva y poderosa herramienta para llevar la ingeniería de control de flujo y las mejores prácticas al campo.

Desde una perspectiva de diseño y operaciones, es vital para el ingeniero de aseguramiento de flujo considerar los siguientes temas:

4.4.1.1. Situaciones y lugares probables en que se formen los hidratos en el sistema de producción.

Comprender la termodinámica de los hidratos es extremadamente importante para determinar dónde se formarán los hidratos en el sistema de producción. Tres componentes, además de los hidrocarburos, son esenciales para formar hidratos en los sistemas de producción de hidrocarburos: (1) temperatura baja, (2) alta presión y (3) agua. Dado que todos los sistemas de producción en aguas profundas son propicios para la formación de hidratos, es importante entender (a través de la simulación) las posibles presiones, temperaturas y cortes de agua del sistema sobre la vida del campo. Algunas reglas comunes para tener en cuenta son:

- Si no hay agua, no se formarán hidratos.
- En sistemas de gas:

Cuándo: Es más probable que se formen hidratos durante los escenarios operativos normales y de arranque.

Dónde: Lo más probable es que forme hidratos en el sistema submarino en áreas donde se acumula agua y / o áreas donde cambia la dirección del flujo.

Lo más probable es que forme hidratos en el pozo a través del estrangulador(choke).

- En sistemas de petróleo:

Cuándo: Es más probable que se formen hidratos durante los escenarios operativos de arranque.

Dónde: Lo más probable es que se formen hidratos en el sistema submarino en áreas donde el gas y / o el agua se han separado de la solución durante los escenarios operativos de arranque.

- En sistemas submarinos: lo más probable es que se formen hidratos cerca de jumpers y / o risers.
- Pozos con árboles secos: lo más probable es que formen hidratos en el riser.

Las herramientas típicas que se utilizan para comprender la pregunta planteada son un paquete termodinámico multifásico y un paquete termohidráulico transitorio de múltiples fases. Las piezas clave de información para recopilar son curvas y presiones de formación de hidratos, temperaturas y ubicación de gas, petróleo y agua en todos los aspectos de la producción.

4.4.1.2. Elementos que puedo controlar para evitar la formación de hidratos. De una forma u otra, se pueden controlar los tres requisitos para la formación de hidratos. La temperatura es típicamente una función del índice de flujo, pero para los sistemas de gas en particular, también es una función fuerte de donde ocurren caídas de presión en el sistema. La presión a veces se puede controlar ahogándose en la boca del pozo, reduciendo la presión en el sistema submarino. Tanto la gestión de la temperatura como la presión variarán con la vida útil del campo.

Controlar el agua no es tan simple como la temperatura y la presión. La tasa de agua y la ubicación en la tubería variarán dramáticamente con la vida útil del campo. En comparación con las predicciones de diseño de temperatura y presión sobre la vida de campo, las predicciones de las tasas de agua producidas y el corte de agua durante la vida útil del campo son relativamente poco confiables. Por lo tanto, para las operaciones de producción, el método más común para controlar el agua para la mitigación de hidratos es a través de inyección química. Para los sistemas dominados por gas, la prevención se hace usando inhibidores termodinámicos como metanol y glicol. Para los sistemas dominados por aceite,

una combinación de prevención de hidratos y prevención de tapones de hidrato se está convirtiendo en el método de elección. Los inhibidores termodinámicos se usan para evitar hidratos a través de restricciones (por ejemplo, chokes) durante las operaciones transitorias. Para tuberías relativamente cortas, se usan inhibidores cinéticos o antiaglomerantes durante las operaciones transitorias, mientras que, para tuberías largas, se usan continuamente. La distinción entre corto y largo en este caso, está directamente relacionada con la temperatura del fluido de producción en la tubería.

4.4.1.3. Puntos de monitoreo en el sistema que darán indicación de hidratos. Como se discutió previamente, los tres componentes clave de los hidratos que obstruyen un sistema de producción son baja temperatura, alta presión y agua. Por lo tanto, es esencial para proporcionar la capacidad de monitorear los parámetros del sistema: transmisores de temperatura, transmisores de presión, inyección de productos químicos y monitoreo del agua (separadores trifásicos con medidores de corte de agua). No es factible proporcionar capacidad de monitoreo en todo el sistema de producción. Para los sistemas de aguas profundas, es típico proporcionar capacidad de monitoreo de presión (P) de pozo y de árboles y temperatura (T) en pozos. Para los sistemas submarinos, la monitorización típica de P y T se proporciona en las ubicaciones de mezclado (manifolds) y en la parte superior de los risers. Se pueden calcular las presiones y temperaturas entre ubicaciones de monitoreo.

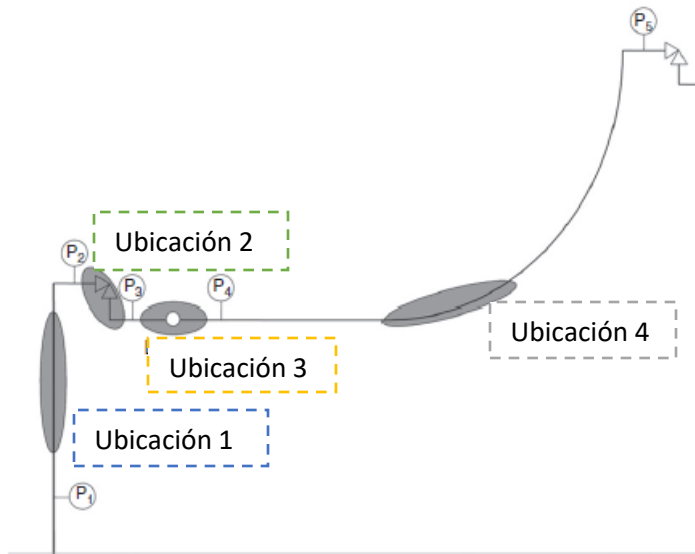
De una manera diferente que la presión y la temperatura, el agua generalmente se monitorea en el sistema de procesos usando una separación trifásica acoplada con medidores. La velocidad del agua de un pozo en particular se conoce típicamente solo cuando el pozo está en prueba. Entre pruebas de pozo, se deduce la tasa de agua del pozo.

Es necesario conocer la temperatura, la presión y la velocidad del agua del sistema para saber si (1) el sistema de producción está en riesgo de taponamiento de hidratos y (2) el sistema muestra signos de obstrucción de hidratos.

4.4.1.4. Riesgo de taponamiento por hidratos. Desde un punto de vista conservador, el riesgo de taponamiento por hidratos es esencialmente el mismo a las condiciones de presión y temperatura que conducen a la formación de hidratos. Estar dentro de la región de formación de hidratos no garantiza el taponamiento de hidratos. Sin embargo, debido a los impactos de producción y seguridad de un tapón de hidrato, cuando es posible, el enfoque estándar en el diseño del sistema de producción en aguas profundas es evitar la formación de hidratos por completo, evitando la presión y temperatura que generen las condiciones de formación de hidratos.

4.4.1.5. Señales de taponamiento por hidratos. Si un sistema de producción entra en la región de formación de hidratos, la monitorización de la presión y la temperatura permite que las operaciones actúen si se dan las indicaciones de un tapón de hidrato. Dependiendo del número y la ubicación de los puntos de monitoreo, también se pueden determinar las indicaciones de dónde se está formando el tapón de hidrato. En general, si un transmisor de presión dado disminuye inesperadamente, es una indicación de que un tapón de hidrato se puede formar aguas arriba de él. Si la presión aumenta inesperadamente, es una indicación de que un tapón de hidrato se puede formar aguas abajo. La figura 33 muestra los signos comunes de la formación de un tapón de hidrato.

FIGURA 33: Sistema submarino y puntos potenciales donde se puede presentar bloqueo por hidratos.



Fuente: Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.(D. Sloan 2011)

Las áreas de monitoreo de presión que se muestran en la tabla 15 son generalmente las mínimas que incorpora un desarrollo submarino. Si alguna vez se formara un tapón de hidrato en el sistema, la precisión de la ubicación del tapón y, por lo tanto, el método y las posibles implicaciones de seguridad de la remediación, se limita a la cantidad de ubicaciones de monitoreo en el sistema.

Tabla 15: Respuesta de la presión por bloqueo de hidratos.

	Ubicación 1	Ubicación 2	Ubicación 3	Ubicación 4
DHP(P1)	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta
P2	Disminuye	Aumenta	Aumenta	Aumenta
P3	Disminuye	Disminuye	Aumenta	Aumenta
SSP(P4)	Disminuye	Disminuye	Disminuye	Aumenta
TRP(P5)	Disminuye	Disminuye	Disminuye	Disminuye

DHP, presión de fondo de pozo; P2, presión del árbol aguas arriba del estrangulador del pozo; P3, presión del árbol aguas abajo del estrangulador del pozo; SSP, la presión submarina (por lo general en el colector); TRP, la parte superior de la presión vertical (aguas arriba del estrangulador de la parte superior). Un método secundario para determinar la formación de hidrato en el sistema de producción es controlar el aumento inesperado de la temperatura del fluido. La temperatura ambiente aumenta debido a la naturaleza exotérmica de la formación de hidratos. La presión es el método más confiable para monitorear.

