

**INHIBIDORES DE BAJA DOSIS PARA PREVENIR PROBLEMAS  
OPERACIONALES ASOCIADOS A LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN  
SISTEMAS DE GAS NATURAL**

**JANETH MARCELA BAHAMÓN LEAL**

**JHONATAN QUINTERO VILLAMARÍN**

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

**2012**

**INHIBIDORES DE BAJA DOSIS PARA PREVENIR PROBLEMAS  
OPERACIONALES ASOCIADOS A LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN  
SISTEMAS DE GAS NATURAL**

**JANETH MARCELA BAHAMÓN LEAL**

**JHONATAN QUINTERO VILLAMARÍN**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de**

**INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**ING. HELENA MARGARITA RIBON BARRIOS**

**DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**BUCARAMANGA**

**2012**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo desean expresar sus agradecimientos a:

La **Universidad Industrial de Santander** por habernos acogido a lo largo de estos años de aprendizaje.

La **Escuela de Ingeniería de Petróleos** por brindarnos la oportunidad de desarrollarnos como ingenieros.

A la Ingeniera **HELENA MARGARITA RIBON BARRIOS** quien compartió con nosotros sus conocimientos, experiencia y tiempo para llevar a termino esta tesis.

A **WILSON FERNANDO LEÓN AMAYA** por brindarnos sus conocimientos respecto al simulador HYSYS PROCESS MODELING.

A cada una de las personas que aportaron sus conocimientos e hicieron posible la realización de este trabajo durante el tiempo en que se ejecutó.

## DEDICATORIA

Principalmente quiero agradecer Dios quien ha sido mi guía, ha iluminado mi camino siempre y quien me ha dado fortaleza y sabiduría.

A los papitos más hermosos del universo, por ser mi inspiración en la vida, mi apoyo incondicional, el motor que me mueve a cada día tratar de ser mejor persona y a quienes amo con toda la capacidad que tiene mi pum-pum.

A mi mamá preciosa, por su inmenso amor, por siempre apoyarme en mis decisiones, por enseñarme que todo es posible cuando se desea con el corazón y se trabaja duro por conseguirlo.

A mi papi, por su infinito amor, por ser el mejor papá del mundo, el más consentidor, por dar todo por nosotras, por siempre confiar y pensar que puedo lograr todo lo que me proponga.

A mi hermana que adoro, por cuidarme tanto, por siempre estar pendiente de mí, por permitirme ser su más cercano ejemplo a seguir.

A mi familia por el amor, confianza, apoyo y porque siempre han estado orgullosos de mí.

A Albe con quien tuve la oportunidad de compartir esta tesis, por aguantar mi presión todo el tiempo, por ser un complemento en este petroleum team, por la amistad que ha crecido durante la realización de este arduo trabajo de grado.

A ti, por haber llegado a hacerme inmensamente feliz, por cambiarme la vida, por encender mi alma y permitirme descubrir un universo de infinitas y mágicas emociones, sencillamente gracias. Te quiero mucho y un poquito más J.A.

A mis amores de colores Puchis, Bigo y Rose por llenar mi vida de alegría, ternura y amor.

A mis compañeros y amigos de la universidad que siempre han estado conmigo compartiendo toda clase de momentos desde jornadas de estudio hasta fiestas, en especial a MaCris, Lore, Gabo, Hill, Dianis, Lina porque fueron un apoyo más para lograr mis sueños.

A mis amigas del colegio las TSSM ahora CLAN UH AH AH, en especial a Tatiana, AnaMa, Dianita S, Cesarino, Angie, por siempre querer lo mejor para mí y brindarme su amistad incondicional durante tantos años.

A Dani porque he podido contar su apoyo y amistad en todos los momentos de mi vida y por siempre confiar en mí.

A todas las personas que de una u otra forma me han apoyado para que este sueño se hiciera realidad.

Marce.

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios a quien agradezco por cada paso en mi vida, a mi mami y a mi pa' porque sé cuanto se esforzaron para apoyarme y porque ambos son un vivo ejemplo de perseverancia, fortaleza y responsabilidad.

A mi hermanita hermosa, Carito, quien hace que ciertos momentos sean mágicos, porque fueron esos ratitos reconfortantes y llenos de energía, los que me proporcionaron el impulso para seguir adelante.

A mi familia, a mi abuela Maria E. porque es divina! Y porque siempre estuvo pendiente de mi, a mi abuelo Marcus, a mis tí@s Soniiii, Yoly y Gerar, Doris y Sergio. A mi tía Yoly por enseñarme a ser valiente, a mi tío Gerar, a quien debo innumerables consejos de vida y sobretodo a Soniiii por no quejarse cuando la luz de mi habitación duraba encendida toda una noche!

A mis amigüitos de la U, quienes iniciaron conmigo Shirly B., Martha Gómez, Fabio Argüello, Marcela López, Cindy Luna y Jhon Carvajal por su apoyo durante muchas horas de estudio y durante otras de esparcimiento.

A mis amigas del camino, Cris, Hill, Dianis Oviedo, porque las tres están presentes en mi mente y mi ♥, ya que con cada una viví momentos inolvidables! Aquellos que te hacen madurar como individuo y como amigo. A mi amiga, novia ficti, la madre de mi hija (esta tesis), a mi acompañante de tardes de té caliente y de chocoaventuras, confidente, a quien adoro, etc...Marce Bahamón, quién fue la catalizadora de este trabajo porque sólo ella sabe como ser super-intensa...a la Flia. Bahamón Leal en general por brindarme un espacio especial en su hogar.

A mis amigos en la junta directiva del capítulo Acipet UIS: Marce Carrillo, Gabs, Diego MonSTER y Laurita Os porque como grupo de trabajo vivimos experiencias magnificas.

A mis compañeras de trabajo (Claudia, Xiommy y Diana) y jefe (Paola) en INVAMER S.A.S porque son muchas las anécdotas en nuestros viajes y travesías para conseguir "efectivas",

A mi maestra Luce García y a mis amigos del G.iCa.Ro (colegio) en Santa Marta porque siempre han estado pendientes de mí, aun cuando me ausento por mucho tiempo.

A la coca cola zero porque sin en ella no sería posible trasnochar tanto!

Un de mes rêves a été réalisé, merci à tous,  
Jhonatan Quintero Villamarín.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>20</b>
<b>1. HIDRATOS DE GAS .....</b>	<b>22</b>
1.1 FORMACIÓN DEL HIDRATO DE GAS NATURAL.....	22
1.2 ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL .....	26
1.3 CLASIFICACION DE LOS HIDRATOS.....	30
1.4 ESTRATEGIAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS .....	36
1.5 PROBLEMAS OPERACIONALES ASOCIADOS A LA FORMACIÓN DE HIDRATOS .....	37
<b>2. MÉTODOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL .</b>	<b>39</b>
2.1 INHIBIDORES TERMODINÁMICOS .....	41
2.1.1 Costos .....	44
2.1.2 Comparación entre inhibidores termodinámicos .....	46
2.1.3 Uso de los inhibidores termodinámicos.....	49
2.1.4 Requerimientos y consideraciones para usar inhibidores termodinámicos .....	49
2.1.5 Ventajas y desventajas de los inhibidores termodinámicos .....	51
2.2 INHIBIDORES DE BAJA DOSIS (LDHIS).....	52
2.2.1 Cinéticos (KHI) .....	53
2.2.2 Antiglomerantes (AA) .....	56
2.3 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATOS..	57
2.3.1 Pruebas de laboratorio .....	57
2.3.2 Pruebas de campo. ....	63

2.3.3 Comparación en costos por medio de métodos comunes y de simulación..... **73**

2.4 CONDICIONES OPERACIONALES Y DE CONTROL BAJO LAS CUALES ES VIABLE LA APLICACIÓN DE LOS LDHIS- SCREENING ..... 106

2.4.1 Inhibidores cinéticos..... 106

2.4.2 Inhibidores Antiglomerantes..... 107

2.4.3 Híbridos..... 108

**CONCLUSIONES..... 110**

**RECOMENDACIONES ..... 112**

**BIBLIOGRAFÍA..... 113**

**ANEXOS ..... 122**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de tasa de consumo de gas versus tiempo durante la formación de los hidratos de gas en una celda de laboratorio. ....	24
Figura 2. Interface Gas-Agua bajo condiciones estáticas.....	25
Figura 3. Crecimiento del Hidrato. ....	26
Figura 4. Aspectos termodinámicos de los hidratos de gas.....	28
Figura 5. Efecto de la gravedad específica en las condiciones (presión y temperatura) de formación de hidratos.....	29
Figura 6. Estructuras cristalinas de hidratos comunes. ....	31
Figura 7. Estructura cristalina de hidrato tipo I .....	31
Figura 8. Cavidad pequeña pentagonal dodecaedral de hidrato tipo I que contiene metano. ....	32
Figura 9. Cavidad grande tetracaidecahedral de hidrato tipo I que tiene etano. 32	
Figura 10. Estructura cristalina de hidrato tipo II .....	33
Figura 11. Cavidad hexacaidecahedral de hidrato tipo II que contiene propano 34	
Figura 12. Estructura cristalina de hidrato tipo H.....	35
Figura 13. Mecanismos de inhibición de hidratos.....	40
Figura 14. Puntos de formación de hidratos en sistemas Offshore. ....	42

Figura 15. Efecto producido al usar metanol como inhibidor. ....	43
Figura 16. Efecto producido al usar metanol como inhibidor. ....	43
Figura 17. Efecto producido al usar etilenglicol con inhibidor. ....	44
Figura 18. Influencia de los inhibidores termodinámicos en la curva de equilibrio de los hidratos. ....	46
Figura 19. Estructura de un inhibidor cinético. ....	55
Figura 20. Ciclo de formación y descomposición del hidrato. ....	59
Figura 21. Imagen de una celda donde hay formación de hidratos. ....	60
Figura 22. Imagen de una celda donde hay formación pero no hay aglomeración de hidratos. ....	61
Figura 23. Resultados al emplear los LDHI individualmente. ....	62
Figura 24. Resultados al combinar los inhibidores de baja dosis AA con KHI. ....	62
Figura 25. Diagrama de decisión para implementar un sistema de inhibición de baja dosis. ....	64
Figura 26. Curva de formación de hidratos para el gas Green Canyon. ....	75
Figura 27. Condiciones de simulación Campo Alberta. ....	80
Figura 28. Simulación Campo Alberta. ....	81
Figura 29. Formación de hidratos Campo Alberta. ....	81
Figura 30. Variación de la tasa de MeOH. ....	82
Figura 31. Cantidad de MeOH. ....	83

Figura 32. Pérdidas de MeOH en el gas. ....	84
Figura 33. Pérdidas de MeOH en el condensado.....	84
Figura 34. Curva de predicción de hidratos.....	87
Figura 35. Vista de perfil de la ubicación de la línea exportadora donde se presenta el problema por formación de hidratos. ....	90
Figura 36. Temperatura de formación de hidratos calculada por HYSYS Process Modeling V7.1.....	91
Figura 37. Pérdidas de metanol en el gas. ....	92
Figura 38. Esquema de simulación del caso de simulación #2. ....	95
Figura 39. Ventana de “ <i>Hydrate Formation Utility</i> ” donde se muestra que hay formación de hidratos a las condiciones de operación (1260 psia y 11,39 °C). 96	96
Figura 40. Reducción de la temperatura de formación de hidratos. ....	96
Figura 41. Pérdidas del metanol en el gas. El valor es dado en kg/h .....	97
Figura 42. Pérdidas del metanol en el condensado. El valor es dado en kg/h	98
Figura 43. Pérdidas del metanol en la corriente “ <i>líquidos pesados</i> ”. El valor es dado en kg/h.....	98

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Moléculas formadoras de hidratos.....	27
Tabla 2. Formadores comunes de hidratos tipo H.....	36
Tabla 3. Disminución de la temperatura de formación del hidrato en función de la concentración de inhibidor termodinámico.....	45
Tabla 4. Costos brutos de los inhibidores termodinámicos .....	45
Tabla 5. Pozo WSA 25-6 metanol vs PVP.....	65
Tabla 6. Pozo WSA 23-4 metanol vs PVP.....	66
Tabla 7. Pozo STATE OF WYOMING V-2 metanol vs PVP .....	66
Tabla 8. Pozo MCNAMARA NCT 1-#2 metanol vs PVP.....	67
Tabla 9. Costos metanol vs PVP .....	67
Tabla 10. Pozo SP89A Metanol vs VIMA - Vcap.....	69
Tabla 11. Campo de gas en Alberta (Canadá), Metanol vs Ice-Chek.....	70
Tabla 12. Datos del campo que se utilizaron en la simulación son el software Hysys Process Modeling. ....	78
Tabla 13. Composición en porcentaje molar de las corrientes Green Canyon y Alberta Gas en la simulación son el software Hysys Process Modeling.....	79
Tabla 14. Composición en porcentaje molar de la corriente Alberta Condensates en la simulación son el software Hysys Process Modeling.....	80
Tabla 15. Pérdidas del metanol en las corrientes “Gas” y “Condensados”.....	85

Tabla 16. Resultados cantidad necesaria de MeOH para evitar la formación de hidratos.	85
Tabla 17. Composición del gas usada en la simulación. ....	88
Tabla 18. Datos del campo que se utilizaron en la simulación con el software Hysys Process Modeling. ....	89
Tabla 19. Cálculo de la cantidad de metanol requerido para inhibir la formación de hidratos en la corriente SP89A Inhibited.....	99
Tabla 20. Resultados cantidad necesaria de MeOH para evitar la formación de hidratos.	99
Tabla 21. Relación de costos entre los inhibidores termodinámicos y los inhibidores de baja dosis. ....	104
Tabla 22. Beneficios de los diferentes tipos de inhibidores. ....	104
Tabla 23. Limitaciones de los diferentes tipos de inhibidores.....	105
Tabla 24. Aplicación de los diferentes tipos de inhibidores. ....	105
Tabla 25. Resumen de aspectos técnicos y de funcionamiento de los inhibidores de baja dosis. ....	109

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO (A) .....	122
ANEXO (B) .....	124

## RESUMEN

**TITULO: INHIBIDORES DE BAJA DOSIS PARA PREVENIR PROBLEMAS OPERACIONALES ASOCIADOS A LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN SISTEMAS DE GAS NATURAL.**

**AUTORES:** Janeth Marcela Bahamón Leal  
Jhonatan Quintero Villamarín \*\*

### **Palabras Claves:**

Inhibidores de baja dosis, cinéticos, antiglomerantes, inhibidores termodinámicos, hidratos, aglomeración, CAPEX y OPEX.

### **DESCRIPCIÓN**

La inhibición de la formación de hidratos se genera de la necesidad de prevenir el taponamiento de las tuberías, es así como surgieron muchos métodos entre los que se encuentran la deshidratación de las corrientes gas, el calentamiento de la línea de producción y la inyección de químicos. Dentro de este último método, se hallan los inhibidores termodinámicos que evitan la formación ó disocian los hidratos y los de baja dosis, que retardan el crecimiento y evitan la aglomeración de los cristales de hidratos en las líneas de flujo.

El presente trabajo busca describir el proceso de inhibición utilizando LDHI (Low Dosage Hydrates Inhibitors) por medio de la identificación de parámetros que afecten el comportamiento del proceso de inhibición de hidratos con inhibidores de baja dosis, determinando las condiciones operacionales y de control bajo las cuales es viable su implementación para finalmente realizar una comparación entre los métodos de inhibición. Con este trabajo se pudo concluir que los inhibidores termodinámicos poseen grandes beneficios como su eficacia y fiabilidad cuando se inyectan en las cantidades necesarias. Sin embargo, sus limitaciones también son significativas entre ellas, los altos volúmenes que son necesarios para inhibir la formación de los hidratos, los altos costos de CAPEX y OPEX, la toxicidad, la inflamabilidad y el riesgo que representan para el medio ambiente por lo que los inhibidores de baja dosis se convierten en una excelente alternativa en cuanto a la prevención de problemas operacionales asociados a la formación de hidratos de gas.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director:  
Helena Margarita Ribón Barrios.