4.4.1.6. Remediación de tapones de hidratos en sistemas de producción.

No repasaremos los muchos enfoques de remediación discutidos en el capítulo. En cambio, discutiremos desde la perspectiva de las operaciones, cómo remediar un bloqueo por hidratos que se cree que se está formando. Usando la notación para la ubicación del hidrato que se muestra en la figura 33, discutiremos los esquemas comunes para mitigar un bloqueo completo una vez que se ha identificado que se están formando hidratos. Hay cuatro operaciones consideradas: (1) inyectar químicos, (2) detener el flujo, (3) reducir el flujo y (4) aumentar el flujo. Cada uno de estos se discuten a continuación:

4.4.1.6.1. Inyectar producto químico. La inyección de un inhibidor termodinámico es casi siempre la mejor opción cuando hay signos de formación de un bloqueo por hidratos. Antes de inyectar inhibidor, es esencial que la ubicación del bloqueo se haya determinado a través de la respuesta de presión de la tabla 15 y los métodos estudiados, de modo que la sustancia química se pueda inyectar más cerca del bloqueo. Además, el inhibidor debe aplicarse de manera que proteja el agua en la corriente de flujo.

Inyectar más productos químicos de los necesarios brinda la posibilidad de que los hidratos que ya están en el sistema se derritan.

4.4.1.6.2. Detener el flujo. Una de las respuestas más naturales que tiene un operador cuando se enfrenta al conocimiento de que se está formando un tapón de hidrato en el sistema de producción es detener el flujo. En algunos casos, detener el flujo puede ser la acción correcta. Si se detiene el flujo, se debe realizar una purga inmediata del sistema a una presión por debajo de la presión del hidrato. Tenga en cuenta que la purga de un sistema con predominio del gas reducirá, en la mayoría de los casos, la temperatura en el sistema submarino, haciendo que el sistema sea más propicio para la formación de hidratos.

4.4.1.6.3. Reducir flujo. La reducción del flujo por sí sola no suele hacer nada para eliminar el bloqueo de hidratos. De hecho, la temperatura en el sistema generalmente también se reducirá, empujando el sistema más hacia la región de formación de hidrato. Sin embargo, la reducción del flujo como complemento a la inyección química a veces puede ser muy efectiva para enviar una fase de agua sobreprotegida a la restricción.

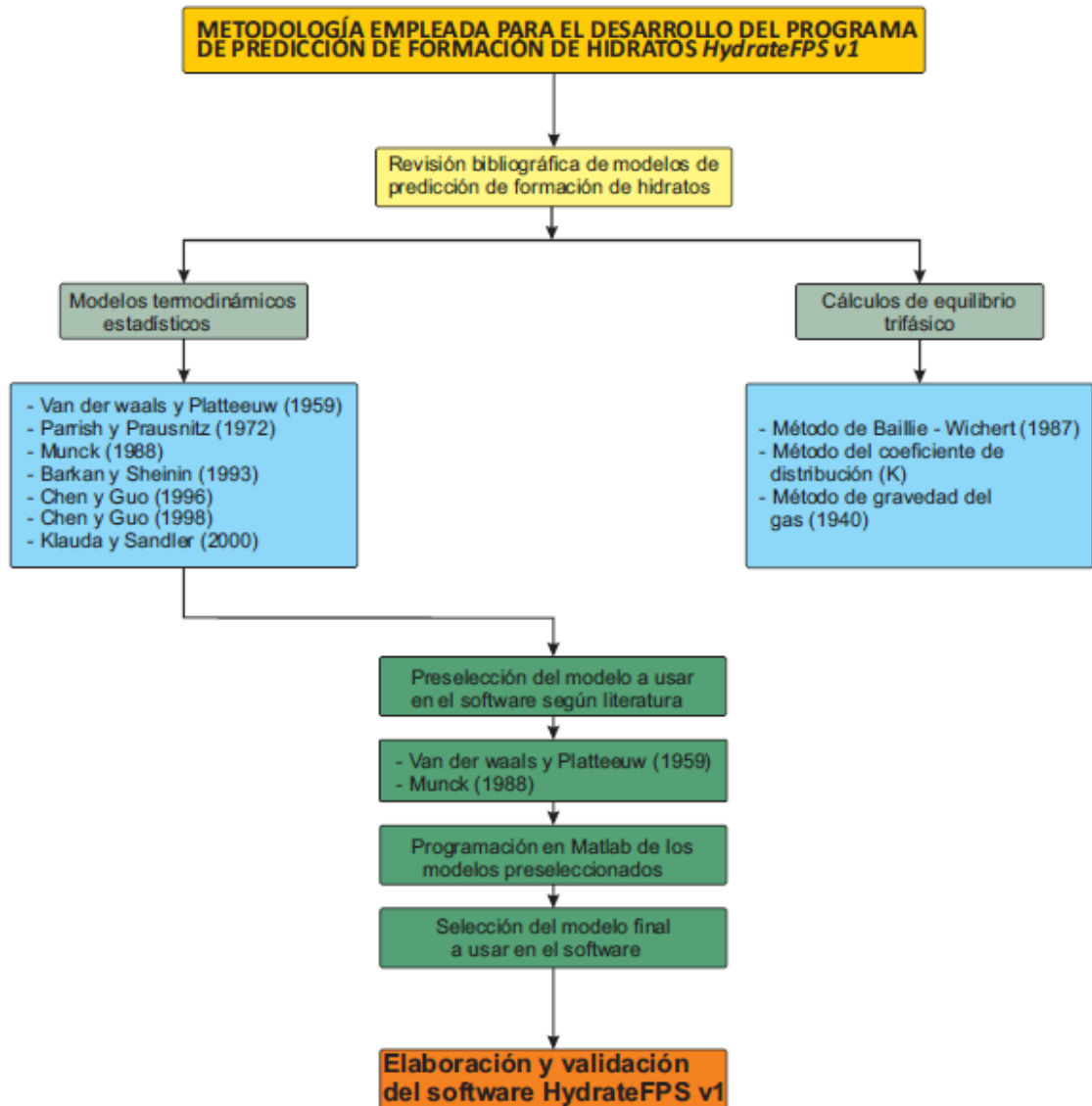
4.4.1.6.4. Incremento de flujo. Dependiendo de las circunstancias, aumentar el flujo o "empujar" podría ser un curso de acción apropiado. Aumentar el flujo (aumentando así la temperatura), en algunos casos, fundirá los hidratos que se están formando en el sistema. Tenga en cuenta que este no es un método recomendado para sistemas dominados por gas.

Comprender los temas anteriores, para ingenieros y operadores, conducirá a operaciones más seguras, más confiables y más eficientes. Como es poco probable que los operadores del sistema de producción participen activamente en la ingeniería inicial de un sistema de producción en aguas profundas, es importante que se les informe a través de procedimientos operativos o directrices. La clave es incluir toda la información que se ha recopilado para prevenir, controlar y mitigar los hidratos en los pozos y el sistema submarino.

5. METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL DESARROLLO DEL PROGRAMA DE PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS *HydrateFPS v1*

La figura 34 representa el diagrama metodológico que se llevó a cabo en el desarrollo del programa de predicción de formación de hidratos *HydrateFPS v1*:

FIGURA 34: Diagrama metodológico



Este trabajo de grado se llevó a cabo en 5 etapas fundamentales que se detallan a continuación:

5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Lo primero que se realizó durante la elaboración de este proyecto de grado fue investigar acerca de los hidratos formados en sistemas de petróleo y gas. Dentro de esta investigación se buscaron temas respecto a la definición de un hidrato, características fisicoquímicas, explicaciones del fenómeno de formación, maneras de predecir su formación, lugares en sistemas de producción offshore donde potencialmente se pueden formar y, por último, maneras de controlar, inhibir y remediar hidratos.

Posteriormente, se revisó el panorama en cuanto a pozos exploratorios y campos en producción en Colombia en el área offshore. De esta revisión, se seleccionó un campo en producción para ser analizado por el software HydrateFPS v1 para evaluar su curva de formación de hidratos y ver qué tan probable es que se estén formando hidratos en su sistema de producción y si se llegaran a formar plantear soluciones con el inhibidor químico EG, DEG o TEG. Esto, gracias a que se programó en MATLAB el software mencionado, el cual permite conocer en qué puntos del sistema potencialmente se pueden formar hidratos y plantear una solución de inhibición con MEG, DEG o TEG.

5.2. SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

Realizada la revisión bibliográfica en el tema de predicción de formación de hidratos, los modelos termodinámicos más destacados fueron: Van der Waals – Platteeuw (1959), Parrish & Prausnitz (1972), Munck et al. (1988), Barkan & Sheinin (1993), Chen & Guo (1996, 1998) y Kluda & Sandler (2000).

Con base al estudio presentado por Guevara, L., & Bouza, A. (2013), en el cual, con los modelos mencionados anteriormente, presentan para una mezcla de gases una curva de formación de hidratos por cada modelo y luego comparan cuánto se aleja cada uno de ellos de los datos experimentales en los cuales realmente se forman los hidratos, se seleccionaron dos modelos: el de Van der Waals - Platteeuw y Münck, que obtuvieron el menor porcentaje de error en la predicción según dicho estudio.

Luego de la selección de los modelos, se procedió a programarlos en MATLAB. La validación del software se realizó con una data experimental que indicaba a qué presiones y temperaturas se formaban hidratos para un gas agrio, obteniendo resultados similares a los planteados para mezclas de gases en el estudio de Guevara, L., & Bouza, A. (2013).

El modelo termodinámico seleccionado finalmente para generar la interfaz del programa HydrateFPS v1 fue el de Münck, ya que demostró ser el que menos errores en la predicción arroja cuando se trata de mezclas de gases, sean dulces o agrios, los datos que permitieron hacer esta selección se presentan en el siguiente capítulo.

5.3. OBTENCIÓN DE LOS DATOS DEL CAMPO EN ESTUDIO

El campo seleccionado para estudio es el campo Chuchupa, ubicado en el mar Caribe Colombiano, exactamente, se ubica en el municipio de Manauré en el departamento de La Guajira. Este campo produce en su mayoría gas metano, por lo que es considerado un gas seco, adicionalmente, el yacimiento productor tiene la característica de ser un yacimiento volumétrico. El campo se encuentra ubicado a 25 km del NE de Riohacha, con una lámina de agua aproximada de 1500 metros, su profundidad promedio es 5400 pies y posee un espesor neto de 140 pies. Fue descubierto en Junio de 1973, comenzó su producción de gas

en agosto de 1979, su formación productora es Uitpa y es operado por Chevron junto con Ecopetrol.

La cromatografía del gas producido y con la cual se trabajará en este proyecto fue obtenida de un trabajo de maestría titulado “Comparación del desempeño de varias calidades de gas natural y evaluación de viabilidad para el uso de biogás como combustible para vehículos que operan con GNCV” elaborado por Rolando Barreto, Ower (2017) y presentado a la Universidad Nacional de Colombia sede en Bogotá.¹³

La cromatografía extraída del estudio mencionado anteriormente para el campo Chuchupa es presentada en la tabla 16:

Tabla 16: Cromatografía del campo Chuchupa

COMPONENTE	COMPOSICIÓN % MOLAR
CH ₄	98.104
C ₂ H ₆	0.2472
C ₃ H ₈	0.0568
i-C ₄ H ₁₀	0.0175
n-C ₄ H ₁₀	0.0069
i-C ₅ H ₁₂	0.0066
n-C ₅ H ₁₂	0.0014
n-C ₆ H ₁₄	0.0124
CO ₂	0.1113
H ₂ S	0
N ₂	1.4359
AGUA	0

¹³ Ower Rolando Barreto. (2017). Comparación del desempeño de varias calidades del gas natural y evaluación de viabilidad para el uso de biogás como combustible para vehículos que operan con GNCV. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

5.4. MÉTODOS DE REMEDIACIÓN, PREVENCIÓN Y CONTROL

Debido a que la tecnología y procedimientos en control, prevención y remediación de hidratos son diferentes en sistemas offshore, se realizó consulta bibliográfica en libros, revistas y artículos especializados en aseguramiento del flujo en el sector offshore para abordar los temas y exponer las principales características de estos.

5.5. PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS APLICANDO EL SOFTWARE DESARROLLADO (*HydrateFPS V1*)

Una vez seleccionado el campo de estudio y conociendo su cromatografía, se procede a ingresar la cromatografía en el programa y el rango de presión al cual se quiere predecir, después se genera la curva de hidratos para evaluar la posibilidad de formación de hidratos en el sistema de producción para aplicar la respectiva inhibición con los inhibidores habilitados en el programa.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se planteó en la sección 5.2 del capítulo 5, en este capítulo se validarán los dos modelos termodinámicos programados en Matlab utilizando data experimental encontrada en la literatura.

6.1. SELECCIÓN DEL MODELO FINAL

Con el fin de seleccionar el modelo que se trabajará en la interfaz, el primer paso es programar los modelos termodinámicos preseleccionados en Matlab, luego, haciendo uso de datos experimentales corroborar que el algoritmo de cálculo utilizado para cada modelo fue el correcto y, por último, seleccionar el modelo que menos error de predicción arroje.

La composición y presión experimental utilizada para realizar la simulación se muestran en las tablas 17 y 18 respectivamente:

Tabla 17: Composición Experimental

COMPONENTE	COMPOSICIÓN % MOLAR
CH ₄	93.2
C ₂ H ₆	4.25
C ₃ H ₈	1.61
i-C ₄ H ₁₀	0
n-C ₄ H ₁₀	0
i-C ₅ H ₁₂	0
n-C ₅ H ₁₂	0
n-C ₆ H ₁₄	0
CO ₂	0.51
H ₂ S	0
N ₂	0.43
AGUA	0

Tabla 18: Presión Experimental

PRESIÓN EXPERIMENTAL (PSI)
232.06
491.97
1010.04
1523.04
2049.39
279.05
384.06
699.08
1180.03
1375.11
1998.62
2939.05
2488.85
3988.54
3334.44

Se supuso una temperatura de 120 °F como punto de partida.

Luego de haber programado el algoritmo de cada modelo para predecir la curva de formación de hidratos, el resultado obtenido al finalizar cada simulación con los errores respecto a la data experimental se presenta en las tablas 19 y 20:

Tabla 19: Datos obtenidos por el método de Van der Waals

TEMPERATURA CALCULADA (°F)	TEMPERATURA EXPERIMENTAL (°F)	ERROR (%)
37.78	40.19	6.37
47.95	51.35	7.09
57.68	60.89	5.56
63.24	66.11	4.55
67.26	68.27	1.50
40.28	42.71	6.03
44.60	47.47	6.66
52.70	56.39	6.99
59.79	62.87	5.15
61.86	64.49	4.25
66.92	68.27	2.01

72.14	71.33	1.11
69.89	70.07	0.26
76.27	74.39	2.46
73.85	72.41	1.94

Tabla 20: Datos obtenidos por el método de Munck

TEMPERATURA CALCULADA (°F)	TEMPERATURA EXPERIMENTAL (°F)	ERROR (%)
43.73	40.19	8.11
52.07	51.35	1.40
60.07	60.89	1.37
64.63	66.11	2.30
67.92	68.27	0.51
45.78	42.71	6.71
49.33	47.47	3.57
55.98	56.39	0.73
61.79	62.87	1.74
63.49	64.49	1.57
67.64	68.27	0.93
71.92	71.33	0.83
70.08	70.07	0.01
75.31	74.39	1.23
73.32	72.41	1.25

Con base en los resultados obtenidos del software, se calculan los errores de la data predicha con respecto a la experimental (figuras 35 y 36), el error promedio de los datos calculados por el método de Van der Waals fue mayor (4.13%) que el calculado para Munck (2.15%). Así, se puede confirmar los resultados que se esperados y posteriormente validar que para mezclas de gases el modelo que mejor se comporta es el de Munck. De igual manera, se corroboraron los resultados obtenidos del análisis que se le hizo a una mezcla de gases en el artículo de Guevara, L., & Bouza, A. (2013).

FIGURA 35: Curva de formación de hidratos obtenida por el modelo de Van der Waals