## SUMMARY

**TITLE: LOW DOSAGE HYDRATE INHIBITORS TO PREVENT OPERATIONAL PROBLEMS ASSOCIATED TO THE HYDRATE FORMATION IN NATURAL GAS SYSTEMS.\***

**AUTHORS:** Janeth Marcela Bahamón Leal

Jhonatan Quintero Villamarín \*\*

### **Key Words:**

Low dosage inhibitors, kinetics, anti-agglomerant, thermodynamic inhibitors, hydrates, agglomeration, CAPEX and OPEX.

### **DESCRIPTION**

The gas hydrates inhibition activity attended the desire of preventing the plugging in the pipelines and this is how among the years since the '90s, companies related to the gas industry have increased researching and have improved the methods used to prevent gas hydrate formation in more severe conditions. The most common methods employ nowadays are the dehydration of gas stream, the heating or insulation of pipelines and chemical inhibition. The latter implies thermodynamic inhibition which switches the hydrate formation conditions and the inhibition with low dosage hydrate inhibitors (LDHI) which delays the nucleation or growing of hydrate crystals and prevents the agglomeration of those along the pipelines.

The present work describes the LDHI inhibition process across the identification of parameters which could affect that process establishing the operational and control conditions through which LDHI represent an attractive alternative for operators and finally a comparison between the different gas hydrate inhibition methods. As a conclusion of this work, the traditional method with thermodynamic inhibitors has some advantages compared to the others since they can effectively prevent the hydrate formation in different environmental and operational conditions however, they have outstanding limitations such as high CAPEX and OPEX, high toxicity, high inflammability degree, operational risks and environmental issue. So Low Dosage Hydrate Inhibitors technology became a great alternative for operational concerns due to the gas hydrate formation in pipelines and equipment.

---

\*Degree Project

\*\*Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director. Helena Margarita Ribón Barrios.

## INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son compuestos en los que cada molécula de agua forma enlaces de hidrógeno con las cuatro moléculas de agua más cercanas para construir una estructura de red cristalina sólida, dejando atrapado en su interior moléculas de gas.

Desde de 1934 cuando Hammerschmidt descubrió los hidratos de gas y debido a los problemas que causan grandes pérdidas de dinero se han venido desarrollando métodos para prevenir su formación. Entre los métodos mas comunes se encuentran la eliminación de la humedad del gas natural por la reducción del punto de rocío, el calentamiento de una sección de tubería para elevar la temperatura por encima de la temperatura de formación, la despresurización paulatina y simultánea a ambos extremos de la tubería a una presión por debajo de la presión de formación de los hidratos y por último encontramos la inyección de productos químicos en la corriente de gas que actúan como inhibidores de hidratos. En estos últimos se enfocara este proyecto de grado.

El término “inhibidor de hidratos” se utiliza para aquellos productos químicos que tienen la capacidad de reducir la temperatura de formación de hidratos o de realizar cambios en su equilibrio, estos son: alcoholes, glicoles, amoníaco, sales como los cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio, o para aquellos que tienen la habilidad de afectar la cinética de la formación de los hidratos, a este grupo pertenecen los productos principalmente de base polimérica cuya función es la de interrumpir el proceso de crecimiento de los cristales de hidratos y una de sus características más importantes, en cuanto a términos operativos se refiere, es la de su aplicabilidad a bajas dosis por esta razón reciben el nombre de Inhibidores de Baja Dosis ó LDHI (por sus siglas en inglés: *Low Dosage Hydrate Inhibitors*).

Esta tecnología se ha venido desarrollando desde mediados del siglo XX y aunque su primer caso de aplicación fue hasta finales del mismo siglo ha tenido un desarrollo rápido e importante en la industria por la versatilidad de los inhibidores para actuar en las diferentes condiciones de los campos costa afuera, de aguas profundas y ultra-profundas, y para adecuarse a las reglamentaciones ambientales y de calidad de la industria petrolera.

## 1. HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas natural son sólidos compuestos de moléculas de gas y de agua, se forman cuando los componentes están bajo condiciones de baja temperatura y alta presión.

Los cristales forman en su interior cavidades poliédricas de agua en las que quedan atrapadas pequeñas moléculas de gas.

Los hidratos de gas natural son recursos potenciales de combustible debido a que en la mayoría de ellos predomina el metano. Por otro lado los hidratos pueden producir pérdidas económicas y riesgos potenciales pues producen taponamiento de las líneas y de las facilidades.<sup>1</sup>

### 1.1 FORMACIÓN DEL HIDRATO DE GAS NATURAL

Los hidratos de gas natural son sólidos cristalinos formados por inclusión donde los enlaces de hidrógeno del agua forman una red con cavidades poliédricas que enjaulan pequeñas moléculas de gas.

Las condiciones que contribuyen a la formación de los hidratos de gas son altas presiones desde 2500 hasta 11000 kPa (359.62 – 1595.41 psi), bajas temperaturas entre 275 y 285 K, la presencia de agua libre, hidrocarburos livianos y gases capaces de formar hidratos<sup>2</sup>. Otros factores no menos importantes son las

---

<sup>1</sup> Koh Carolyn A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates.

<sup>2</sup> Revista de la facultad de ingeniería U.C.V. Venezuela. Evaluación de Modelos Empíricos para la Predicción de Hidratos de Gas Natural. 2009.

altas velocidades del gas y la agitación ya que permite un incremento del área interfacial entre el gas y el agua<sup>3</sup>.

A partir de las condiciones mencionadas anteriormente se inicia el proceso de formación y crecimiento del hidrato. En la figura 1 se muestra el esquema de consumo de gas durante la formación de los hidratos de gas. En la región 1 durante el *tiempo de inducción*, las moléculas de gases formadores y las del agua comienzan a ordenarse para la formación de los cristales pero no son visibles macroscópicamente, las condiciones no son estables y permanecen así hasta alcanzar la línea punteada donde inicia la región 2, allí durante el *tiempo de crecimiento* la tasa de consumo de gas incrementa rápidamente gracias a que las condiciones de formación del hidrato son estables y se da el crecimiento de los cristales de hidratos pudiéndolos percibir visualmente. Durante la región 3 y 4 el rápido consumo de las moléculas de agua para formar los hidratos ocasiona la disminución de la tasa de consumo de gas ya que no hay suficientes moléculas de agua para formar cavidades que sean capaces de contener las moléculas de gas. Ver Figura 1.

Se ha observado que en condiciones estáticas, los hidratos de gas se forman y crecen como una película que cubre la interface gas-agua. En la Figura 2 se observan los mecanismos de formación de hidratos y su crecimiento a condiciones estáticas, en la que la interface gas-agua esta representada como una región de espesor finito. Dentro de la región de la interface, la fracción molar de gas cae rápidamente desde aproximadamente 1,0 (en el gas) hasta 0,002 (en el agua). La fracción molar dentro de la estructura de hidrato será como máximo 0,1481 cuando las moléculas de gas ocupen totalmente las cavidades.<sup>4</sup> Por lo tanto, es más probable que los hidratos se formen en la interface gas-agua donde se

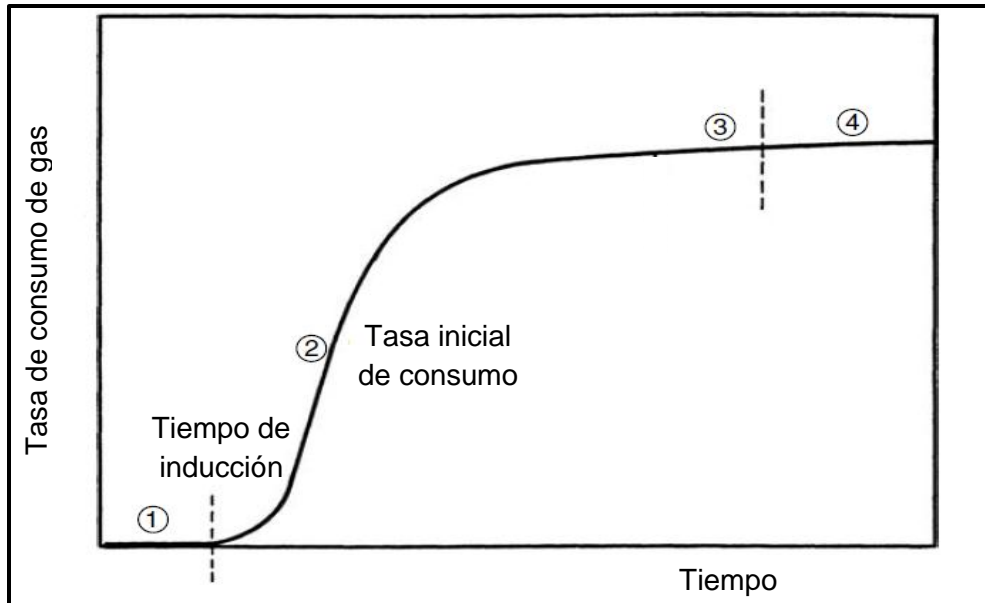
---

<sup>3</sup> Revista de la facultad de ingeniería U.C.V. Venezuela. Evaluación de Modelos Empíricos para la Predicción de Hidratos de Gas Natural. 2009.

<sup>4</sup> Yousif M. H., SPE, Westport Technology Center International. A Preliminary Study of the Morphology of Gas Hydrates. SPE 37253. 1997.

sobresaturación una fase con la otra a que se formen donde hayan grandes cantidades de agua.

**Figura 1.** Esquema de tasa de consumo de gas versus tiempo durante la formación de los hidratos de gas en una celda de laboratorio.



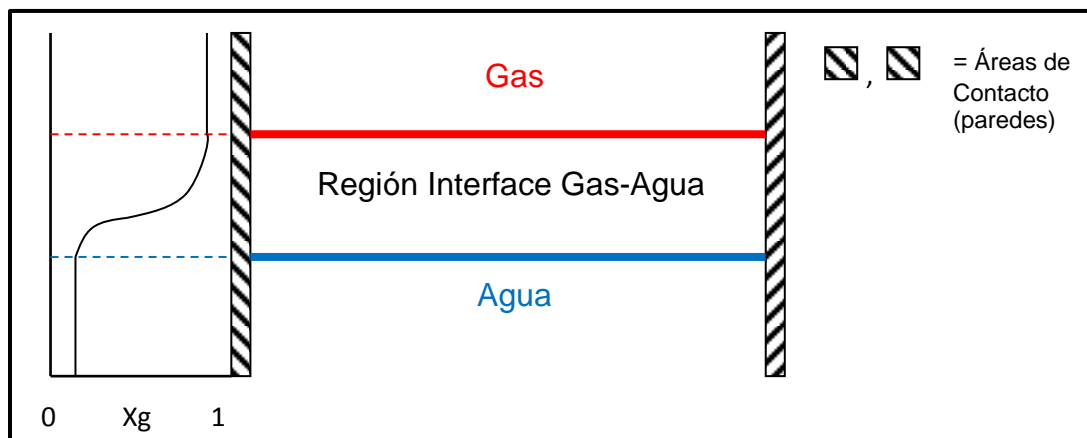
**Fuente.** SLOAN, E. Dendy et al. Clathrate hydrates of natural gases. Capítulo 3 Hydrate formation and dissociation. 3<sup>ra</sup> edición. CRC Press 2008. Modificada.

Por asentamiento gravitacional las moléculas de agua son expulsadas desde la interface gas-agua hacia abajo donde se encuentra el agua. Al mismo tiempo el esqueleto formado del hidrato actúa como una red de tubos capilares que tratan de retener el agua expulsada, mientras que las moléculas de gas se encuentran rebotando en interface debido a su energía cinética facilitando la adsorción en la superficie de los cristales.

Para que el crecimiento del hidrato continúe el calor generado en la formación se debe remover de la región donde crecen los cristales. Debido a que la capacidad de calorífica y la conductividad térmica del agua son mayores que en el gas, la mayoría del calor se disipará a través del agua debajo de la región de la interface. Además, la presencia de superficies de contacto (paredes), como una tubería de

metal, proporcionará menor resistencia al flujo de calor. Es por esto que los hidratos se forman y crecen desde las áreas de contacto (paredes) hacia el centro de la tubería. La película de hidrato cubre toda la interface gas-agua actuando como una barrera para mayor crecimiento. Para que esta película aumente de grosor el crecimiento se debe dar en una dirección perpendicular a la interface ya sea que: 1. el agua se filtre hacia arriba por las fuerzas capilares o 2. el gas se difunda a través de la película hacia abajo. Cualquiera de los dos procesos que se dé es extremadamente lento.

**Figura 2.** Interface Gas-Agua bajo condiciones estáticas.



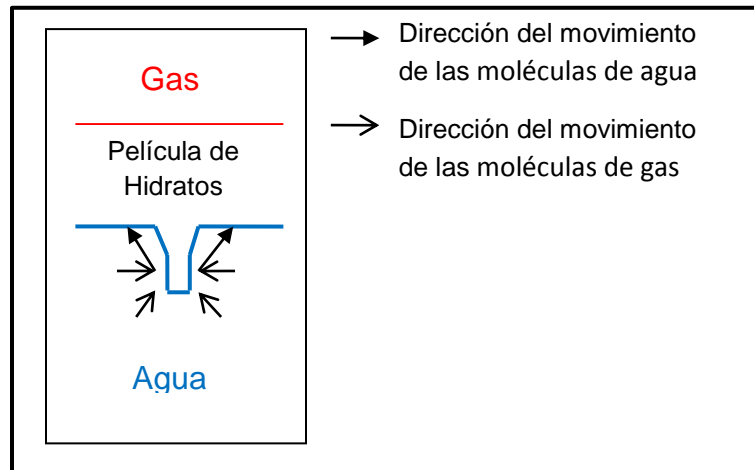
**Fuente.** YOUSIF M. H., SPE, Westport Technology Center International. A Preliminary Study of the Morphology of Gas Hydrates. SPE 37253. 1997 Modificada.

Los hidratos de gas crecen en forma de agujas dirigidas hacia donde se encuentra la mayor cantidad de agua, este proceso toma varias horas por la resistencia a la transferencia de masa ejercida por el agua a las moléculas de gas. Ver Figura 3.

## 1.2 ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

Los hidratos son una estructura cristalina compuesta por enlaces tipo puentes de hidrógeno creados a partir de moléculas de agua generando cavidades capaces de alojar moléculas de gas. Las cavidades que se presentan pueden ser de dos tipos: pequeña y grande.

**Figura 3.** Crecimiento del Hidrato.



**Fuente.** YOUSIF M. H., SPE, Westport Technology Center International. A Preliminary Study of the Morphology of Gas Hydrates SPE 37253. 1997 Modificada.

El tipo de estructura cristalina que se forma depende también del tamaño de la molécula de gas que queda atrapada y de la interacción de las moléculas de gas con las estructuras cristalinas que permite el aumento de la estabilidad del hidrato. Ver Tabla 1.