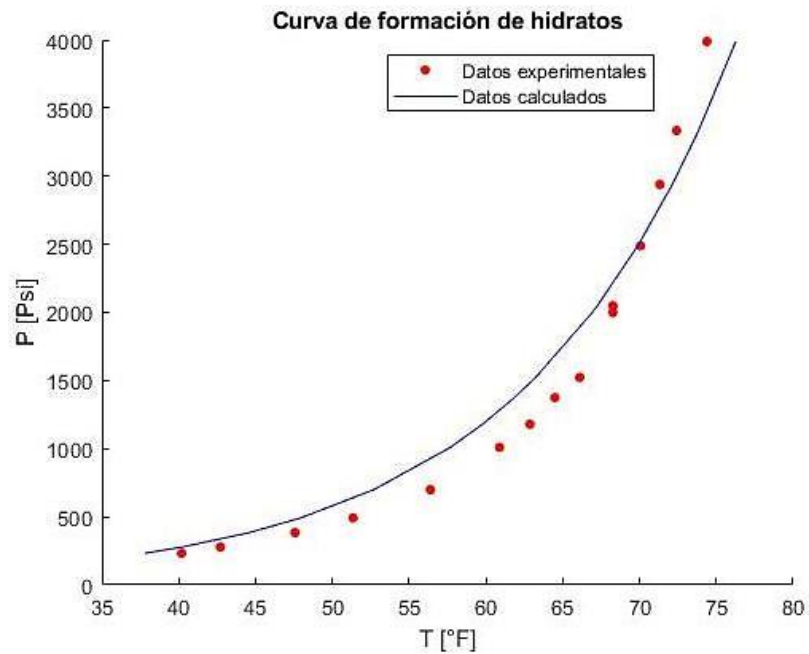
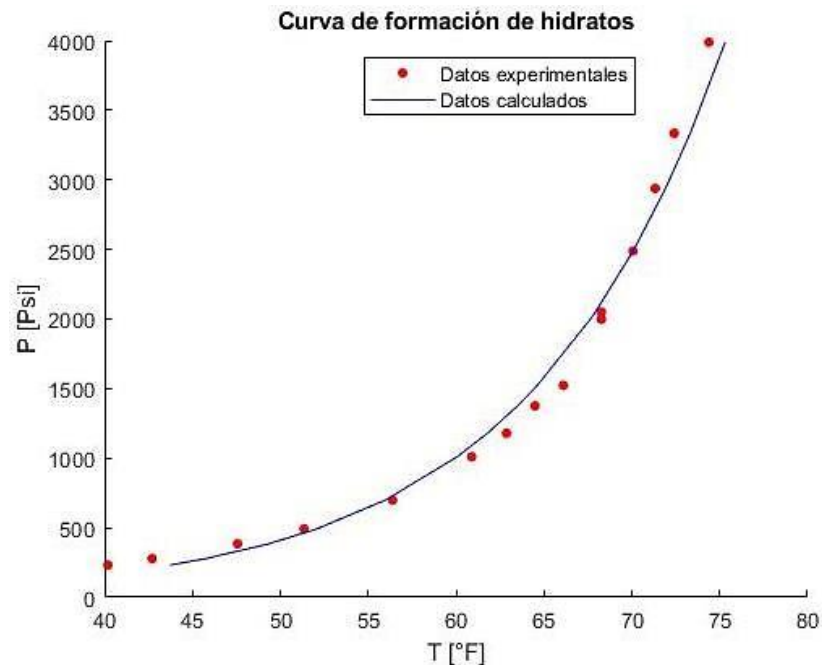


FIGURA 36: Curva de formación de hidratos obtenida por el modelo de Munck

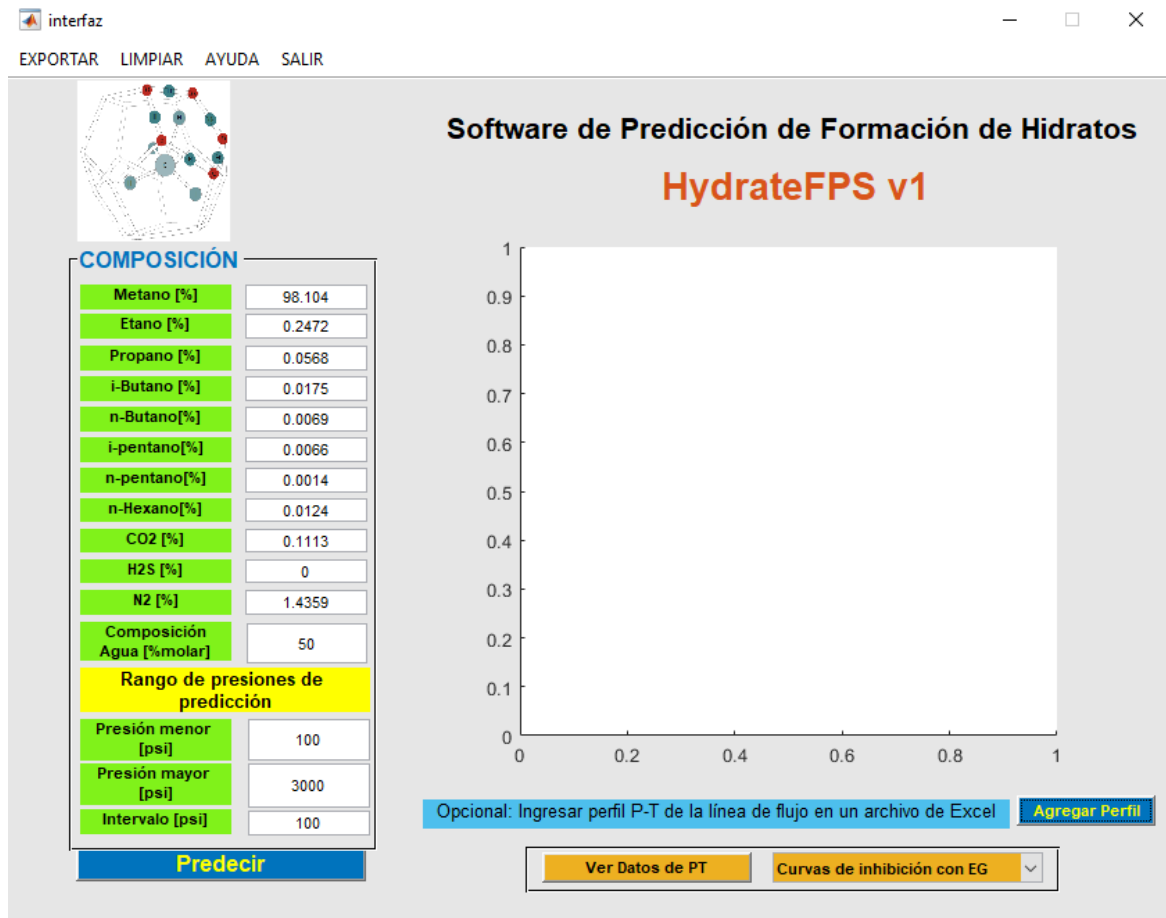


Por lo expuesto anteriormente, el modelo de Munck es el seleccionado para trabajar en la interfaz.

6.2. CASO DE ESTUDIO

El principal resultado de este trabajo se centra en la predicción de las condiciones de formación de hidratos para el campo seleccionado (Campo Chuchupa). A continuación, se muestra la interfaz del programa **HydrateFPS V1** (figura 37):

FIGURA 37: Interfaz HydrateFPS V1



Este software consta de dos partes principales, al lado izquierdo de la ventana se pueden encontrar los datos de entrada, conformados básicamente de los compuestos que hacen parte de la cromatografía general del gas del campo en estudio y en la parte inferior izquierda de la ventana, es posible asignar el rango

de presiones en el cual se realizará la simulación. Al lado derecho se encuentra un recuadro que permite visualizar los datos de salida representados en una gráfica de presión contra temperatura, este gráfico es arrojado al presionar el botón predecir una vez se han ingresado todos los datos requeridos como entrada, además, le es posible al usuario ingresar el perfil de presión y temperatura de su línea de flujo con el fin de observar cuáles son los sitios potenciales donde podrían formarse hidratos. También, cuenta con un botón y un menú desplegable en la parte inferior derecha de la ventana: el primero, permite visualizar la data numérica de la gráfica y el menú desplegable, agrega a la gráfica las curvas que resultan al inhibir con MEG, DEG o TEG con concentraciones que van del 5% al 40% en peso con un incremento de 5%.

6.3. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CASO DE ESTUDIO

Haciendo uso de *HydrateFPS v1* y la composición del campo Chuchupa (tabla 23), la predicción de las condiciones de formación de hidratos para el campo se detalla en la tabla 23:

Tabla 21: Condiciones de formación de hidratos del campo en estudio.

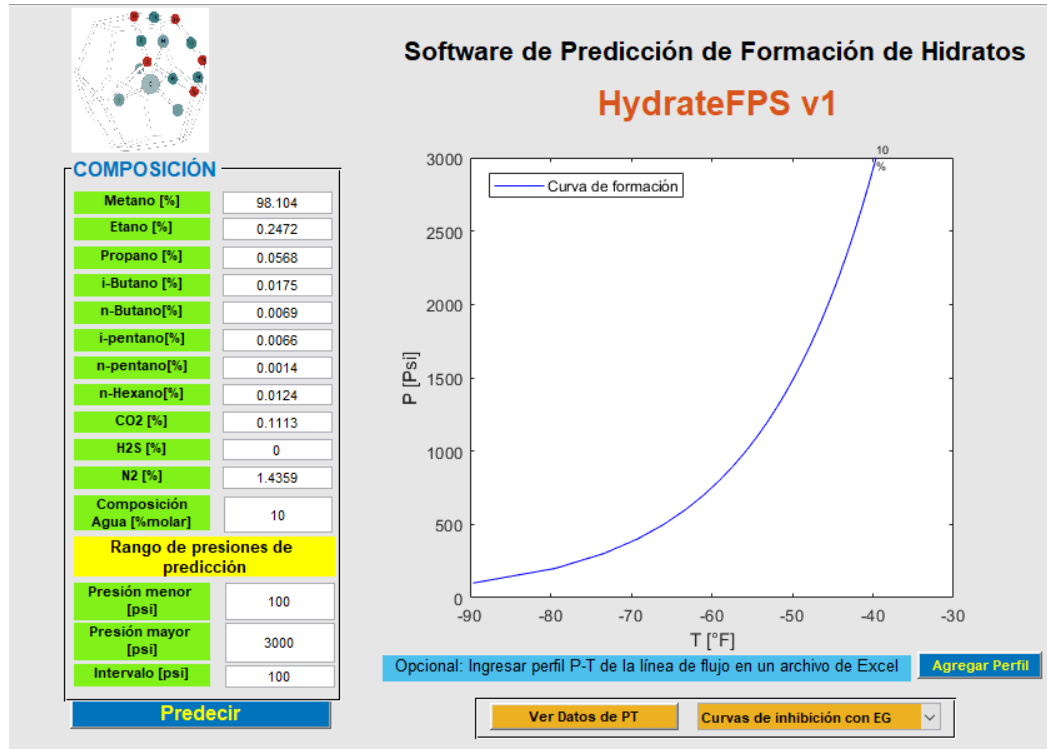
PRESIÓN (PSI)	TEMPERATURA (°F)
100	-100.21
200	-90.06
300	-84.12
400	-79.90
500	-76.63
600	-73.96
700	-71.70
800	-69.74
900	-68.02
1000	-66.47
1100	-65.08
1200	-63.80
1300	-62.63
1400	-61.54
1500	-60.53
1600	-59.59
1700	-58.70