**Tabla 1.** Moléculas formadoras de hidratos

<b>GAS NATURAL</b>	<b>CONDENSADOS/ ACEITES</b>
Nitrógeno	Benceno*
Dióxido de carbono	Ciclopentano*
Ácido sulfhídrico	Ciclohexano*
Metano	Metilciclohexano*
Etano	Etilciclopentano*
Propano	Ciclo-octano*
Butano*	1,1 dimetilciclohexano*
Isobutano	Cis 1,2 dimetilciclohexano*
Neopentano*	2 metil butano*
	2,2 dimetil butano*
	2,3 dimetil butano*
	2,2,3 trimetil butano*
	3,3 dimetil pentano*
	2,2 dimetil pentano*
	2,3 dimetil – 1 – butano*
	3,3 dimetil – 1 – butano*
	3,3 dimetil – 1 – butino*
	Cis ciclo-octano*
	Biciclo [2,2,2] oct – 2 – eno*
	Adamantano*

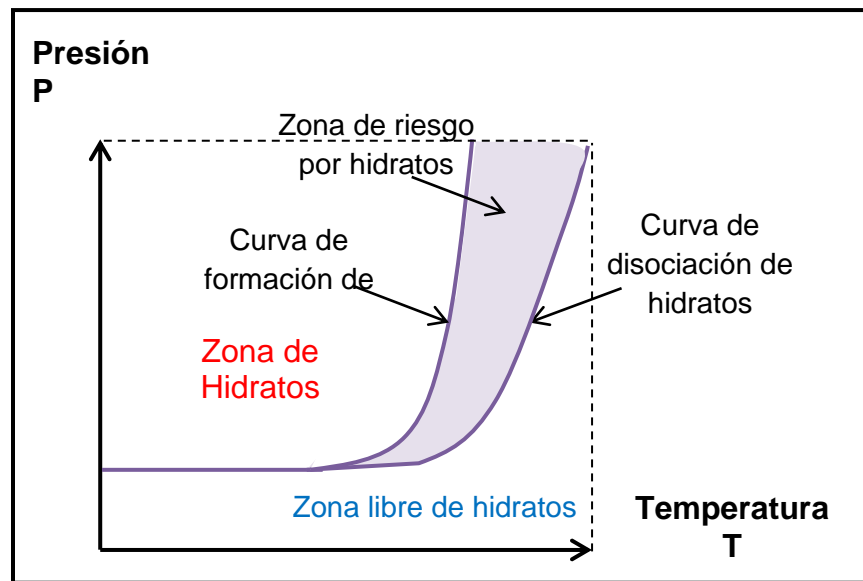
\* Requieren de moléculas de menor tamaño para estabilizar el cristal de hidrato.

**Fuente:** PICKERING et al. Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production. 2001.

Además de considerar las moléculas formadoras y los enlaces que gobiernan la formación de los hidratos de gas, sus propiedades termodinámicas (ver figura 3) juegan un papel importante en el entendimiento de los procesos de formación y

disociación de los cristales, lo que permite tener una decisión más acertada del método a seleccionar para el tratamiento de los problemas asociados a la formación de los hidratos de gas.

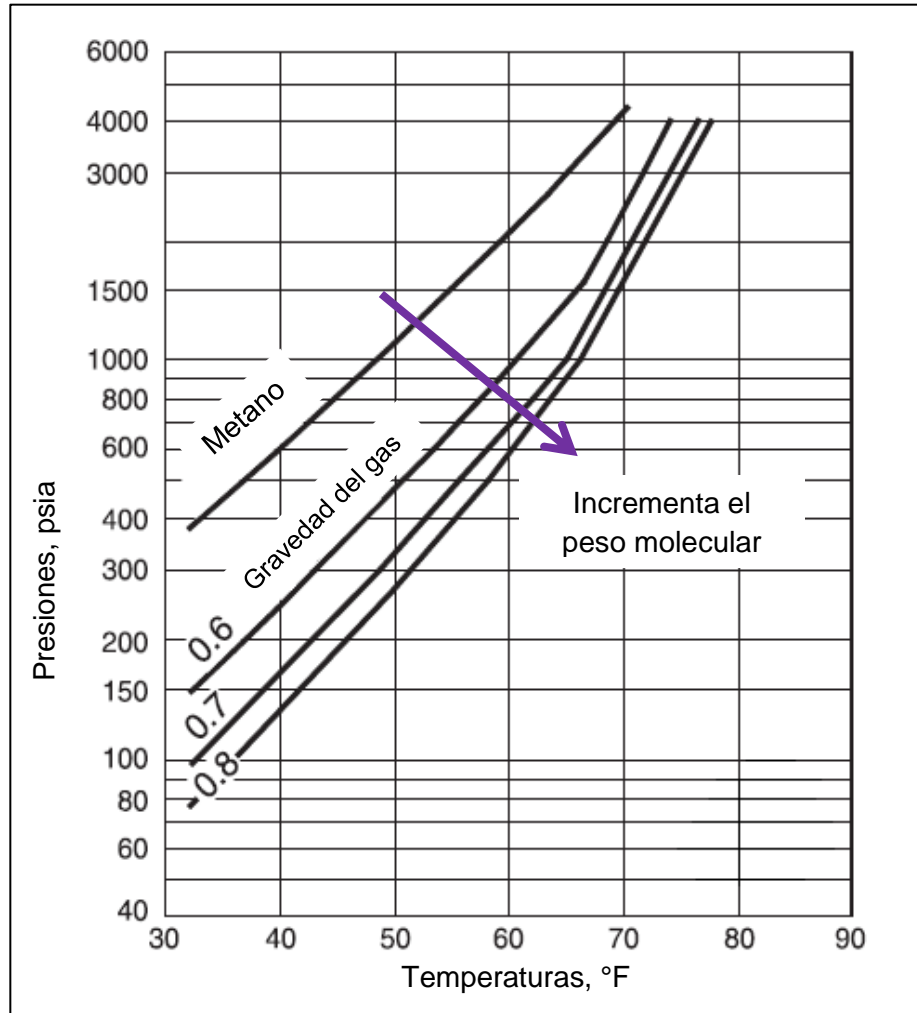
**Figura 4.** Aspectos termodinámicos de los hidratos de gas



**Fuente.** PAEZ J.E., et al. Problems in Hydrates: Mechanisms and elimination Methods. Paper SPE 67322. 2001 Modificada.

Para los operadores es vital conocer las condiciones a las cuales se formarán los hidratos de gas. Estas condiciones se perciben en la curva de formación de hidratos (donde existe el riesgo infalible de formación, ver figura 4). Dependiendo de la composición del gas estas pueden ser a altas presiones y bajas temperaturas o a condiciones menos severas. En la figura 5 se muestran algunas curvas de formación de hidratos para diferentes gravedades específicas de gas, entre mayor sea ésta las condiciones de formación serán favorables a temperaturas relativamente altas y presiones bajas.

**Figura 5.** Efecto de la gravedad específica en las condiciones (presión y temperatura) de formación de hidratos.



**Fuente:** GPSA Electronic Data Book. Decimosegunda edición. Sección 20 – Deshidratación. Modificada.

### 1.3 CLASIFICACION DE LOS HIDRATOS

Existen tres tipos de hidratos de gas de acuerdo a su estructura: hidratos SI (Estructura tipo I), hidratos SII (Estructura tipo II) y los hidratos SH (Estructura tipo H). Estas estructuras se diferencian en el tamaño y número tanto de sus cavidades como de sus celdas.

Todas las estructuras de los hidratos de gas natural se componen por dos o más tipos de cavidades dentro de la red cristalina. Estas cavidades se denotan generalmente por  $X^n$ , donde  $X$  es el número de lados de una cara de la cavidad y  $n$  es el número de cavidades que se enfrentan o comparten estos lados. Ver Figura 6. No es necesario que todas las cavidades de la estructura del hidrato estén ocupadas por el gas.<sup>5</sup>

- **Estructura tipo I:**

Esta estructura es de gran importancia en la industria del gas debido a que atrapa en sus cavidades pequeñas moléculas que se encuentran en el gas natural:  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

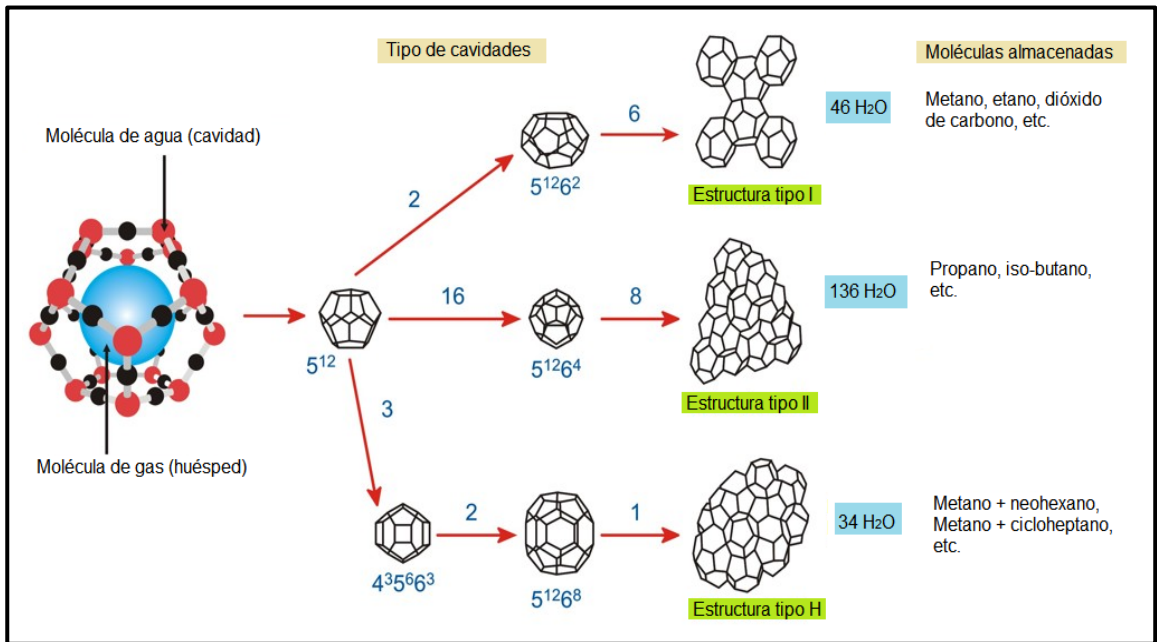
El hidrato SI posee estructuras cristalinas cúbicas (ver figura 7) y cuenta con dos clases de cavidades

- Cavity Pequeña: Dodecaedro pentagonal ( $5^{12}$ ) contiene 12 anillos de agua pentagonales con vértices y no poseen caras en común. Es decir, 512 cavidades que comparten vértices sin compartir caras directamente. Ver Figura 8.

---

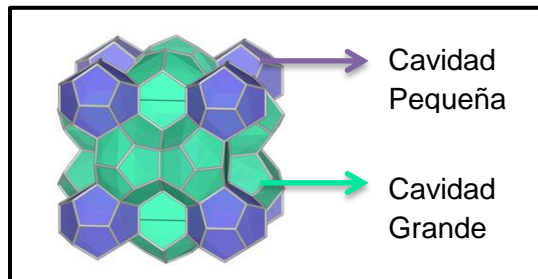
<sup>5</sup> Koh Carolyn A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates.

**Figura 6.** Estructuras cristalinas de hidratos comunes.



**Fuente:** SLOAN E. Dendy Jr. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. 2003. Modificada. Imagen tomada de <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate> (Heriot Watt Institute of Petroleum Engineering).

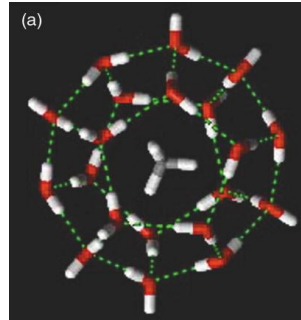
**Figura 7.** Estructura cristalina de hidrato tipo I



**Fuente:** New silica clathrate minerals that are isostructural with natural gas hydrates. Artículo [en línea] de "Nature Communications". 2011.

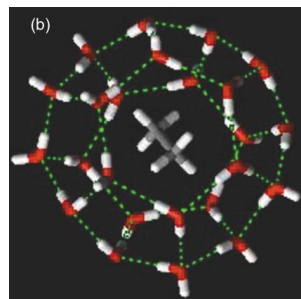
- Cuidad Grande: Tetracaidecahedral ( $5^{12}6^2$ ) contiene 12 anillos de agua pentagonales y 2 hexagonales donde los vértices se encuentran arreglados en columnas. Ver Figura 9.

**Figura 8.** Cuidad pequeña pentagonal dodecaedral de hidrato tipo I que contiene metano.



**Fuente:** KOH Carolyn A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates 2001.

**Figura 9.** Cuidad grande tetracaidecahedral de hidrato tipo I que tiene etano.

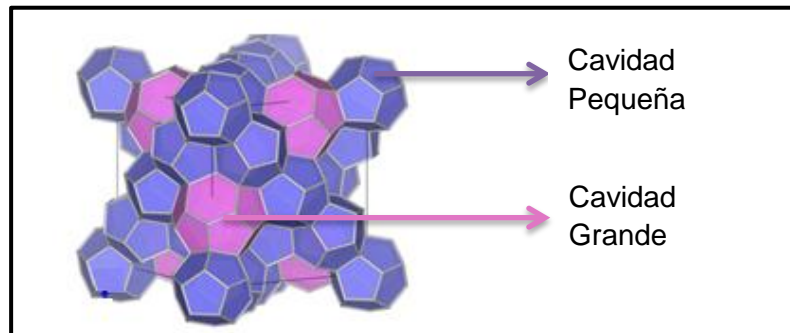


**Fuente:** KOH Carolyn A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates 2001.

- **Estructura tipo II:**

Esta estructura al igual que la estructura tipo I es de gran importancia en la industria del gas debido a que atrapa en sus cavidades pequeñas moléculas que se encuentran en el gas natural, preferencialmente propano ( $C_3H_8$ ). Ver Figura 10.

**Figura 10.** Estructura cristalina de hidrato tipo II



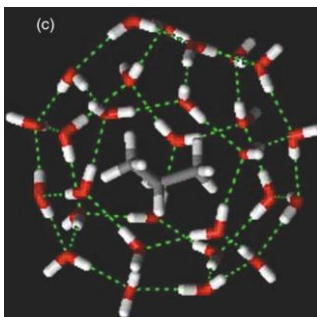
**Fuente:** New silica clathrate minerals that are isostructural with natural gas hydrates. Artículo [en línea] de "Nature Communications". 2011. [Http://www.nature.com/ncomms/archve/date/2011/02](http://www.nature.com/ncomms/archve/date/2011/02).

El hidrato SII posee estructuras cristalinas cúbicas y cuenta con dos clases de cavidades

- Cavidad Pequeña: pentagonal dodecahedral ( $5^{12}$ ) contiene 12 anillos de agua pentagonales con vértices y no poseen caras en común.
- Cavidad Grande: hexacaidecahedral ( $5^{12}6^4$ ) contiene 12 anillos de agua pentagonales y 4 hexagonales donde los vértices se encuentran arreglados

en columnas.<sup>6</sup>Esta cavidad es ligeramente más grande que la cavidad de  $5^{12}6^2$  perteneciente a los hidratos de estructura tipo I. Ver Figura 11.

**Figura 11.** Cavidad hexacaidecahedral de hidrato tipo II que contiene propano



**Fuente:** KOH Carolyn A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates 2001.

- **Estructura tipo H:**

Almacena grandes moléculas como el metilciclopentano, metilciclohexano y los adamantanos (triciclodecano) y tiene estructura cristalina hexagonal. Ver Figura 12.

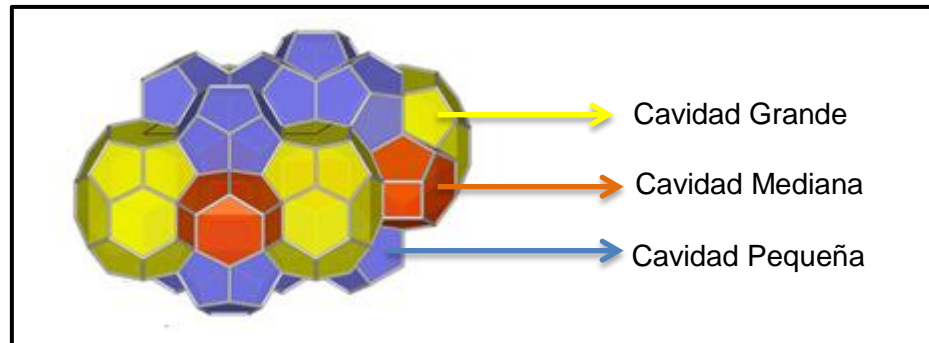
Es un hidrato doble porque requiere de la presencia de dos tipos de moléculas para estabilizarse. Moléculas pequeñas como el metano ( $\text{CH}_4$ ), xenón (Xe) o de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) las cuales ocupan las dos cavidades pequeñas del

---

<sup>6</sup> Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. Venezuela. Evaluación de Modelos Empíricos para la Predicción de Hidratos de Gas Natural. 2009.

hidrato SH, mientras que las moléculas de hidrocarburos intermedios residen en las cavidades grandes.<sup>7</sup>

**Figura 12.** Estructura cristalina de hidrato tipo H



**Fuente:** SLOAN E.D, et al. SPE, and Colorado School of Mines. Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry. SPE 53450. 1999.