1800	-57.86
1900	-57.07
2000	-56.32
2100	-55.60
2200	-54.92
2300	-54.27
2400	-53.65
2500	-53.05
2600	-52.47
2700	-51.92
2800	-51.39
2900	-50.87
3000	-50.38

Observando la data obtenida, y las temperaturas, se puede señalar que los hidratos probablemente no serán una amenaza para la producción de este campo gracias a la poca cantidad de agua presente en el mismo debido a sus características.

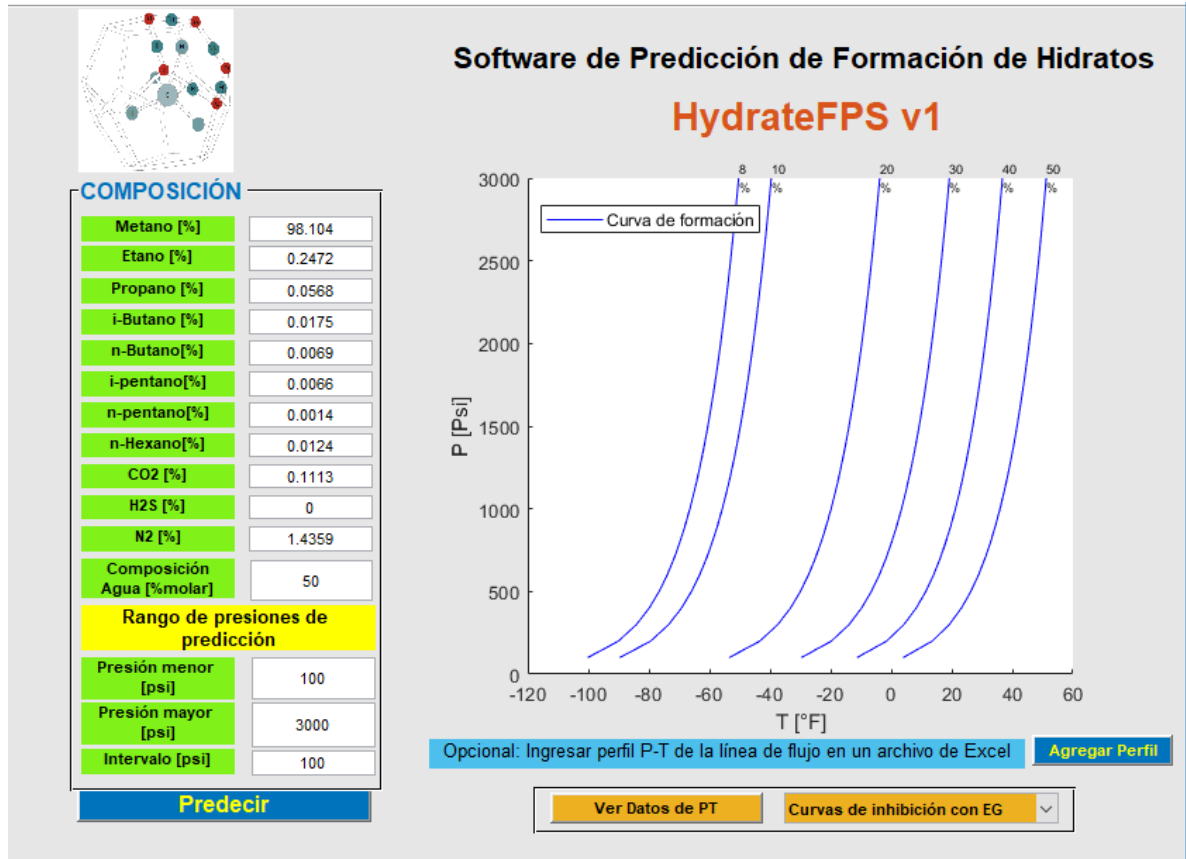
La curva de formación de hidratos para el campo Chuchupa arrojada por el software Hydrates FPS V1 es presentada en la figura 38:

FIGURA 38: Curva de formación de hidratos para el caso de estudio



Una vez se realiza la predicción a la concentración de agua del caso en estudio (8%), se plantearon diferentes curvas de formación de hidratos para concentraciones de agua del 10, 20, 30, 40 y 50%, como se muestra en la figura 39:

FIGURA 39: Curvas de formación de hidratos a diferentes concentraciones de agua.



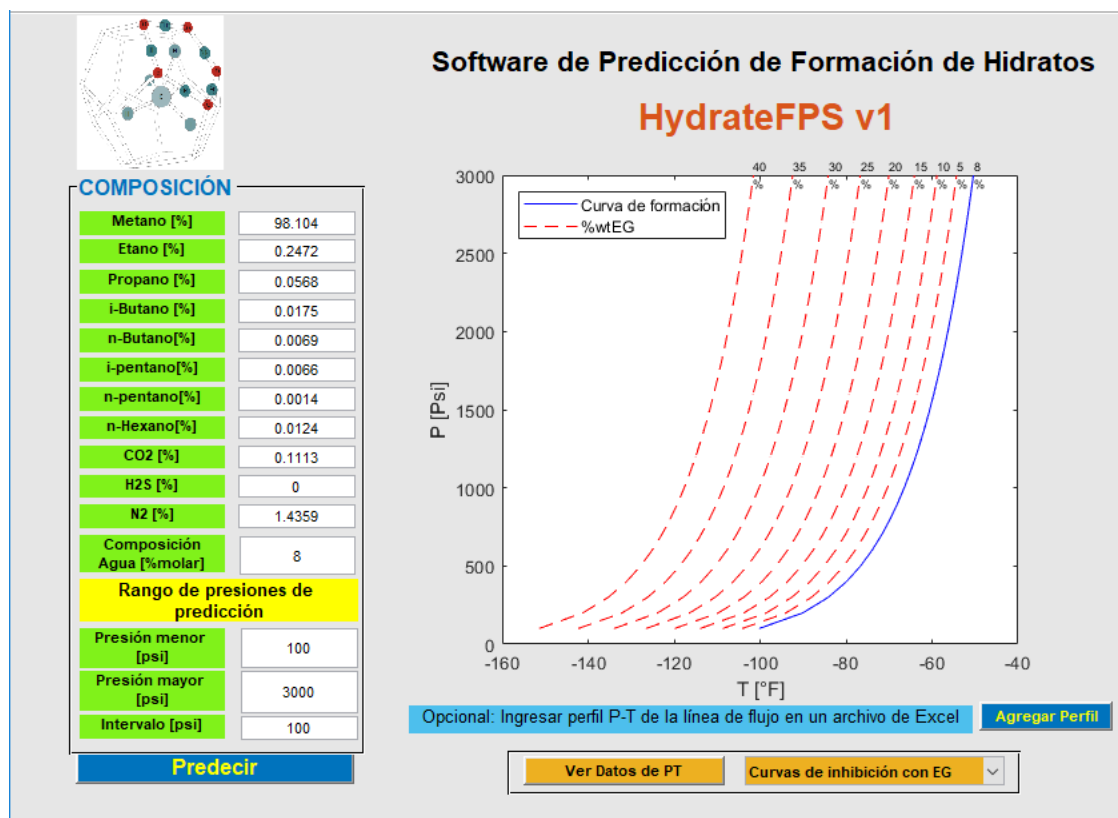
De acuerdo a las curvas de formación de hidratos mostradas en la figura 39, sí el campo en estudio presentara una concentración de agua del 50% o más, empezarían a formarse hidratos en el sistema debido a que se espera que los hidratos se formen a temperaturas mayores a 32 °F en este campo.