Algunos de los formadores de hidratos tipo H que se indican en la tabla 2. Es necesario tener en cuenta que cada uno de estos componentes requiere la presencia de metano, nitrógeno ( $N_2$ ) o de xenón para formar el cristal tipo H.

El hidrato tipo H posee dos clases de cavidades:

- Cavidades Pequeñas: una tipo pentagonal dodecahedral ( $5^{12}$ ) y otra que contiene 3 anillos de agua cuadrados, 6 pentagonales y 3 hexagonales ( $4^3 5^6 6^3$ ).
- Cavity Grande: contiene 12 anillos de agua pentagonales y 8 hexagonales ( $5^{12} 6^8$ ).

<sup>7</sup> Sloan E.D. and SPE, Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry, Colorado School of Mines.

**Tabla 2.** Formadores comunes de hidratos tipo H

ALCANOS	CICLOALCANOS	ALQUENOS/ALQUINOS
2 metilbutano	Metilciclopentano	2,3 dimetil 1 buteno
2,2 dimetilbutano	Etilciclopentano	3,3 dimetil 1 buteno
2,3 dimetilbutano	Metilciclohexano	2,3 dimetil 2 buteno
2,2,3 trimetilbutano	1,2 dimetilciclohexano	Ciclohepteno
2,3 dimetilbutano	1,1 dimetilciclohexano	Cicloocteno
2,2 dimetilpentano	Etilciclohexano	3,3 dimetil 1 butino
3,3 dimetilpentano	Cicloheptano	
	Ciclooctano	
	Adamantano	

**Fuente:** SLOAN E.D. and SPE, Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry, Colorado School of Mines.

#### 1.4 ESTRATEGIAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

- **CONTROL DE PRESIÓN:** consiste en diseñar y operar el sistema de tal forma que la presión de este sea suficientemente baja como para mantener los líquidos fuera de la curva de formación de hidratos. Esta es estrategia es poco práctica ya que las presiones que se requieren para transportar los fluidos de producción se encuentran por encima de la presión de formación de hidratos a temperatura ambiente.
- **CONTROL DE TEMPERATURA:** con el fin de mantener la temperatura de los fluidos de producción fuera de la curva de formación de hidratos a las presiones operativas del sistema se aplica calentamiento activo o aislamiento térmico de la tubería que transporta el fluido desde el fondo

marino hasta la plataforma para evitar el enfriamiento del mismo y la formación de hidratos, esto sin embargo requiere altos costos de inversión y de operación.

- **REMOCIÓN DE AGUA:** es un método popular en la exportación de gas que consiste en eliminar el agua presente mediante la separación y la deshidratación pero no es práctico para emplear en ambientes submarinos por el poco espacio disponible en las plataformas en comparación al tamaño de los equipos requeridos en el proceso
- **INYECTAR INHIBIDORES QUÍMICOS:** inyectar inhibidores químicos en el sistema para modificar las condiciones o cinética/morfología de la formación de hidratos<sup>8</sup>.

## 1.5 PROBLEMAS OPERACIONALES ASOCIADOS A LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

Cada vez que se aplica un proceso de disociación de hidratos es importante considerar ciertos aspectos para evitar que se sumen a la formación de los tapones de hidratos otros efectos negativos.

Al despresurizar la tubería en el tramo donde se presenta un bloqueo por hidratos se debe tener cuidado de no crear un diferencial de presión alto, pues el tapón de hidrato puede desplazarse dentro de la línea con alta velocidad causando daños en los tramos posteriores, es por esto que se recomienda disminuir la presión paulatinamente en la misma magnitud a ambos lados de la línea.

---

<sup>8</sup> P.F. Pickering, B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R.Szczepanski And M.J. Watson Evaluating New Chemicals and Alternatives for Mitigating Hydrates in Oil & Gas Production. P.F. Pickering, B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R.Szczepanski And M.J. Watson

Cuando se aplica calor a la tubería para provocar la fusión del tapón de hidrato se debe tener cuidado que la rapidez con la que se derrita el hielo sea la suficiente para controlar la liberación del gas y así evitar una posible ignición del hidrocarburo.

## 2. MÉTODOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

En cuanto al éxito de transporte se refiere, en sistemas de producción en aguas profundas y ultraprofundas siempre se tiene en cuenta tres aspectos importantes: la hidráulica y capacidad de entrega de las líneas, la formación de hidratos y la formación de resinas. Otros aspectos pueden variar según el tipo de proyecto que se esté desarrollando.




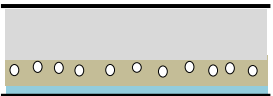
Respecto a la formación de hidratos, alrededor del mundo se encuentran numerosos métodos que se utilizan para la prevención o disociación de los hidratos. Los métodos de inhibición química (Ver Figura 13) comprenden los termodinámicos que evitan la formación ó disocian los hidratos y los de baja dosis, que retardan el crecimiento y evitan la aglomeración de los cristales de hidratos en las líneas de flujo.

Es de gran importancia conocer en que zonas se presenta comúnmente la formación de los hidratos para así determinar el lugar de aplicación del inhibidor correspondiente.

Se debe tener en cuenta que el hidrocarburo fluye desde el yacimiento hacia el pozo, el árbol de navidad o cabeza de pozo (que se compone de muchas válvulas) por una línea de flujo la cual puede tener una longitud entre 30 y 100 millas, antes de llegar al riser de la plataforma.

Las principales tareas de la plataforma son: 1. Separar el gas, el petróleo y el agua antes de la disposición final del agua; 2. Comprimir el gas; 3. Bombear el petróleo a la costa y 4. Remover el agua del gas antes de introducirlo en la línea de exportación por la que fluirá hasta la costa.

**Figura 13.** Mecanismos de inhibición de hidratos.

Método de inhibición	Mecanismo de inhibición
Ninguno	 <p data-bbox="867 527 1235 558">Se forman tapones de hidratos.</p>
Termodinámicos	 <p data-bbox="850 716 1256 747">No se forman tapones de hidratos.</p>
De baja dosis: inhibidores cinéticos	 <p data-bbox="631 898 1000 957">No se forman tapones de hidratos.</p> <p data-bbox="1040 898 1474 1052">Se forman tapones a tiempos de residencia largos, desde minutos hasta semanas dependiendo de las condiciones de operación del sistema.</p>
De baja dosis: inhibidores antiglomerantes.	 <p data-bbox="643 1203 1463 1262">Los cristales de hidratos son dispersados en la fase de hidrocarburos condensados.</p>

**Fuente.** FROSTMAN L.M., SPE, Baker Petrolite. Anti - agglomerant Hydrate Inhibitor for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems. SPE 63122. SPE Inc. 2000. Modificada.

La SCSSV (la válvula de seguridad submarina controlada en superficie) se coloca en el suelo marino para que así el calor del subsuelo mantenga una temperatura capaz de evitar la formación de los hidratos. Sin embargo, la línea de flujo se enfría rápidamente acercándose a la temperatura del fondo marino, la cual es por lo general la región de estabilidad para el hidrato.

Los hidratos no se forman en la línea de exportación debido a la ausencia de agua, a menos que el deshidratador este en mal funcionamiento.

El inhibidor se inyecta en cabeza de pozo para evitar la formación de hidratos en cualquier punto encima de las válvulas SCSSV (Ver Figura 14). Los puntos más comunes donde se acumulan los hidratos son:

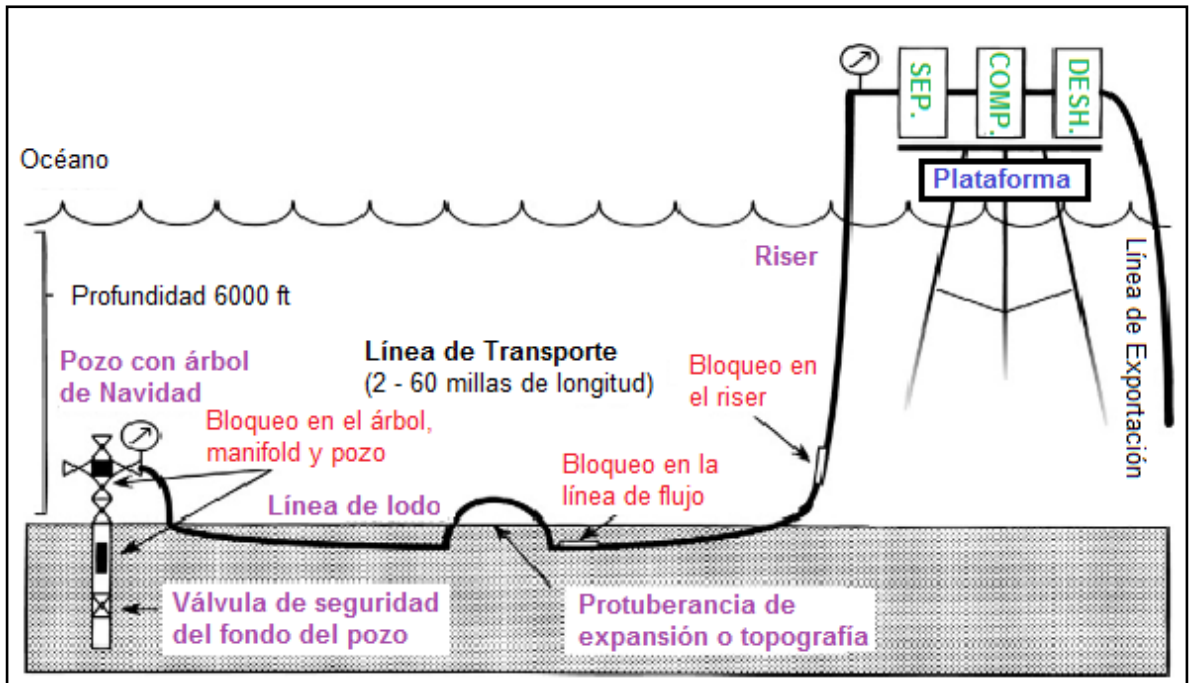
- Aguas-abajo de las acumulaciones de agua en la línea de flujo, como un punto bajo de la línea de flujo o en el riser.
- Cuando el agua se ha acumulado en la línea o durante los cierres de pozos por enfriamiento.
- Posterior a una restricción de flujo, por ejemplo, una válvula choke en el árbol de navidad.
- En la línea de exportación cuando se presente una falla en el deshidratador.

Los hidratos también se pueden presentar en sistemas de lodo de perforación y en otros lugares dentro del sistema de producción si los componentes (agua y gas) para la formación de hidratos existen a las condiciones de presión y temperatura adecuadas.

## **2.1 INHIBIDORES TERMODINÁMICOS**

La prevención de hidratos por medio de inhibidores termodinámicos es un proceso independiente del tiempo porque afectan las condiciones y no la cinética de la formación de los hidratos.

**Figura 14.** Puntos de formación de hidratos en sistemas Offshore.



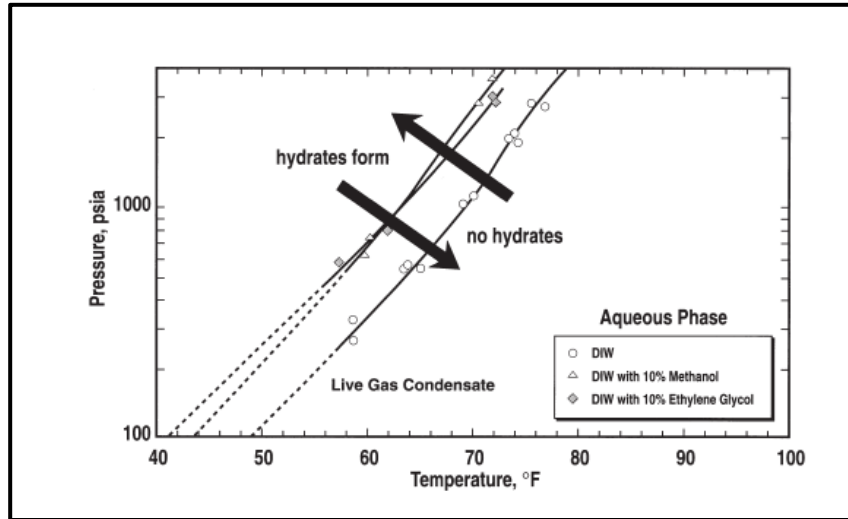
**Fuente.** SLOAN, E. Dendy et al. Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. Elsevier, 2010. Modificada.

Entre los inhibidores termodinámicos (THI) se encuentran el metanol (MeOH) y el monoetilenglicol (MEG), estos son usados comúnmente para controlar o prevenir la formación del hidrato debido a su habilidad para reducir considerablemente las temperaturas de formación (ver figura 15). De acuerdo a su capacidad de inhibición se evalúa que químico se utilizará, como en el caso de las Figura 16 y Figura 17 donde el metanol resulta ser más efectivo que el MEG al reducir las condiciones de formación de hidratos a menores temperaturas.

Otros alcoholes y glicoles también pueden ser usados al momento de inhibir la formación de hidratos de gas, pero hay dos factores que hacen del MEG y del metanol los inhibidores termodinámicos más comunes ellos son el rendimiento (Tabla 3) y el costo (Tabla 4). El grado de inhibición, es decir, la disminución de la

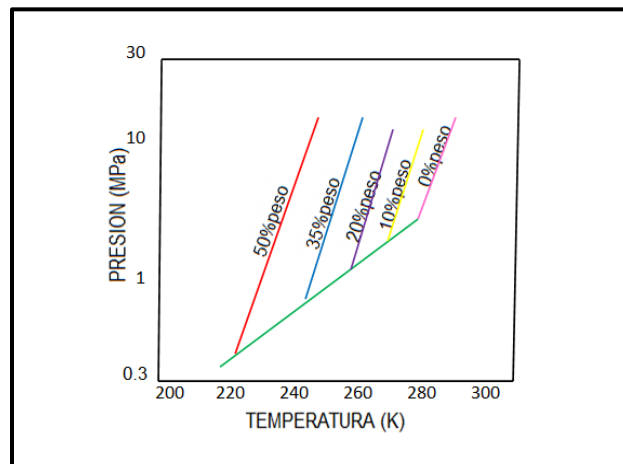
temperatura de formación de los hidratos es función del tipo de inhibidor que se use, la concentración, la presión y la composición del gas.

**Figura 15.** Efecto producido al usar metanol como inhibidor.



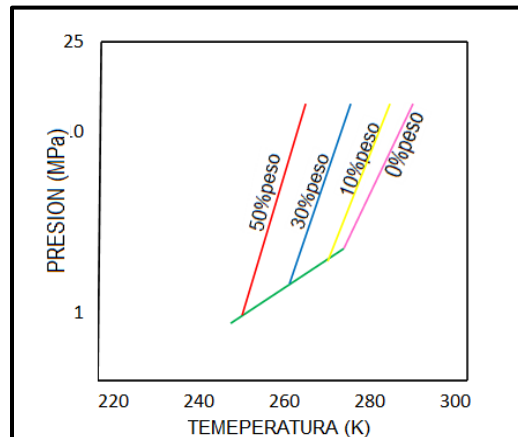
**Fuente:** NOTZ, P.K., et al. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. Paper OTC - 30913. Offshore Technology Conference 1995.

**Figura 16.** Efecto producido al usar metanol como inhibidor.



**Fuente:** SIRA J.H., et al. Study of Hydrate Dissociation by Methanol and Glycol Injection., Alaska, Fairbanks.SPE 20770. 1990. Modificada

**Figura 17.** Efecto producido al usar etilenglicol con inhibidor.



**Fuente:** SIRA J.H., et al. Study of Hydrate Dissociation by Methanol and Glycol Injection., Alaska, Fairbanks.SPE 20770. 1990. Modificada

### 2.1.1 Costos

Los inhibidores termodinámicos comunes son relativamente baratos por unidad de volumen. Sin embargo, las grandes cantidades necesarias para reducir la temperatura de equilibrio por debajo de la temperatura esperada de operación en el sistema, además del costo de la infraestructura, almacenamiento y unidades de regeneración, puede sumar grandes cantidades de dinero. Ver Tabla 3 y Tabla 4.