6.4. INHIBICIÓN DE HIDRATOS CON MEG

Con base en la curva de formación de hidratos para el caso en estudio expuesta en la figura 38 para una concentración de agua del 10%, se estableció que en este

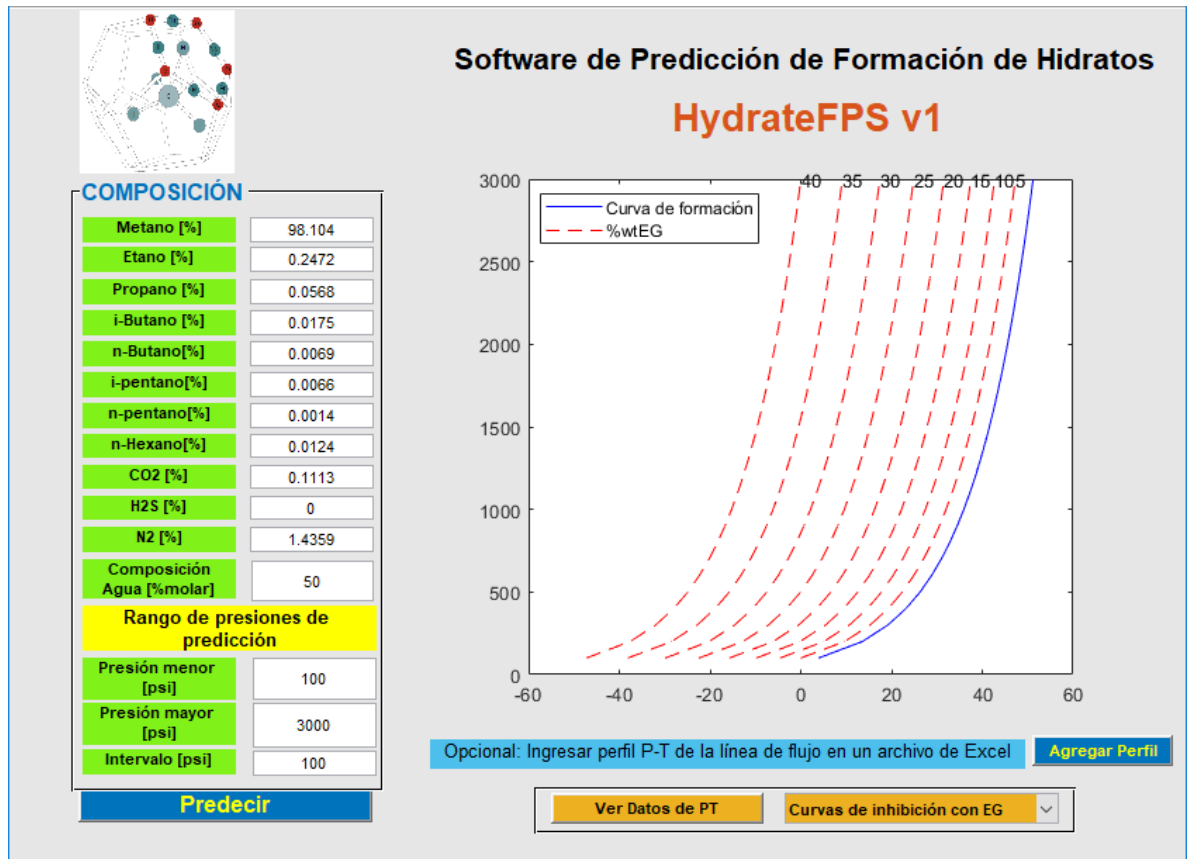
campo no se formarían hidratos, sin embargo, para comprobar el funcionamiento del complemento de inhibición del programa **HydrateFPS v1** se corrió la inhibición a distintas concentraciones de MEG y se validó su funcionamiento, ya que mueve la curva de formación hacia la izquierda como se evidencia en la figura 40 y causa que se requieran menores temperaturas para que se puedan formar los hidratos y así poder trabajar con las condiciones que impone el lecho marino.

FIGURA 40: Curvas de inhibición para el campo en estudio.



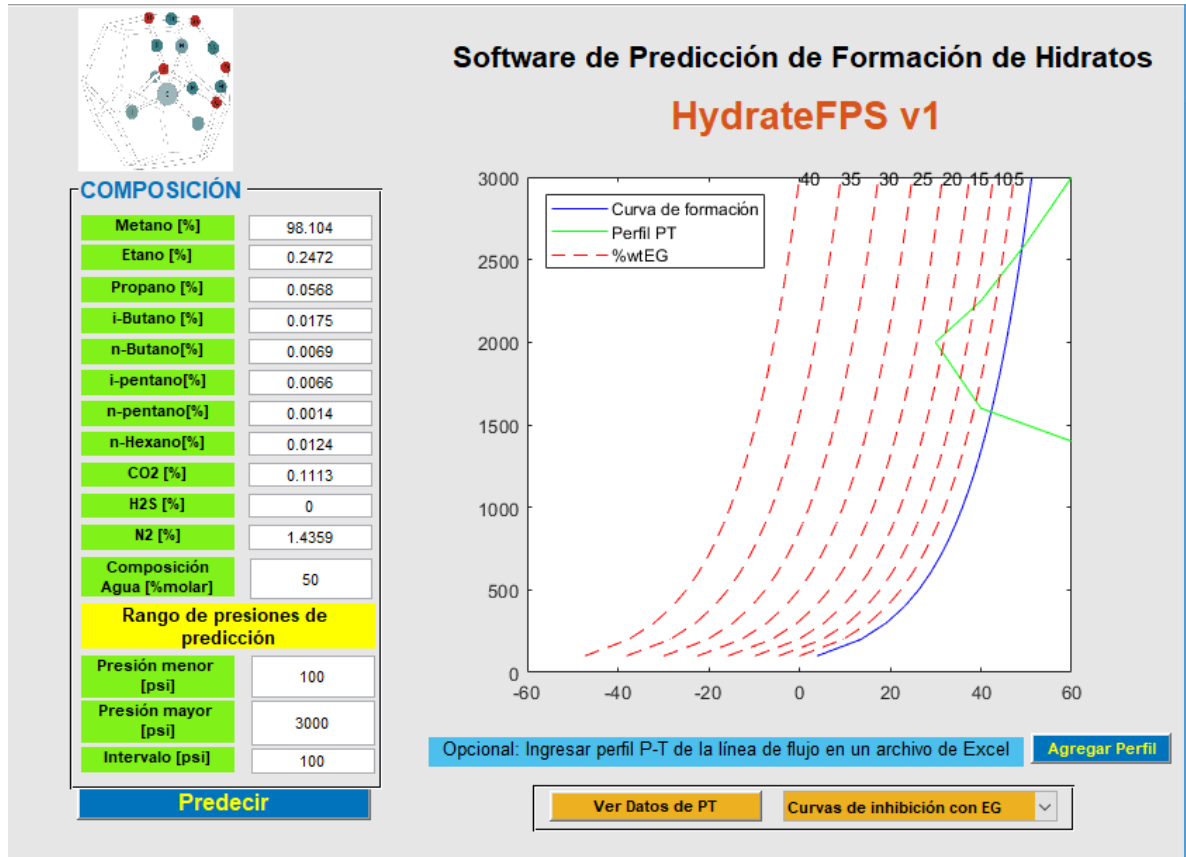
Para el caso hipotético de que la concentración de agua para el campo estudiado sea del 40%, las curvas de inhibición con MEG se muestran en la figura 41, donde se puede apreciar cómo con tan solo aproximadamente 10% wt de MEG se puede bajar la temperatura en el sistema menos de 32°F:

FIGURA 41: Curvas de inhibición para una concentración de agua del 40%.



En la figura 42 se muestra un caso hipotético de las condiciones termodinámicas de una línea de flujo con el fin de mostrar que cantidad de inhibidor se recomendaría usar en dicho caso.

FIGURA 42: Caso hipotético de condiciones termodinámicas en una línea de flujo



Como se puede observar en la figura 42, se necesitaría como mínimo un 20% de concentración de MEG para no presentar problemas de hidratos, teniendo en cuenta mantener un margen de seguridad.

7. CONCLUSIONES

1. Se realizó una revisión bibliográfica que permitió evidenciar la importancia del conocimiento de los hidratos para el aseguramiento del flujo en la producción de gas natural en condiciones extremas como las que encontramos en campos offshore. Los hidratos son sólidos que se forman por la interacción física entre moléculas de agua y moléculas de hidrocarburos. Existen 3 tipos de hidratos: I, II y H, que se diferencian por el arreglo que tienen las moléculas de agua en cada uno de estos y por las moléculas de hidrocarburos que pueden albergar. En cada tipo de hidrato, las moléculas de agua forman una jaula en la cual queda atrapada la molécula de hidrocarburo que es la responsable de estabilizar la jaula. Las condiciones que favorecen la formación de hidratos son bajas temperaturas, altas presiones y presencia de agua e hidrocarburos.
2. Se programó en Matlab un modelo que permite la predicción de las condiciones de formación de hidratos y evaluar las condiciones de inhibición con el metilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG).
3. El modelo termodinámico-estadístico seleccionado para la predicción de formación de hidratos en el programa **HydrateFPS v1** fue el de Münck, debido a que se puede aplicar a cualquier tipo de mezcla de gases y presenta el menor error de predicción comparado con los datos experimentales.
4. Los sitios donde podrían formarse los hidratos en un sistema de producción offshore son: pozo, árbol de navidad, línea de flujo tendida en el lecho, riser, válvula de estrangulamiento, manifold, jumper, línea de exportación, entre otros. Los principales problemas que esto traería serían: reducción del flujo y formación de un tapón; de esta manera, las consecuencias serían desde pérdidas económicas por reducción de tasa de producción o incluso parada de

producción hasta desastres ambientales por los riesgos que trae remediar un tapón de hidratos.