El costo del metanol varía mucho dependiendo de la disponibilidad local y costos de transporte. Puede ir desde 50 USD/BBL en el Golfo de México hasta 150 USD/BBL en África Occidental. Para aplicaciones Offshore se debe sumar el costo del envío del inhibidor el cual es aproximadamente entre 150 y 200 USD/Ton de inhibidor.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Brustad S. et al. Hydrate Prevention Using Meg Instead of MeOh: Impact of Experience from Major Norwegian Developments on Technology Selection for Injection and Recovery of MEG.OTC 17355. 2005

**Tabla 3.** Disminución de la temperatura de formación del hidrato en función de la concentración de inhibidor termodinámico.

<b>DISMINUCION DEL PUNTO DE HIDRATOS (°C)</b>						
<b>CONCENTRACION DEL INHIBIDOR (%peso)</b>	MeOH	EtOH	MEG	DEG	TEG	NaCl
<b>5</b>	2	1,4	1,05	0,63	0,46	1,96
<b>10</b>	4,2	3	2,25	1,4	1,05	4,3
<b>20</b>	9,3	6,6	5,2	3,3	2,7	10,7
<b>30</b>	15,3	10,7	9	5,9	5	15
<b>35</b>	18,6	13	11,35	7,5	6,5	-
<b>40</b>	22,2	15,4	14	9,3	8,2	-

**Fuente:** BRUSTAD S. et al. Hydrate Prevention Using Meg Instead of MeOh: Impact of Experience from Major Norwegian Developments on Technology Selection for Injection and Recovery of MEG.OTC 17355. 2005

**Tabla 4.** Costos brutos de los inhibidores termodinámicos

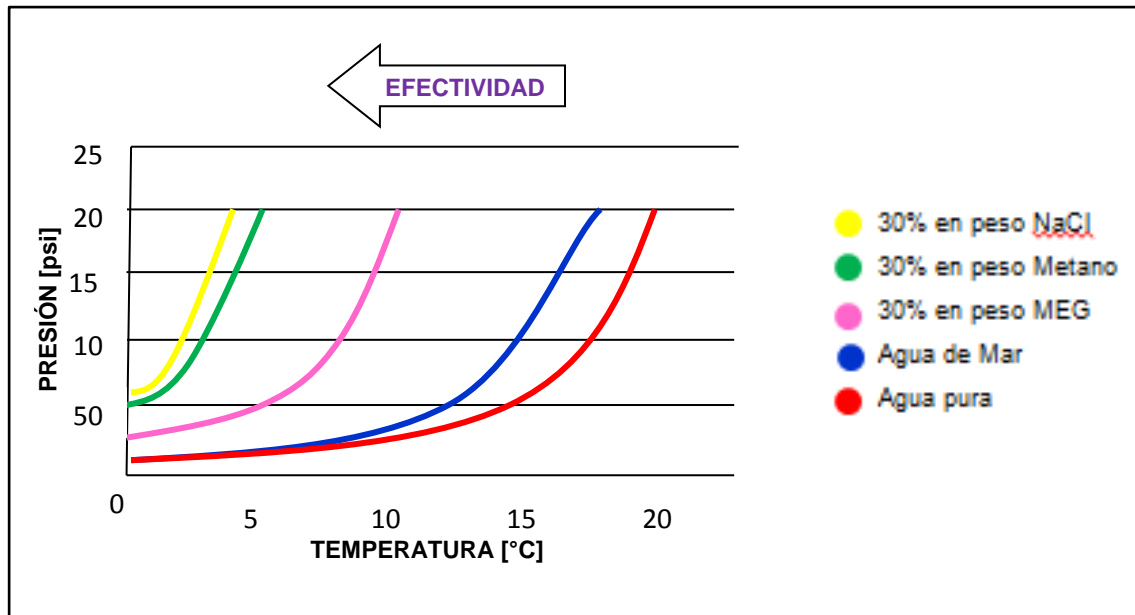
<b>INHIBIDOR TERMODINÁMICO</b>	<b>DOLARES/GALÓN</b>
<b>MeOH</b>	1,34
<b>MEG</b>	4,74

**Fuente:** Precio del MeOH disponible en [http:// www.methanex.com/products/methanolprice.htm](http://www.methanex.com/products/methanolprice.htm). Precio del MEG disponible en [http:// 2012.finance.yahoo.com/q/hp?s=MEG](http://2012.finance.yahoo.com/q/hp?s=MEG). 2012

### 2.1.2 Comparación entre inhibidores termodinámicos

Cuanto menor sea el peso molecular del inhibidor mejor será su rendimiento, por lo tanto, el MEG ofrece un mejor rendimiento en comparación con el TEG (trietilenglicol), y el rendimiento del metanol es mejor que el del etanol. Ver Figura 18.

**Figura 18.** Influencia de los inhibidores termodinámicos en la curva de equilibrio de los hidratos.



**Fuente:** BRUSTAD, K.-P. Løken, and J.G. Waalmann, Aker Kværner Engineering and Technology Hydrate Prevention using MEG instead of MeOH: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG. S. OTC 17355. 2005

Una de las grandes diferencias entre los inhibidores termodinámicos y los inhibidores de baja dosis se encuentra en que, los inhibidores termodinámicos MEG, TEG y MeOH se pueden regenerar fácilmente, aunque existen limitaciones en cuanto a la salinidad del agua producida. Además, como los glicoles tienen una

solubilidad mas baja en la fase gaseosa, al usar MEG o TEG se produce menor contaminación de la corriente de gas. Cuando se utiliza el metanol, las pérdidas en la fase gaseosa son significativas y la concentración de metanol en el agua que sale como producto de la regeneración debe someterse a un proceso de destilación.

Como la regeneración del metanol no es sencilla debido a que la presencia de compuestos aromáticos en los condensados lleva a la formación de azeótropos ( una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, y que al pasar al estado vapor (gaseoso) se comporta como un compuesto puro, o sea como si fuese un solo componente) la relación costo-eficiencia sobre los sistemas de regeneración es limitada.

Es importante tener en cuenta las pérdidas de inhibidor tanto en la fase gaseosa como en el condensado.

En la literatura<sup>10</sup> indican como un criterio de amplia aceptación el esperar que la máxima cantidad perdida de MEG sea de 0,3 kg por cada  $35,315 \times 10^6 \text{ ft}^3$  de gas ( $10^6 \text{ m}^3$ ) y para el metanol sea de 16 kg por cada  $35,315 \times 10^6 \text{ ft}^3$  de gas ( $10^6 \text{ m}^3$ ). Las pérdidas en la fase condensada cuando se usa MEG se pueden considerar por lo general del 0,03% a una temperatura de 4°C; mientras que en el caso del MeOH por lo general se disuelven lo correspondiente al 0,5% en peso.

Otra de las diferencias importantes entre el MEG y el MeOH radica en el flash point, para el MEG es de 111°C por lo que se le considera como no inflamable mientras que el MeOH es altamente inflamable con un flash point de 11 °C, proporcionando un mayor riesgo de seguridad al manipularse o almacenarse sobretodo en las instalaciones offshore donde el área es limitada. Además el

---

<sup>10</sup> Brustad, K.-P. Løken, and J.G. Waalmann, Aker Kværner Engineering and Technology Hydrate Prevention using MEG instead of MeOH: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG. S. OTC 17355. 2005

metanol arde con una llama invisible, por lo que la detección de incendios es realmente difícil.

Por otro lado la viscosidad del MEG es mucho mayor que la del MeOH, especialmente a bajas temperaturas requiriendo en un sistema de inyección con un diámetro más grande o más potencia al realizar el bombeo.

El MEG parece ser el inhibidor preferido por su evolución entre los que se encuentran Ormen Lange de Norsk Hydro-Noruega, South Pars de Total Irán, Gorgona de Chevron Texaco Australia. Sin embargo, en América del sur el etanol (que tiene las mismas desventajas del metanol frente al MEG para la inhibición continua) es el inhibidor que más se usa por su bajo precio y porque se dispone en grandes cantidades a partir de la fermentación del azúcar.

El metanol solo puede proteger a los componentes del sistema de producción que se encuentren aguas abajo del punto de inyección, por lo cual es de alta importancia la ubicación de este punto. Los puntos de ubicación más comunes son en el fondo del pozo, en el árbol y en el manifold.

El metanol se usa generalmente para reiniciar el sistema. Se inyecta hasta que el líquido se ha calentado por encima de las condiciones de los hidratos. También se usa para tratar y desplazar fluidos en los pozos, árboles y manifolds durante los cierres. Sin embargo, el metanol no se suele usar de forma continua en los sistemas que manejen principalmente crudo.

Los requerimientos de la inhibición con metanol están en función de la producción de agua, la dosis requerida, sistema de tiempos de calentamiento y la geometría del sistema. Para conocer la dosis de metanol indicada existen paquetes de software que son capaces de modelar el proceso de inhibición en sistemas de gas y de crudo. La multiplicación de la producción de agua por la dosis de metanol proporcionará la tasa de inyección de metanol. La tasa de metanol multiplicada por

el tiempo de calentamiento será igual al volumen de metanol requerido para reiniciar el transporte de los fluidos del sistema.

### **2.1.3 Uso de los inhibidores termodinámicos**

Los inhibidores termodinámicos se usan para derretir el bloqueo causado por los hidratos.

La dificultad al usar inhibidores termodinámicos radica en conseguir que el inhibidor entre en contacto con el bloqueo, es decir, llegue a donde se encuentra ubicado el hidrato. La inyección del inhibidor termodinámico no siempre puede ayudar a la disociación de un bloqueo por formación de hidratos, pero puede ser útil para evitar su formación.

Si el hidrato no bloquea completamente la trayectoria de flujo, entonces el inhibidor puede circular a través de la restricción; si se puede acceder al bloqueo con tubería flexible se procede a bombear el metanol para así desbloquear la línea de flujo.

Las mayores distancias a las que se ha llegado aplicando inhibidores termodinámicos son de 7 millas (11.3 km)

### **2.1.4 Requerimientos y consideraciones para usar inhibidores termodinámicos**

Para proporcionar metanol a un sistema de producción submarino se debe contar con ciertos elementos indispensables como:

- Suficiente capacidad de almacenamiento de metanol.
- Facilidades para el bombeo y medición.
- Líneas de inyección para el metanol.
- Puntos de inyección en las facilidades y/o cabezales de pozos.
- Válvulas (algunas válvulas submarinas son de actuación remota).
- Instrumentación para medición de presión.

Para lograr el objetivo de aplicación de los inhibidores termodinámicos es necesario tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Si no se tiene conocimiento de las tasas de producción de agua puede ocurrir que la dosis de inhibidor sea insuficiente, permitiendo así la formación de los hidratos.
- El inhibidor no llega al lugar a donde se suponía tenía que llegar debido a un error del operador o a una falla en el equipo.
- Contaminación del crudo debido al uso excesivo de metanol provocando que éste se devalúe y que algunas refinerías no lo acepten.
- Reglamentación y aspectos ambientales respecto a los límites máximos de descarga de metanol.
- Garantizar la compatibilidad de los materiales con el inhibidor.
- Tomar todas las medidas de seguridad en el manejo del metanol.

### 2.1.5 Ventajas y desventajas de los inhibidores termodinámicos

#### Ventajas

- Reducen la temperatura de formación de hidratos, cambiando el potencial químico del agua, es decir, reduce el punto de congelación.
- Al contar con modelos termodinámicos de los THI en paquetes de software es posible predecir el efecto de la inhibición desde la curva de formación de los hidratos.
- Algunos inhibidores como el metanol inhiben tanto en fase líquida como en fase vapor, lo cual es ventajoso durante procesos transitorios como el reinicio de operaciones.
- Trabajan para cualquier sistema de hidrocarburos.

#### Desventajas

- Se requiere de grandes cantidades para realizar la inhibición.
- Se debe disponer de suficiente espacio debido a que los volúmenes de almacenamiento son de gran tamaño.
- Los requerimientos para bombeo y almacenamiento pueden conducir a altos costos.
- Incompatibilidades entre el inhibidor y otros productos químicos usados en la producción como los inhibidores de corrosión, parafina y asfaltenos.

- Incompatibilidad entre el inhibidor y los materiales de fabricación de líneas de flujo, los equipos y facilidades.
- El inhibidor puede causar precipitación de las sales en el agua producida.

## **2.2 INHIBIDORES DE BAJA DOSIS (LDHIS)**

Los métodos de inhibición con LDHI afectan la cinética, es decir, afectan la rapidez con que se forman y se aglomeran los hidratos de gas por lo cual son procesos dependientes del tiempo.

Los inhibidores de baja dosis permiten al operador controlar la formación de hidratos en sistemas de gas natural donde las condiciones de producción y de transporte no son las apropiadas para instalar las facilidades que requieren los métodos de inhibición tradicionales. Además brindan la posibilidad de ser combinados junto con otros productos como inhibidores de corrosión, lo cual implica menos costos operacionales y menor tiempo de tratamiento del fluido. La dosis de aplicación es baja y varía entre 0,25 y 5% en volumen del agua producida<sup>11</sup>.

Los inhibidores de baja dosis se pueden clasificar de acuerdo a la forma como modifica el mecanismo de formación del cristal del hidrato. Los principales tipos son: inhibidores cinéticos de hidratos (Kinetic Hydrate Inhibitors - KHI, por sus siglas en inglés) y los anti-aglomerantes (AA).

Los LDHIs pueden combinarse con otros productos químicos que permitan el control de algunos problemas como la precipitación de parafinas y la corrosión en

---

<sup>9</sup> Clark Len. et al. Low Dosage Hydrate Inhibitors: further advances and developments in flow assurance technology and applications concerning oil and gas production systems. Paper IPTC 11538. International Petroleum Technology Conference. Dubai 2007

<sup>10</sup> Pickering, P.F. et al. Evaluating New Chemicals and Alternatives for Mitigating Hydrates in Oil & Gas Production.

los equipos. Existen actualmente: LDHI/CI combinación de inhibidores de baja dosis con inhibidores de corrosión (CI, por sus siglas en inglés), LDHI/PI, LDHI con inhibidores de parafinas (PI, por sus siglas en inglés) y LDHI/CI/PI que es la combinación de inhibidores de baja dosis, de corrosión y de parafinas<sup>12</sup>.

Un mayor impulso a la investigación en LDHI se debe al cuidado del medio ambiente para lo cual se requieren químicos con alta biodegradabilidad, en el caso de países como Noruega la Norwegian Pollution Authority exige que todos los inhibidores a implementar en sistemas offshore deben tener una biodegradabilidad mayor al 60%, mientras que Gran Bretaña las autoridades ambientales reglamentan que el grado de biodegradabilidad sea mayor al 20%<sup>13</sup>. Por tal motivo se presenta un auge en el desarrollo de productos híbridos que cumplan con estas especificaciones.

### **2.2.1 Cinéticos (KHI)**

Los inhibidores cinéticos son polímeros de bajo peso molecular disueltos en un líquido portador que se inyectan a la fase acuosa presente en las líneas y no alteran la termodinámica de la formación de hidratos, pero modifican la cinética de formación de hidratos.

La búsqueda de inhibidores cinéticos fue impulsada por la necesidad de reducir costos de productos químicos, algunas de las primeras bases de investigación de esta tecnología viene de los inhibidores naturales en el mundo animal y vegetal en donde algunas especies producen las llamadas proteínas anticongelantes (AFPs –

---

<sup>12</sup> Clark Len.et al. Low Dosage Hydrate Inhibitors: Further Advances and Developments in Flow Assurance Technology and Applications Concerning Oil and Gas Production Systems. Paper IPTC 11538. International Petroleum Technology Conference. Dubai 2007

<sup>13</sup> SLOAN, E. Dendy & KOH, Carolyn A. Clathrate hydrates of natural gases. Hydrate formation and dissociation. 3ra edición. CRC Press 2008.