5. Los hidratos pueden ser inhibidos a través de inhibidores termodinámicos, inhibidores de baja dosis, por mecanismos naturales y por calor. Debido a que el MEG (inhibidor termodinámico) es preferido en muchas partes del mundo, como en el Medio Oriente, el Mar del Norte y la Cuenca del Pacífico, se ha seleccionado como inhibidor del programa por su favorable recuperación y uso con cualquier tipo de fluido.

6. Los mejores modelos termodinámicos y empíricos pueden predecir temperaturas de formación de hidratos a presiones bajas con eficacia, pero cuando se habla de presiones de campo, que por lo general son altas, los modelos empíricos empiezan a mostrar desviaciones considerables y los termodinámicos mantienen buena predicción.

8. RECOMENDACIONES

1. Incluir modelos empíricos de predicción de formación de hidratos al programa para evaluar su eficacia. Además, incluyendo estos modelos empíricos podremos reconocer la cantidad de fases (con la composición de cada una) presentes en el equilibrio.
2. Se consideró que solo se formaban hidratos tipo 2 en el sistema, sería apropiado que se tuviera en cuenta en el algoritmo de cálculo que en estos sistemas de mezcla de gases coexisten hidratos tipo 1 y 2 con el fin de observar el efecto de esta corrección en el error de predicción.
3. Se recomienda hacer una sensibilización respecto al efecto que tiene la salinidad del agua de formación en la estabilidad del hidrato.
4. Agregar inhibidores de baja dosis al programa y compararlos con los inhibidores termodinámicos ya incluidos con el fin de saber con cuál se causa el mismo efecto, pero con menores volúmenes empleados.
5. Aplicar el programa a otros campos de gas en Colombia para evaluar posible formación de hidratos a fin de recomendar su inhibición y control.

BIBLIOGRAFÍA

A.H. Mohammadi, SPE, and B. Tohidi, SPE, Heriot-Watt U.. (2006). Gas Hydrates and Deepwater Operation: Predicting the Hydrate-Free Zone. 2017, de Society of Petroleum Engineers Sitio web: <https://doi.org/10.2118/99427-MS>

Avlonitis, D. (1994). The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data. Chem. Eng. Sci. 49 (8); 1161-1173.

Bai, Yong; Bai, Qiang. (2012). Hydrates. En Subsea Engineering Handbook(451-480). USA: Elsevier.

Barkan, E. and Sheinin, D. (1993). A general technique for the calculation of formation conditions of natural gas hydrates. Fluid Phase Equilibria, 86, pp.111-136.

Carroll, John. (2014). Natural Gas Hydrates - A Guide for Engineers (3rd Edition). USA: Elsevier.

Chen, G. and Guo, T. (1996). Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. Fluid Phase Equilibria, 122(1-2), pp.43-65.

Chen, G. and Guo, T. (1998). A new approach to gas hydrate modelling. Chemical Engineering Journal, 71(2), pp.145-151.

Dehaghani, A. and Karami, B. (2018). A new predictive thermodynamic framework for phase behavior of gas hydrate. Fuel, 216, pp.796-809.

Dendy Sloan, Carolyn Ann Koh, Amadeu K. Sum, Norman D. McMullen, George Shoup, Adam L. Ballard, and Thierry Palermo. (2011). Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. United States of America: Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier.

E. Dendy Sloan Jr.. (December 1991). Natural Gas Hydrates. Technology Today Series, 43, 1414,1415,1416,1417. 5 sep 2017, De OnePetro Base de datos.

Ebrahim Soroush, Mohammad Mesbah, Amin Shokrollahi, Jake Rozyn, Moonyong Lee, Tomoaki Kashiwao, Alireza Bahadori. (2015). Evolving a robust modeling tool for prediction of natural gas hydrate formation conditions. 2017, de Elsevier Ltda. Sitio web:

Fink, Johannes Karl. (2015). Gas Hydrate Control. En Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids(405-443). USA: Elsevier.

Flavia Viana (Southwest Research Institute) | Augusto Garcia-Hernandez (Southwest Research Institute) | Kevin Supak (Southwest Research Institute). (2013). Hydrate Formation and Slugging Assessment of an Offshore Gas Field. Pipeline Simulation Interest Group, PSIG-1327, 1,2,3,4,5,6,7,8. 2017, septiembre 5, De OnePetro Base de datos.

Gas Processors Suppliers Assoc. (2012). *Engineering data book*. Tulsa, Okla.

Goodwin, A., Sengers, J. and Peters, C. (2010). Applied thermodynamics of fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Guevara, L., & Bouza, A. (2013). Evaluación de modelos rigurosos para la predicción de hidratos de gas natural. Fac. Ing. UCV, 28(1), 83-96. Retrieved from <http://www.scielo.org.ve/pdf/rfiucv/v28n1/art10.pdf>

Hassan Sharifi, John Ripmeester, Virginia K. Walker, Peter Englezos. (2013). Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane. 2017, de Elsevier Ltda. Sitio web: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.012>

Herath, D., Khan, F., Rathnayaka, S. and Rahman, M. (2015). Probabilistic estimation of hydrate formation. Journal of Petroleum Science and Engineering, 135, pp.32-38.

Hooman Haghighi, Roghieh Azarinezhad (Heriot-Watt University), Antonin Chapoy (Heriot-Watt University), Ross Anderson (Heriot-Watt University), Bahman Tohidi (Heriot-Watt University). (2007). Hydraflow: Avoiding Gas Hydrate Problems . 2017, de Society of Petroleum Engineers Sitio web: <https://doi.org/10.2118/107335-MS>

Jakyung Kima, Hyunho Kimb, Young hoon Sohnb , Daejun Changa , Yutaek Seob, SeongPil Kang. (2017). Prevention of methane hydrate re-formation in transport pipeline using thermodynamic and kinetic hydrate inhibitors. 2017, de Elsevier B.V Sitio web: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.04.011>

Jiyeon Lim, Eunae Kim, Yongwon Seo. (2016). Dual inhibition effects of diamines on the formation of methane gas hydrate and their significance for natural gas production and transportation. 2017, de Elsevier Ltd Sitio web: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.054>

John J. Carroll. (2009). Natural Gas Hydrates (Second Edition) A Guide for Engineers. United States of America: Elsevier Inc.

Klauda, J. and Sandler, S. (2000). A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(9), pp.3377-3386.

Letcher, T. (1999). Chemical thermodynamics for industry. Malden, Ma.: Blackwell Science.

Mekala, P. and Sangwai, J. (2014). Prediction of phase equilibrium of clathrate hydrates of multicomponent natural gases containing CO₂ and H₂S. Journal of Petroleum Science and Engineering, 116, pp.81-89.

Mohammad T. Vafaei (University of Bergen) | Bjørn Kvamme (University of Bergen) | Ashok Chejara (University of Bergen) | Khaled Jemai (University of Bergen). (2014, abril). Simulation of Hydrate Dynamics in Reservoirs. SPE Journal, 19, 215 - 226. 2017, septiembre 5, De OnePetro Base de datos.

Munck, J., Skjold-Jørgensen, S. and Rasmussen, P. (1988). Computations of the formation of gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 43(10), pp.2661-2672.

Nagu Daraboina, Stylianos Pachitsas, Nicolas von Solms. (2015). Natural gas hydrate formation and inhibition in gas/crude oil/aqueous systems. 2017, de Elsevier Ltd. Sitio web: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.103>

Parrish, W. and Prausnitz, J. (1972). Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11(1), pp.26-35.

Peter O. Mogbolu (Imperial College London) | John Madu (Shell Nigeria). (2014, August 5-7). Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, SPE-172837-MS, 1-23. 2017, septiembre 5, De OnePetro Base de datos.

Rogers, R. (n.d.). Offshore gas hydrates.

Saberi, A., Alamdari, A., Shariati, A. and Mohammadi, A. (2018). Experimental measurement and thermodynamic modeling of equilibrium condition for natural gas hydrate in MEG aqueous solution. *Fluid Phase Equilibria*, 459, pp.110-118.

Shranish Kar, Himangshu Kakati, Ajay Mandal, Sukumar Laik. (12 July 2016). Experimental and modeling study of kinetics for methane hydrate formation in a crude oil-in-water emulsion. *Petroleum Science, Pet. Sci.* (2016) 13, 489–495. 2017, septiembre 5, De Springerlink Base de datos.

Sloan, E. and Koh, C. (2008). Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton, FL: CRC Press.

Taylor, C. (2010). *Advances in the study of gas hydrates*. New York [u.a.]: Springer.

Yanli Guo, Baojiang Sun, Keke Zhao, Hongkun Zhang. (2016). A prediction method of natural gas hydrate formation in deepwater gas well and its

application. 2017, de Southwest Petroleum University. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co. Sitio web: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petlm.2016.06.004>

Yong Bai, Qiang Bai . (2010). Subsea Engineering Handbook. USA: Elsevier Inc.