Anti-freezing proteins) que les permiten funcionar a bajas temperaturas y altas presiones sin congelarse.<sup>14</sup>

Los KHI inhiben la formación de los pequeños cristales interactuando con los espacios de crecimiento del hidrato. Son polímeros solubles en agua que interfieren con la nucleación del cristal y retrasan el proceso de crecimiento inicial del mismo<sup>15</sup>.

Su efecto depende del tiempo de tránsito a través de la tubería pues si es suficientemente largo se formaran los hidratos y bloquearán la línea. Se agregan en bajas concentraciones normalmente menores del 1% en peso en la fase acuosa. Entre los KHI se encuentran poli(N-Vinilpirrolidona) o poli(Vinilmetilacetamida / Vinilcaprolactama). En el Anexo (B) se encuentra una tabla que muestra en orden cronológico de invención diferentes inhibidores cinéticos.

La estructura de un inhibidor cinético consiste de una cadena principal y de anclas, la cuales distorsionan la estructura del hidrato consiguiendo que se requiera más energía para su formación, retardando la cinética de formación del hidrato<sup>16</sup>. Ver Figura 19.

La primera generación de los KHIs se basó en polímeros de anillos pirrolidona o de caprolactama los cuales tienen sus limitaciones en el subenfriamiento<sup>17</sup> hasta 14.4 °F y el tiempo de acción con un máximo de 24 horas<sup>18</sup>.

---

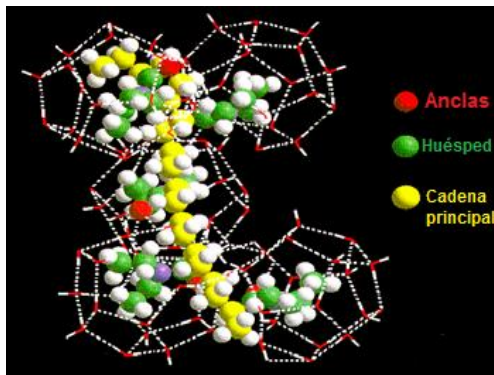
<sup>15</sup> Clark Len.et al. Low Dosage Hydrate Inhibitors: Further Advances and Developments in Flow Assurance Technology and Applications Concerning Oil and Gas Production Systems. Paper IPTC 11538. International Petroleum Technology Conference. Dubai 2007

<sup>16</sup> Moore, J. A. et al. Understanding Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Interactions. Paper OTC 19869. Offshore Technology Conference. Texas 2009.

<sup>17</sup> Subenfriamiento: Es la Diferencia entre la Temperatura de Disociación de Hidratos y la Temperatura de Operación a una Presión Dada. Zheng, Jun Et Al. Innovative Khi Polymers For Gas Hydrate Control. Paper OTC 21275. Offshore Technology Conference 2011.

<sup>18</sup> Clark Len.et al. Low Dosage Hydrate Inhibitors: Further Advances and Developments in Flow Assurance Technology and Applications Concerning Oil and Gas Production Systems. Paper IPTC 11538. International Petroleum Technology Conference. Dubai 2007.

**Figura 19.** Estructura de un inhibidor cinético.



**Fuente.** MOORE, J. A. et al. Understanding Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Interactions. Paper OTC 19869. Offshore technology Conference. Texas 2009.

Se han desarrollado otras generaciones de KHI que les ha dado un límite de hasta 21.6°F en el subenfriamiento del sistema y un límite de días e incluso semanas en su tiempo de acción. Cuando las condiciones de subenfriamiento superan los 20°F como en los sistemas de aguas profundas que alcanzan los 36°F o superiores como es el caso de los sistemas de aguas ultra profundas, es necesario implementar otro método de inhibición que le permita al operador tener más control sobre el fluido producido durante su tiempo de transporte.

No tienen problema con la cantidad de relación gas aceite (GOR, por sus siglas en inglés) del fluido producido ni con el corte de agua del yacimiento. Cuando el campo lleva bastante tiempo de producción se pueden generar altos cortes de agua, si otras condiciones en el campo permanecen relativamente constantes, para controlar la formación de hidratos solo bastaría con aumentar la concentración del inhibidor.

Para su aplicación primero se debe hacer un análisis de las condiciones de las facilidades de producción en el campo. Los KHI pueden ahorrar hasta un 50% de los costos al usar químicos<sup>19</sup>.

### **2.2.2 Antiglomerantes (AA)**

Los antiglomerantes son productos químicos tensoactivos (surfactantes), que no evitan la formación de hidratos sino la aglomeración los cristales, manteniéndolos con un tamaño por debajo de los milímetros de magnitud, separados y dispersos en el hidrocarburo evitando su aglomeración y crecimiento como un solo cuerpo.

Su funcionamiento se realiza a través de dos mecanismos, en el primero el AA (sal de fosfonio o sal de amonio cuaternario) se introduce en la estructura del hidrato para evitar su crecimiento y en el segundo la cola hidrocarburo del antiglomerante hace que la estructura hidrato – AA formada en el primer mecanismo se disperse en el hidrocarburo y evita su aglomeración. Por esta razón se hace necesaria una fase de hidrocarburo líquido presente ya sea aceite o condensado del gas.

Los AA presentan una limitante a cortes de agua desde un 50% hasta un 75% de la producción y a cantidades de GOR < 100,000 SCF/STB.

En comparación a los cinéticos, los inhibidores antiglomerantes no presentan limitaciones al estar la temperatura del sistema por debajo de la de formación de hidratos en unos 41°F (23°C)<sup>20</sup> o más (condición de subenfriamiento) y tampoco cuando el tiempo de residencia puede ser mayor a las dos semanas. Se requiere que el fluido producido se mantenga emulsionado, especialmente una emulsión

---

<sup>19</sup> Notz, P.K., et al. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. Paper OTC 30913. Offshore Technology Conference 1995.

<sup>20</sup> Cochran Steven. Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments. Paper OTC 15255. Offshore Technology Conference 2003.

inversa sólo así permanece el hidrocarburo líquido como fase continua. Todo esto depende del nivel de agitación que exista en el punto de aplicación.

Los factores que afectan la eficacia de los inhibidores antiglomerantes son el tipo de crudo, la salinidad del agua y el corte de agua producido.

## 2.3 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATOS

En la inhibición de hidratos varios autores han realizado valiosos estudios a nivel de laboratorio y de campo, algunos de los aportes más importantes se presentan a continuación.

### 2.3.1 Pruebas de laboratorio

Las pruebas de laboratorio son llevadas a cabo para constatar la efectividad del inhibidor y consisten en ensayos a prueba y error para determinar cuál es la dosis óptima del químico a utilizar en el sistema al cual se quiere aplicar. Entre las pruebas de laboratorio más ampliamente utilizadas están: la **prueba de alta presión** realizada en celdas o reactores a altas presiones, la **prueba de detección visual** realizada en celdas con ventanilla o mirilla y la **prueba de capilaridad** realizada en circuitos (*loops*) por donde se hace fluir el químico. Otras como pruebas de compatibilidad con materiales y con diferentes sustancias químicas que se aplican al campo son tomadas en cuenta para evaluar diferentes escenarios de aplicación.

- **Pruebas de alta presión.**

La prueba consiste en cargar una celda con el fluido a condiciones iniciales de presión y de temperatura justo por fuera de la región de hidratos esperada (punto A en la figura 20). Las condiciones de presión y temperatura a las cuales se somete el equipo están en el rango de 609,16 – 928,40 psia y de 20,93 – 90 °F<sup>21</sup> respectivamente e incluso hasta presiones de 1200 psia<sup>22</sup>.

La celda se mantiene en continua agitación (para simular el flujo en las líneas) y las temperaturas se varían gradualmente para garantizar el equilibrio entre las fases gaseosa y líquida. El proceso continúa con la disminución gradual de la temperatura en la celda (punto B, ver figura 20) con lo cual los hidratos empiezan a formarse y una caída rápida de presión (entre los puntos B y C) indican que mayor cantidad de moléculas de gas han sido atrapadas dentro de las estructuras de los hidratos.

La disociación de los hidratos se da con un calentamiento gradual del equipo para mantener el equilibrio del proceso hasta llegar a las condiciones de presión y temperatura donde se inició el ciclo de formación del hidrato (curva de calentamiento desde el punto C hasta el punto A).

Si la tasa de enfriamiento en la celda es más lenta propicia condiciones de equilibrio óptimas para que las moléculas de agua se ordenen y formen el

---

<sup>21</sup> SLOAN, E. Dendy & KOH, Carolyn A. Clathrate hydrates of natural gases. Capítulo 3 Hydrate formation and dissociation. 3<sup>ra</sup> edición. CRC Press 2008.

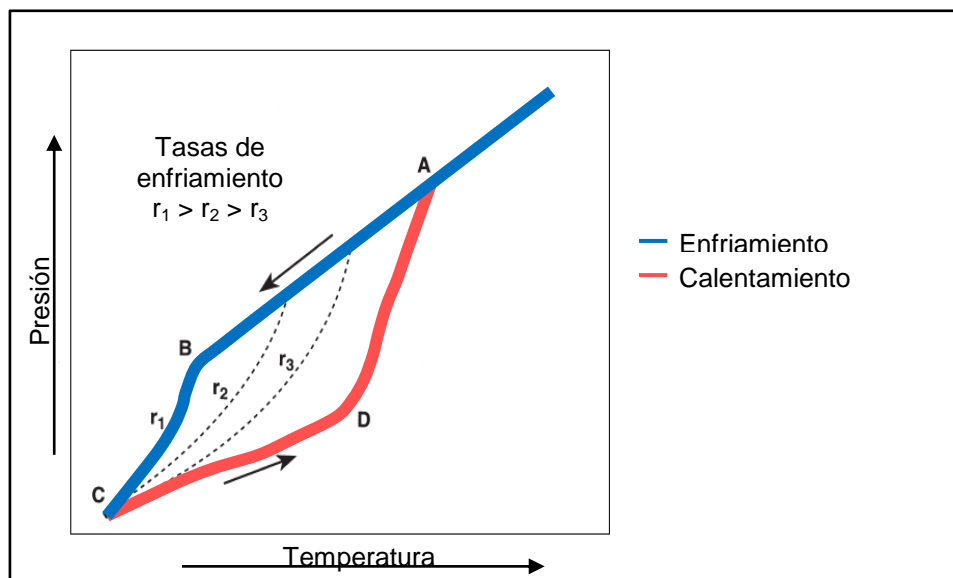
<sup>22</sup> NOTZ, P.K. et al. Application of KHI to gas hydrate problems. Paper OTC 30913. Offshore Technology Conference 1995. Modificada.

crystal de hidrato a menores presiones y altas temperaturas.<sup>23</sup> Ver Figura 20.

Para la analizar el rendimiento de los inhibidores cinéticos se observa el periodo de enfriamiento (desde A hasta C, figura 20) ya que en este ocurre la nucleación de los cristales del hidrato. En el laboratorio se evalúa a una tasa de enfriamiento constante la rapidez con la que el enfriamiento ocurre sin aplicar y con diferentes dosificaciones de inhibidor.

Otra forma de analizar el desempeño de un inhibidor en general es observar las curvas de presión versus el tiempo generadas por los equipos en el laboratorio como se indica más adelante en el **Caso Ejemplo de laboratorio**.

**Figura 20.** Ciclo de formación y descomposición del hidrato.



**Fuente.** NOTZ, P.K. et al. Application of KHI to gas hydrate problems. Paper OTC 30913. Offshore Technology Conference 1995. Modificada.

<sup>23</sup> NOTZ, P.K. et al. Application of KHI to gas hydrate problems. Paper OTC 30913. Offshore Technology Conference 1995. Modificada.

- **Pruebas de detección visual**<sup>24</sup>.

Se realizan con el mismo equipo que se utiliza en las pruebas de altas presión, pero en este caso, las celdas están provistas de una mirilla o una pequeña ventana por donde se aprecia visualmente los fenómenos que se reproduzcan dentro de la celda. El equipo permite agitar o no la celda para simular condiciones de flujo y de cierres respectivamente, por lo tanto esta prueba proporciona más certeza al momento de determinar condiciones de formación de hidratos y calificar el desempeño de los inhibidores. Ver figuras 21 y 22.

**Figura 21.** Imagen de una celda donde hay formación de hidratos.

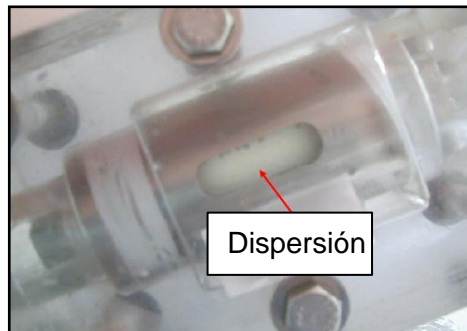


**Fuente.** METHA, A.P., et al. Fulfilling the promise of Low Dosage Hydrate Inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation. Paper OTC – 14057. OTC Mayo 2002.

---

<sup>24</sup> FROSTMAN L.M., et al. Successful Applications of Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors. SPE 65007. 2001.

**Figura 22.** Imagen de una celda donde hay formación pero no hay aglomeración de hidratos.



**Fuente.** METHA, A.P., et al. Fulfilling the promise of Low Dosage Hydrate Inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation. Paper OTC – 14057. OTC Mayo 2002.

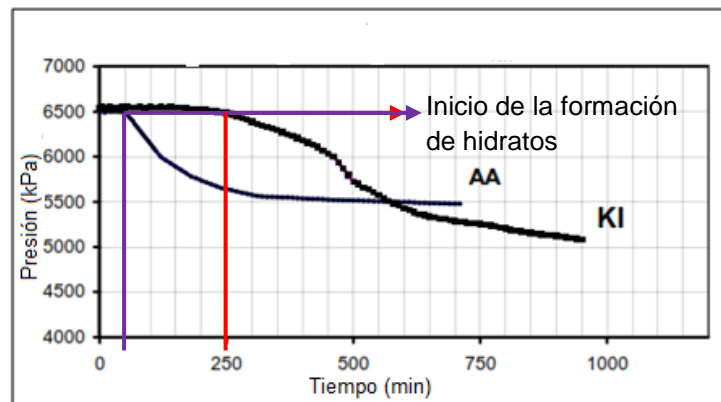
En la figura 25 se esquematiza mediante un diagrama de flujo el proceso de decisión que se hace entorno a la implementación de un método de inhibición, es importante anotar que las pruebas realizadas en laboratorio son de gran ayuda para los operadores y evita la inversión desmedida en proyectos que se vayan a llevar a cabo en el campo.

### **Caso Ejemplo de Laboratorio.**

En el año 2002 para observar las diferencias al aplicar un inhibidor de baja dosis (AA ó KHI) y al emplear una combinación entre estos dos inhibidores se realizaron pruebas de laboratorio (prueba de detección visual) en una autoclave de acero inoxidable (celda) a temperatura constante de 2,5°C y 6500 kPa de presión inicial con una mezcla de gas natural del campo "Green Canyon". La concentración de los químicos a analizar en cada prueba es de 0,3%, teniendo una temperatura de subenfriamiento de 14°C.

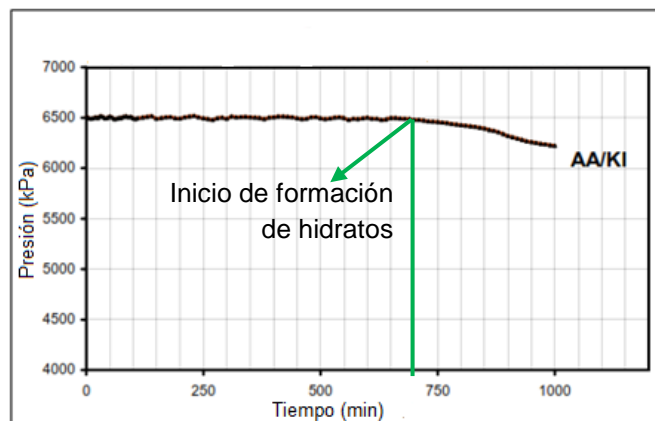
Los resultados de la prueba indicaron que el inhibidor combinado de KHI y AA duplicó el tiempo libre de hidratos (sin caída de presión), en comparación con una prueba a las mismas condiciones usando solamente un polímero KHI. Ver Figura 23 y Figura 24.