Young Hoon, Sohn Yutaek Seo. (2017). Effect of monoethylene glycol and kinetic hydrate inhibitor on hydrate blockage formation during cold restart operation. 2017, de Elsevier Sitio web: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.010>

Yutaek Seo, Seong-Pil Kang. (2012). Inhibition of methane hydrate re-formation in offshore pipelines with a kinetic hydrate inhibitor. 2017, de Elsevier B.V Sitio web: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.11.001>

ANEXOS

Anexo A: Coeficientes de interacción binaria.

Coeficiente de interacción binaria								
Kij	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ S	N ₂
CH ₄	0	0.005	0.01	0.035	0.025	0.105	0.07	0.025
C ₂ H ₆	0.005	0	0.005	0.005	0.01	0.13	0.085	0.01
C ₃ H ₈	0.01	0.005	0	0	0	0.125	0.08	0.09
iC ₄ H ₁₀	0.035	0.005	0	0	0.005	0.12	0.075	0.095
nC ₄ H ₁₀	0.025	0.01	0	0.005	0	0.115	0.075	0.095
CO ₂	0.0973	0.1346	0.0102	0.12	0.1474	0	0.102	-
H ₂ S	0.085	0.083	0.0831	0.075	0.0609	0.135	0	0.13

Anexo B: Datos de entrada para la ecuación de SRK

Parámetros de entrada						
Componente	Propiedad					
	F. ACENTRICO	Tc[°K]	Pc [Pa]	a(m)	σ(m)	ε(J)
CH ₄	0.0115	190.56126	4598803.11	3.83E-11	3.14E-10	2.14819E-21
C ₂ H ₆	0.0994	305.42246	4871835.49	5.65E-11	3.25E-10	2.59812E-21
C ₃ H ₈	0.1529	369.78362	4243723.11	6.50E-11	3.42E-10	2.66265E-21
iC ₄ H ₁₀	0.1865	407.83365	3639742.37	8.71E-11	3.42E-10	2.73828E-21
nC ₄ H ₁₀	0.2003	425.11145	3798321.79	9.38E-11	3.52E-10	2.72339E-21
CO ₂	0.2239	304.12802	7377390.29	6.81E-11	2.98E-10	2.42173E-21
H ₂ S	0.101	373.38363	9008000.39	3.60E-11	3.10E-10	2.92763E-21
N ₂	0.0372	126.22232	3395667.96	3.53E-11	3.14E-10	1.75931E-21

Anexo C: Parámetros para el modelo de Van der Waals y Platteeuw

	Estructura tipo I		Estructura tipo II	
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande
R	3.95E-10	4.33E-10	3.91E-10	4.73E-10
Z	20	21	21	28
λ	0.043478261	0.130434783	0.117647059	0.058823529

Anexo D: Propiedades termodinámicas dependientes del tipo de estructura para el cálculo de la diferencia de potencial entre el agua y la cavidad vacía de hidrato.

Parámetr	Tipo I	Tipo II
$\Delta\mu^0$	1120	937
Δh^0	-4297	-4781
ΔV^0	4.60E-06	5.00E-06
ΔC_p^0	-34.58	-36.86
ΔC_p	-38,13+0,141(T-	
α'	0.189	0.1809

Anexo E: Constantes para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Parrish y Prausnitz.

	Estructura I				Estructura II			
	Pequeña		Grande		Pequeña SII		Grande SII	
	Am	Bm	Am	Bm	Am	Bm	Am	Bm
CH₄	3.72E+03	2.71E-03	1.84E+02	2.74E-03	2.96E+03	2.70E-03	7.61E+02	2.20E-03
C₂H₆	0	0.00E+00	6.91E+01	3.63E-03	0	0.00E+00	4.08E+02	3.04E-03
C₃H₈	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0	0.00E+00	1.24E+02	4.41E-03
iC₄H₁₀	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0	0.00E+00	1.57E+02	4.45E-03
nC₄H₁₀	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0	0.00E+00	1.57E+02	4.45E-03
CO₂	1.20E+03	2.86E-03	8.51E+01	3.28E-03	9.09E+02	2.70E-03	4.83E+02	2.57E-03
H₂S	3.03E+03	3.74E-03	1.67E+02	3.61E-03	2.38E+03	3.75E-03	7.36E+02	2.85E-03
N₂	3.81E+03	2.21E-03	1.84E+02	2.30E-03	3.03E+03	2.18E-03	7.51E+02	1.86E-03

Anexo F: Constantes para el cálculo de la presión de referencia, modelo de Parrish y Prausnitz.

	Ar	Br	Cr
CH₄	-1212.2	44344	187.719
Gas Natural	-1023.14	34984.3	159.923

Anexo G: Constantes para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Munck.

	Pequeña SI		Grande SI		Pequeña SII		Grande SII	
	Am	Bm	Am	Bm	Am	Bm	Am	Bm
CH ₄	7.13E-03	3187	2.30E-01	2653	2.18E-03	3453	9.87E-01	1916
C ₂ H ₆	0.00E+00	0	3.00E-02	3861	5.92E-05	7	2.37E+00	2967
C ₃ H ₈	0.00E+00	0	0.00E+00	0	0.00E+00	0	5.38E-02	4638
iC ₄ H ₁₀	0.00E+00	0	0.00E+00	0	0.00E+00	0	1.87E+00	3800
nC ₄ H ₁₀	0.00E+00	0	0.00E+00	0	0.00E+00	0	3.01E-01	3699
CO ₂	2.44E-03	3410	4.19E-01	2813	8.34E-04	3615	8.40E+00	2025
H ₂ S	2.47E-04	4568	1.61E-01	3737	2.94E-04	4878	8.61E-01	2633
N ₂	1.60E-02	2905	6.00E-02	2431	1.72E-03	3082	1.78E-01	1728

Anexo H: Radio de la cavidad Barkan y Sheinin

R	Estructura tipo I		Estructura tipo II	
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande
	1ra celda	3.88E-10	4.15E-10	3.78E-10
2da celda	6.59E-08	7.71E-08	6.67E-08	7.46E-08
3ra celda	8.06E-08	8.29E-08	8.08E-08	8.78E-08

Anexo I: Número de coordinación de la cavidad “j”, Barkan y Sheinin.

Z _j	Estructura tipo I		Estructura tipo II	
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande
1ra celda	20	21	20	28
2da celda	20	24	20	28
3ra celda	50	50	50	50

Anexo J: Propiedades termodinámicas para el método de Barkan y Sheinin.

Parámetro	Tipo I	Tipo II
$\Delta\mu_0$	1297	975
Δh_0	1395	785
ΔV_0	3.00E-06	3.40E-06
ΔV_0	1.16E-06	1.16E-06

Anexo K: Constantes necesarias para el cálculo de la constante de Lagmuir con el método de Chen y Guo, 1996.

	a(m)	σ (m)	ϵ (J)
	Estructura I	Estructura I	Estructura I
CH4	3.83E-11	3.14E-10	2.14819E-21
C2H6	5.65E-11	3.25E-10	2.59812E-21
C3H8	6.50E-11	3.42E-10	2.66265E-21
iC4H10	8.71E-11	3.42E-10	2.73828E-21
nC4H10	9.38E-11	3.52E-10	2.72339E-21
CO2	6.81E-11	2.98E-10	2.42173E-21
H2S	3.60E-11	3.10E-10	2.92763E-21
N2	3.53E-11	3.14E-10	1.75931E-21

Anexo L: Constantes de Antoine para el método de Chen y Guo, 1998.

	Estructura I			Estructura II		
	A	B	C	A	B	C
CH4	1.58E-07	-6591.43	27.04	5.26E-23	-12955	4.08
C2H6	4.75E-09	-5465.6	57.93	3.90E-25	-11491	30.4
C3H8	1.00E-08	-5400	55.5	4.10E-23	-13106	30.2
iC4H10	1.00E-10	0	0	4.51E-23	-12850	37
nC4H10	1.00E-10	0	0	3.59E-23	-12312	39
CO2	9.64E-10	-6444.5	36.67	3.45E-23	-12570	6.79
H2S	4.43E-07	-7540.62	31.88	3.28E-23	-13523	6.7
N2	9.79E-09	-5286.59	31.65	6.82E-23	-12770	-1.1

Anexo M: Constantes para determinar la presión de Saturación con el método de Klauda y Sandler, 2000.

	A	B	C	D
CH4	4.6477	-5242.979	2.7789	-8.72E+03
C2H6	4.6766	-5263.9565	2.7789	-9.02E+03
C3H8	5.2578	-5650.5584	2.7789	-1.62E+04
iC4H10	4.6818	-5455.2664	2.7789	-8.97E+03
nC4H10	4.6818	-5455.2664	2.7789	-8.97E+03
CO2	4.6188	-5020.8289	2.7789	-8.35E+03
H2S	4.6466	-5150.369	2.7789	-8.76E+03
N2	5.1511	-5595.4346	2.7789	-1.60E+04

Anexo N: Diagrama de flujo del modelo de Munck utilizado en el software HydratesFPS V1