**Figura 23.** Resultados al emplear los LDHI individualmente.



**Fuente.** LOVELL Dean, et al. Hydrate Inhibition Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002. Modificada

**Figura 24.** Resultados al combinar los inhibidores de baja dosis AA con KHI.



**Fuente.** LOVELL Dean, et al. Hydrate Inhibition Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002. Modificada

En la misma prueba se observó que el hidrato fue dispersado en la fase acuosa. Pruebas ambientales también fueron realizadas a los mismos KHI y AA a las mismas condiciones, estas pruebas indicaron que la combinación química de los inhibidores de baja dosis es igualmente segura para la vida marina que al inyectarlos individualmente.<sup>25</sup>

### **2.3.2 Pruebas de campo.**

Las pruebas de campo se realizan cuando se considera viable y sólo después se hayan realizados los análisis respectivos en laboratorio.

#### **Caso Ejemplo de campo #1.**

En 1995, en algunos pozos de Texas que presentaban problemas con hidratos de gas natural, se estaba empleando como método de inhibición MeOH a una tasa de 20 a 30 gal/día y aún se presentaban problemas de taponamiento.

Este método fue cambiado por inhibidores de baja dosis, en este caso un inhibidor cinético (polivinilpirrolidona), con menos del 0,3% en la fase acuosa para todos los pozos, mostrando muy buenos resultados.<sup>26</sup> Ver Tablas 5, 6, 7 y 8.

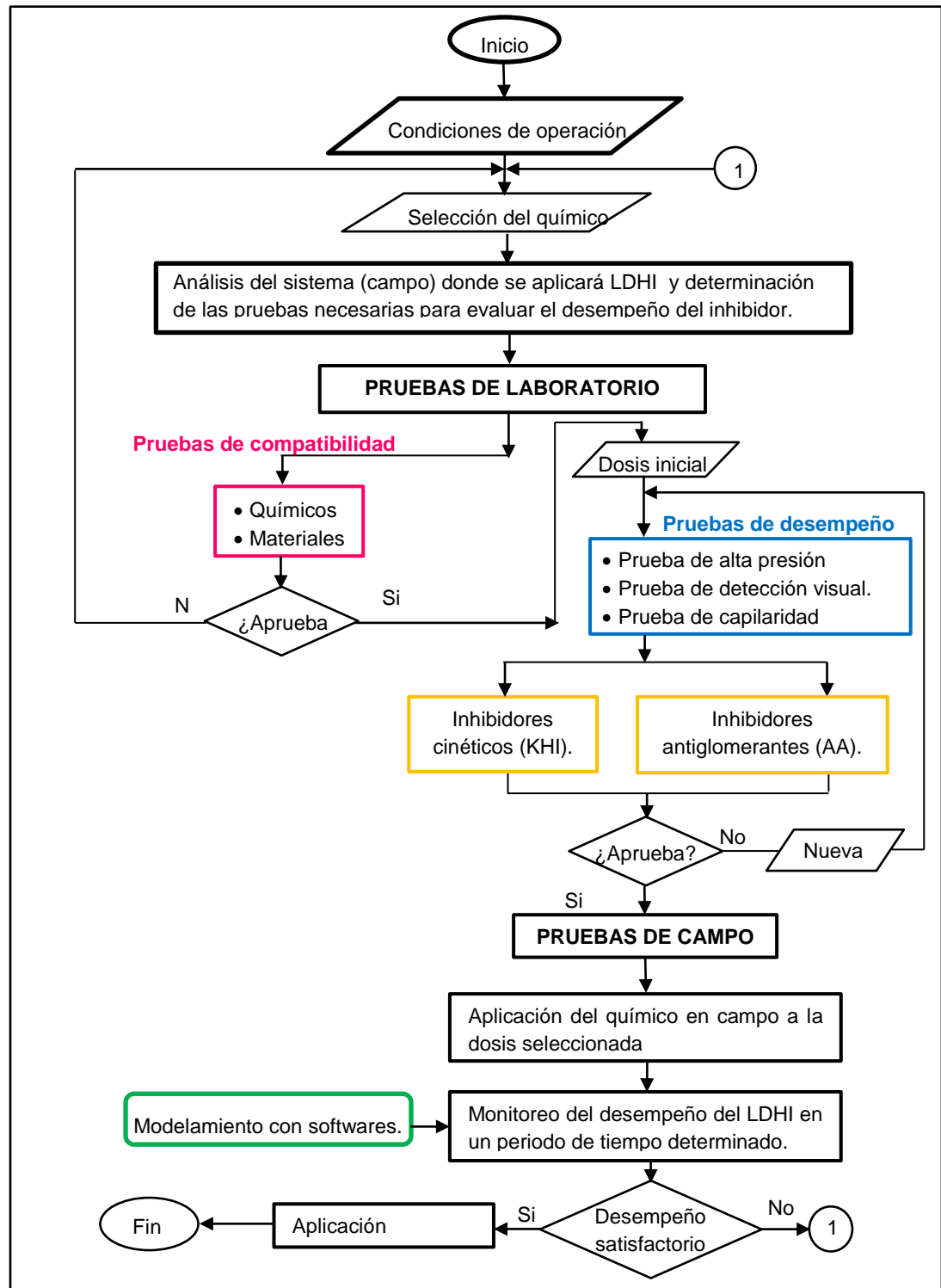
Respecto a los costos también se presentó una disminución como con las tasas de inyección de inhibidor. Ver Tabla 9.

---

<sup>25</sup> Lovell Dean, et al. Hydrate Inhibition Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002.


<sup>26</sup> Notz P.K., Spe, S.B. Bumgardner, Spe, B.D. Schaneman, Spe, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems.1998


**Figura 25.** Diagrama de decisión para implementar un sistema de inhibición de baja dosis.



## Convenciones de la gráfica 25

\* Las condiciones de operación comprenden: rangos de presión y de temperatura en equipos, válvulas y tuberías, tasas de producción de gas, condensados y agua libre, diámetro y longitud de las líneas de transporte y de inyección, facilidades y espacio disponible en plataforma, y químicos manejados por el operador.

 Valoración de criterios funcionales: según el tipo de inhibidor, se analiza mediante el comportamiento de la presión en la celda (caídas de presión indican formación de hidratos) y por observación si la dosis probada cumple con los criterios de evaluación ya sea la no formación de hidratos ó formación pero sin aglomeración a las paredes de la celda o la mirilla.

 Procesos complementarios: a través del uso de software de simulación de propiedades termodinámicas y de manejo del campo, los operadores tienen más criterios para tomar decisiones acerca de implementar un método de inhibición diferente o para monitorear el desempeño del método actual.

**Fuente.** Autores.

---

**Tabla 5.** Pozo WSA 25-6 metanol vs PVP

POZO WSA 25-6		
Método de Inhibición	Metanol	PVP al 4%
Tasa de inyección	30 gal/día	1 a 21 gal/día
Presión	1450 a 2000 psi	900 a 1450 psi
Temperatura	52 a 56°F	45 a 56°F
Producción de Gas	800 a 1200 Mscf/día	400 a 1400 Mscf/día
Condensado	1 a 3 bbl/día	1 a 10 bbl/día
Agua Fresca	2 a 33 bbl/día	1,8 a 40 bbl/día

**Fuente:** NOTZ P.k., SPE, S.B. Bumgardner, SPE, B.D. Schaneman, SPE, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. SPE 30913. 1995. Modificada

**Tabla 6.** Pozo WSA 23-4 metanol vs PVP

<b>POZO WSA 23-4</b>		
<b>Método de Inhibición</b>	Metanol	PVP al 4%
<b>Tasa de inyección</b>	27 gal/día	4,3 gal/día
<b>Presión</b>	2300 psi	2300 psi
<b>Temperatura</b>	52 °F	52 °F
<b>Producción de Gas</b>	750 Mscf/día	750 Mscf/día
<b>Agua Fresca</b>	19 bbl/día	19 bbl/día

**Fuente:** NOTZ P.k., SPE, S.B. Bumgardner, SPE, B.D. Schaneman, SPE, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. SPE 30913. 1995. Modificada

**Tabla 7.** Pozo STATE OF WYOMING V-2 metanol vs PVP

<b>POZO STATE OF WYOMING V-2</b>		
<b>Método de Inhibición</b>	Metanol	PVP al 4%
<b>Tasa de inyección</b>	20 gal/día	2,5 a 20 gal/día
<b>Presión</b>	850 a 1000 psi	850 a 1000 psi
<b>Temperatura</b>	50 °F	50 °F
<b>Producción de Gas</b>	350 Mscf/día	350 Mscf/día
<b>Condensado</b>	10 bbl/día	10 bbl/día
<b>Agua Fresca</b>	2 a 3 bbl/día	2 a 3 bbl/día

**Fuente:** NOTZ P.k., SPE, S.B. Bumgardner, SPE, B.D. Schaneman, SPE, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. SPE 30913. 1995. Modificada

**Tabla 8.** Pozo MCNAMARA NCT 1-#2 metanol vs PVP.

POZO MCNAMARA NCT 1-#2		
<b>Método de Inhibición</b>	Metanol	PVP al 4%
<b>Tasa de inyección</b>	20 a 30 gal/día	2,9 a 10,5 gal/día
<b>Presión</b>	660 psi	660 psi
<b>Temperatura</b>	61 °F	61 °F
<b>Producción de Gas</b>	1200 Mscf/día	1200 Mscf/día
<b>Condensado</b>	4 bbl/día	4,4 bbl/día
<b>Agua Fresca</b>	3 bbl/día	3 bbl/día

**Fuente:** NOTZ P.k., SPE, S.B. Bumgardner, SPE, B.D. Schaneman, SPE, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. SPE 30913. 1995. Modificada

**Tabla 9.** Costos metanol vs PVP.

POZO	METANOL		PVP	
	gal/día	\$/día	gal/día	\$/día
<b>WSA 25-6</b>	30	24	1,8	6,12
<b>WSA 23-4</b>	27	21,6	< 4,3	<14,62
<b>WYOMING V-2</b>	20	16	2,5 a 5	3,7 a 7,45
<b>MCNAMARA NCT 1-#2</b>	25	20	3 a 4	10,20 a 13,60

**Fuente:** NOTZ P.k., SPE, S.B. Bumgardner, SPE, B.D. Schaneman, SPE, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. SPE 30913. 1995. Modificada

### **Caso Ejemplo de campo #2.**

En el año 1999 en el golfo de México el pozo SP89A que tiene una producción entre 13 y 18 MSCFD, presentó problemas de formación de hidratos aún durante el verano en la línea debajo del riser, debido a que la temperatura en el fondo marino (53 – 60 °F) favorece la condensación (3 BPD) del vapor de agua que viaja con el gas. Inicialmente se inyectaban 300 L/día de metanol al cambiar el método de inhibición por uno de baja dosis KHI en este caso el VIMA – VCap, la tasa de inyección pasó a ser de 5L/día de químico durante 6 meses con aproximadamente 6°F de subenfriamiento. Semanalmente se hace un “marraneo” a la tubería y si hay taponamiento con hidratos se inyecta metanol. En Tabla 10 se destacan otros aspectos operacionales tomados en consideración para este caso.

### **Caso Ejemplo de campo #3.**

En un campo de gas ubicado en el sur de Alberta (Canadá) durante el año 2004 se realizó una prueba de 30 semanas donde se comprobó una mezcla sinérgica de dos tipos de inhibidores: termodinámico y LDHI. En el caso del inhibidor de baja dosis se usó un inhibidor antiglomerante el Ice-Chek y como inhibidor termodinámico el metanol. Se hicieron varias pruebas donde se concluyó que la composición de (40 – 60 L)/día de LDHI junto con termodinámico es la mejor opción para el campo aumentando los ingresos mediante la reducción de costos en la regeneración del metanol, de espacio para las instalaciones y del costo de LDHI/día. Ver tabla 11.

**Tabla 10.** Pozo SP89A Metanol vs VIMA - Vcap.

<b>Aplicación del VIMA – Vcap en el Golfo de México</b>		
<b>Método de Inhibición</b>	<b>Inhibición con Metanol</b>	<b>Tratamiento con VIMA – Vcap</b>
<b>Tasa de inyección [gal/día]</b>	79.3	1.32
<b>Concentración en dilución</b>	No	6%
<b>Costos de transporte</b>	Requiere un viaje mensual	Un tanque de 500 gal es el consumo de un año
<b>Costos de químicos [US\$/MMSCF]</b>	4.6 (temporadas frías) y 2.8 (temporadas cálidas)	< 0.5
<b>CAPEX*</b>	Instalaciones para almacenamiento, bombas y líneas de inyección del químico	Se puede manejar tubería submarina sin aislamiento (ahorro desde US\$10 hasta 50 US\$)
<b>Compatibilidad</b>	Si con las facilidades de tratamiento del gas.	Si, con las facilidades on shore. Por su baja dosificación no se presentó emulsificación ni se recurrió a tratamientos adicionales del agua.

\* En general hay costos que se pueden evitar al implementar un sistema de inhibición con LDHI: tamaño en bombas, diseño de las facilidades en plataformas y aspectos concernientes a líneas de inyección del químico.

**Fuente.** TALLEY, L.D et al. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. Paper OTC 11036.1999. Modificada.

**Tabla 11.** Campo de gas en Alberta (Canadá), Metanol vs Ice-Chek.

<b>Aplicación del Ice-Chek en Alberta, Canadá</b>		
<b>Método de Inhibición</b>	<b>Inhibición con Metanol</b>	<b>Tratamiento con Ice-Chek</b>
<b>Tasa de inyección [gal/día]</b>	45.4	9.1 – 13.6
<b>Concentración en dilución</b>	-----	10% - 20% (en metanol)
<b>Costos de químicos [US\$/día]</b>	86.6	-----

**Fuente.** BUDD, Dana et al. “Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field”. Paper SPE – 90422. 2004. Modificada

Los inhibidores de baja dosis antiglomerantes presentan buenos resultados, como ocurrió en el 2005 en un pozo de gas que presentaba problemas de hidratos y usaba como método de inhibición la inyección de metanol a una tasa de 172 gal/día, además de otros procesos como despresurización de la línea y bombeo entre 130 y 550 galones de MeOH para disolver los tapones presentes, junto con un dispersante de asfaltenos a una tasa de 21 gal/día. Cuando se inyectó el inhibidor de hidratos antiglomerante (AA) a 4 gal/día, la tasa de inyección del metanol disminuyó a 27 gal/día, lo cual se traduce a una reducción de 145 gal/día, es decir, un 84%, el uso del dispersante se redujo a un 50%.

Así mismo los inhibidores AA pueden ser empleados en pozo que contienen H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, como quedó demostrado en un pozo en el cual su corriente de gas contenía de 7 a 10% de H<sub>2</sub>S y 3% de CO<sub>2</sub> al que se le inyectaba un inhibidor de corrosión de 275 bpd (para evitar la presencia de corrosión tipo pitting) e inhibidor AA a una tasa de 0,32 gal/bbl de agua producida. Con la inyección de AA se presentó un incremento en la producción de gas de 308 MMSCF que produjeron

ingresos mayores a US\$1,2 MM, y claramente los riesgos HSE se disminuyeron considerablemente.<sup>27</sup>

Unos de los primeros pozos en los que se usó LDHI en Medio Oriente tenían riesgos de corrosión y de formación de hidratos. La corrosión debido a que se tenía gas ácido con 1,8% moles de CO<sub>2</sub> y con 0,54% moles de H<sub>2</sub>S que junto con el agua libre llevaría a una velocidad de corrosión de 0,7 a 0,8 mm/año sin emplear ningún método de inhibición. En cuanto a los hidratos se corría el riesgo de formación durante el invierno donde la máxima temperatura de subenfriamiento era de 8°C.

Para prevenir la corrosión y el riesgo de formación de hidratos se requería de mantener estable el pH mediante la inyección continua de MEG al 70% en peso desde la costa y así mantener el pH > 7,0 junto con metildietanolamida (MDEA por sus siglas en inglés). Si se mantenía estable el pH se podía recuperar hasta un 50% de MEG en solución y según pruebas de laboratorio la tasa de corrosión se esperaba que fuera menor a 0,1 mm/año.

A largo plazo se deseaba inyectar inhibidores de corrosión desde offshore para lo cual se planteó la opción de inyectar inhibidores de baja dosis rápidamente se llegó a la selección de un inhibidor KHI el cual tenía un tiempo de acción de 48 horas durante flujo, 96 horas en cierres y de 12 horas en reinicios con una temperatura de subenfriamiento máxima de 8°C. Se realizaron pruebas en celdas a una presión de 115 bar, las celdas contenían gas condensado y agua destilada en presencia de un inhibidor de corrosión que ya había sido seleccionado previamente por TOTAL TR OIL Services ahora Clariant identificó que HYTREAT 55-038 con un 2% en peso ayuda a prevenir la formación de hidratos más de 6 horas en condiciones de flujo, 96 horas en cierres y 12 horas en el arranque, este

---

<sup>27</sup> V. Thieu, SPE, and L. M. Frostman, SPE, Baker Petrolite, Use of Low-Dosage Hydrate Inhibitors in Sour Systems. SPE 93450. 2005

aditivo también fue termodinámicamente estable durante 60 días a una temperatura de 55°C sin que se degradara.

Debido a que a pocos días de haber iniciado la producción del campo en diciembre del 2001 la línea de inyección del inhibidor termodinámico se rompió accidentalmente, se decidió iniciar la inyección de KHI (el cual había sido estudiado para emplear a largo plazo) con una concentración del 1% en peso con CI a una tasa de 0,5L/MMSCF.

En ese momento los pozos habían sido acidificados por lo cual producían agua con un contenido alto de sal 100 g/L y por regla del dedo gordo 20 g/L de sal reducen en un grado la temperatura de subenfriamiento. Este método fue empleado durante 10 meses mostrando buenos resultados respecto a la inhibición hasta que se reparó la línea del MEG y se pudo continuar con su inyección<sup>28</sup>.

En un pozo de gas, ubicado en el lago Crimson a 200 km al Noroeste de Calgary, Alberta perforado en el año 2000 a una profundidad de 2800 m, fue tratado con LDHI ya que durante la producción se forman hidratos continuamente a una profundidad de 500 a 300 metros. El operador bombeo entre 400 y 500 litros de metanol por día y no podía sostener la producción por más de 16 o 24 horas.

También se intentó usando sustancias químicas que generan calor pero no funcionó, conjuntamente era necesario un inhibidor de corrosión. El alto costo de los productos químicos y de los servicios de limpieza incentivó la búsqueda de una opción menos costosa para mantener el pozo en producción.

Se estimó que la tasa de inhibidor necesaria sería de 3 a 5 litros/día para controlar la formación de hidratos en el pozo, a fin de utilizar los equipos existentes el inhibidor se diluyó al 20% con metanol en un tanque de almacenamiento, esta solución fue bombeada a 30 litros/día (que equivalen a 6 litros/día de inhibidor sin

---

<sup>28</sup> Glénat Phillipe, SPE, Jean Louis Peytavy, Total, Nick Holland-Jones, SPE, Martin Grainger, Clariant. South-Pars Phases 2 and 3: The Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI) Experience Applied at Field Start-up- SPE 88751. 2004

diluir) durante 30 días. En este periodo de tiempo no se presentaron problemas de hidratos.<sup>29</sup>

### **2.3.3 Comparación en costos por medio de métodos comunes y de simulación.**

Para realizar la comparación en costos entre el uso de inhibidores tradicionales versus los de baja dosis se hizo el cálculo de la inversión en dólares/año con la cantidad anual requerida del inhibidor en dos escenarios: antes y después de implementar el método de inhibición con LDHI; la comparación se elabora con el precio actualizado del inhibidor tradicional.

A través de las ecuaciones de Hammerschmidt, de Nielsen - Bucklin y del software HYSYS Process Modeling V7.1 se determina la cantidad requerida de inhibidor termodinámico bajo las condiciones de operación presentadas en la literatura para cada caso.

#### **Caso de Simulación #1. Campo al sur de Alberta, Canadá.**

Este ya fue descrito en el Caso Ejemplo de Campo #3.

La temperatura de operación más crítica (-24°C) en el campo se presentaba durante el invierno, se eligió la presión 1000 psi del casing donde se presentaba el problema de hidratos y partiendo de la curva de formación (Figura 26) de hidratos

---

<sup>29</sup> Lovell Dean, et al. Hydrate Inhibition Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002.

proporcionada por la literatura<sup>30</sup> se obtuvo la temperatura de formación de hidratos para ésta presión. Según la literatura se inyectaban 200L/día de MeOH inicialmente.

### **Cálculos de cantidad necesaria de inhibidor termodinámico por medio de métodos comunes.**

#### **ECUACION DE HAMMERSCHMIDT**

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} \quad (1)$$

Donde:

W: porcentaje en peso en solución acuosa del inhibidor termodinámico.

M: peso molecular del inhibidor termodinámico

K<sub>H</sub>: constante, K<sub>H</sub> = 1297 para ΔT en °C y 2355 para ΔT en °F

ΔT: subenfriamiento, ΔT = T<sub>formación</sub> - T<sub>operación</sub>. A este valor se le suma 3°C como factor de seguridad.

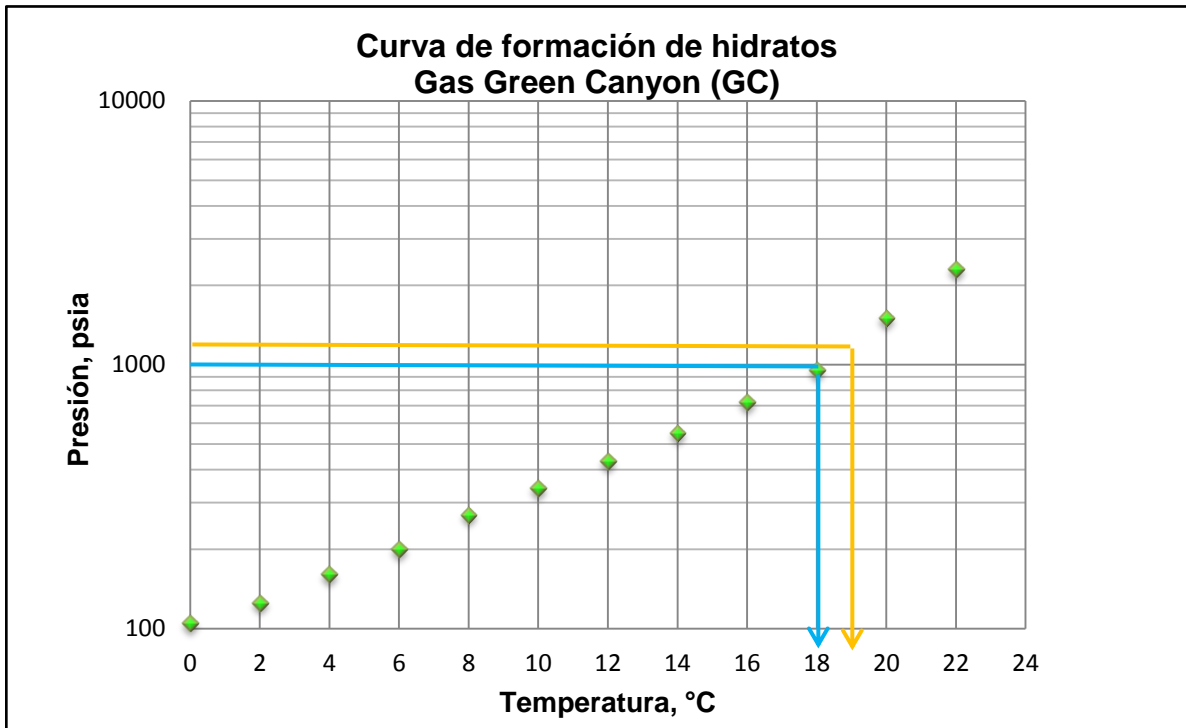
- T<sub>operación</sub> = -24 °C
- Cálculo de la depresión de temperatura (subenfriamiento):

$$\Delta T @ 1000 \text{ psi} = 18 + 24 = 42^\circ\text{C} + 3^\circ\text{C} = 45^\circ\text{C}$$

---

<sup>30</sup> Budd, Dana et al. "Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field". Paper SPE – 90422. 2004.

**Figura 26.** Curva de formación de hidratos para el gas Green Canyon.



**Fuente.** BUDD, Dana et al. Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field. Paper No.90422. SPE 2004. Modificada.

- Masa molar del inhibidor (MeOH):  $M = 32,04 \text{ g/gmol}$
- Cálculo de la concentración de inhibidor en porcentaje en peso en la fase acuosa.

$$W @ 1000 \text{ psi} = \frac{100 * 32,04 * 45}{1297 + (32,04 * 45)} = 52,643 \%wt$$

Este porcentaje en peso se encuentra fuera del rango de aplicabilidad de la ecuación de Hammerschmidt pues supera el máximo permitido que corresponde a 30%wt para el metanol.

## ECUACION DE NIELSEN - BUCKLIN

Esta ecuación posee un rango de aplicabilidad más amplio que la ecuación de Hammerschmidt hasta de un 88% (porcentaje en peso) para soluciones con metanol.

$$x_M = 1 - \exp\left[\frac{-\Delta T}{72}\right] \quad (2)$$

Donde:

$x_M$ : es la fracción molar del metanol

$\Delta T$ : subenfriamiento,  $\Delta T = T_{\text{formación}} - T_{\text{operación}}$ . A este valor se le suma 3°C como factor de seguridad.

$$X_M = \frac{x_M * M_M}{18.015 + x_M(M_M - 18.015)} \quad (3)$$

Donde:

$X_M$ : fracción en peso del metanol

$M_M$ : peso molecular del metanol

- $T_{\text{operación}} = -24 \text{ °C}$
- $\Delta T @ 1000 = 18 + 24 = 42\text{°C} + 3\text{°C} = 45\text{°C}$
- Masa molar del inhibidor (MeOH):  $M = 32,04 \text{ g/gmol}$
- Calculo de la concentración de inhibidor ( $x_M$ ) y del porcentaje en peso desde la fracción molar ( $X_M$ )

$$x_M @ 1000 \text{ psi} = 1 - \exp\left[\frac{-45}{72}\right] = 0,46474$$

$$X_M = \frac{0,46474 * 32,04}{18.015 + 0,46474(32,04 - 18.015)} = 0,60695$$

- Producción de agua:  $0,01 \text{ m}^3/\text{día} = 10 \text{ kg}/\text{día}$
- Calculo de la masa del inhibidor:

$$m_{\text{inh}} @ 1000 \text{ psi} = \frac{0,60695 \cdot 10}{1 - 0,60695} = 15,442 \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

- Calculo de la tasa de metanol a inyectar:

$$q_{\text{inh}} @ 1000 \text{ psi} = \frac{15,442}{792} = 0,019497 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} = 19,497 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

- Para determinar la cantidad total de MeOH es necesario hallar las pérdidas en el gas (0,001225%wt) y el condensado (0,0090%wt), se obtuvieron por medio del software Hysys Process Modeling.

$$0,001225 \%wt \times 120600 \frac{\text{kg}}{\text{día}} = 118,07 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{792 \text{ kg}} = 0,186534 \frac{\text{m}^3}{\text{día}}$$

$$\text{pérdidas de MeOH en el gas} = 186,534 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

$$0,0090 \%wt \times 697,92 \frac{\text{kg}}{\text{día}} = 6,28 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{792 \text{ kg}} = 0,007929 \frac{\text{m}^3}{\text{día}}$$

$$\text{pérdidas de MeOH en el condensado} = 7,929 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

- Cantidad total de MeOH requerida

$$@ 1000 \text{ psi} = 19,497 + 186,534 + 7,929 = 213,96 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

### Simulación con el software HYSYS Process Modeling V7.1

Para realizar el cálculo total de MeOH necesario para prevenir la formación de hidratos en el campo de Alberta que contaba con dos pozos, se realizó el cálculo de inhibidor para una sola corriente de gas que representa la producción máxima total de los dos pozos.

En las tablas 12, 13 y 14 se muestran las condiciones de simulación, composición del gas y del condensado del fluido del campo Alberta.

**Tabla 12.** Datos del campo que se utilizaron en la simulación son el software Hysys Process Modeling.

Dato	Valor	Unidades
Presión de aplicación del inhibidor (mínima en el casing)	1000,0	Psia
Temperatura de aplicación del inhibidor (casing)*	- 24,0	°C
Presión en cabeza de pozo (mínima en el tubing)	600,0	Psia
Temperatura en cabeza de pozo*	006,0	°C
Presión de separación (mínima presentada)	300,0	Psia
Temperatura de separación (promedio)	010,0	°C
Tasa de producción de gas **	150000	m <sup>3</sup> /día
Tasa de producción de condensados	002,5	m <sup>3</sup> /día
Tasa de inyección de metanol inicial	200,0	L/día

\* Se tomaron los escenarios más severos.

\*\* Máxima capacidad de producción de los pozos.

**Fuente.** BUDD, Dana et al. Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field. Paper SPE – 90422. SPE 2004.

El proceso de simulación con **Hysys Process Modeling AspenTech Software** se realizó de la siguiente forma. Ver Figura 27 y Figura 28.

Se tomó un “Mixer” de la paleta de objetos para crear la corriente que caracterice al fluido del campo Alberta (gas + agua libre + condensado), la corriente resultante

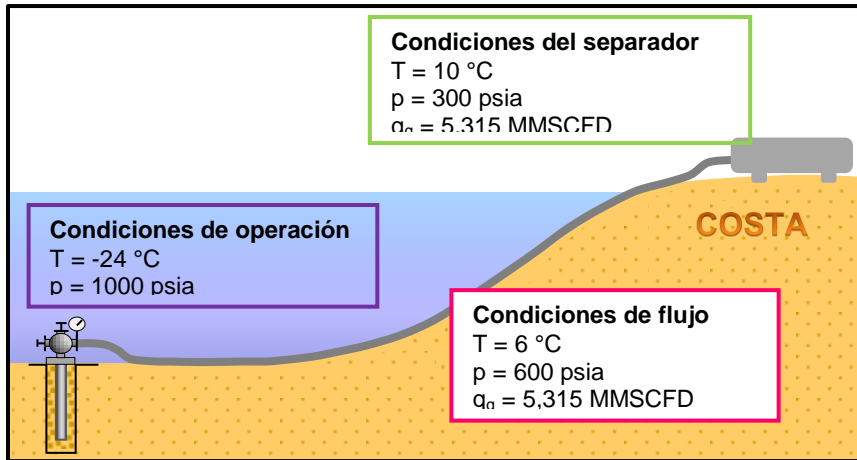
presenta problemas por formación de hidratos tipo SII como se indica en la figura 29 donde la temperatura de formación de hidratos es de  $-3,78\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ventana de “Hydrate Formation Utility”) y la de operación de la corriente es de  $-23,42\text{ }^{\circ}\text{C}$  (subenfriamiento de  $19,64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para simular la inhibición con MeOH se hace un balance con corrientes de entrada “*Alberta Fluid*” y “*Metanol*” y como corriente de salida “*Gas to Wellhead*” que es la corriente de fluido ya inhibido.

**Tabla 13.** Composición en porcentaje molar de las corrientes Green Canyon y Alberta Gas en la simulación con el software Hysys Process Modeling.

Componente	Gas Campo Alberta
Nitrógeno	04,90
Dióxido de carbono	04,90
Metano	81,00
Etano	05,70
Propano	01,95
i-butano	00,29
n-butano	00,45
i-pentano	00,16
n-pentano	00,13
Hexano	00,12
Heptano	00,10

**Fuente.** BUDD, Dana et al. Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field. Paper SPE – 90422. SPE 2004.

**Figura 27.** Condiciones de simulación Campo Alberta.



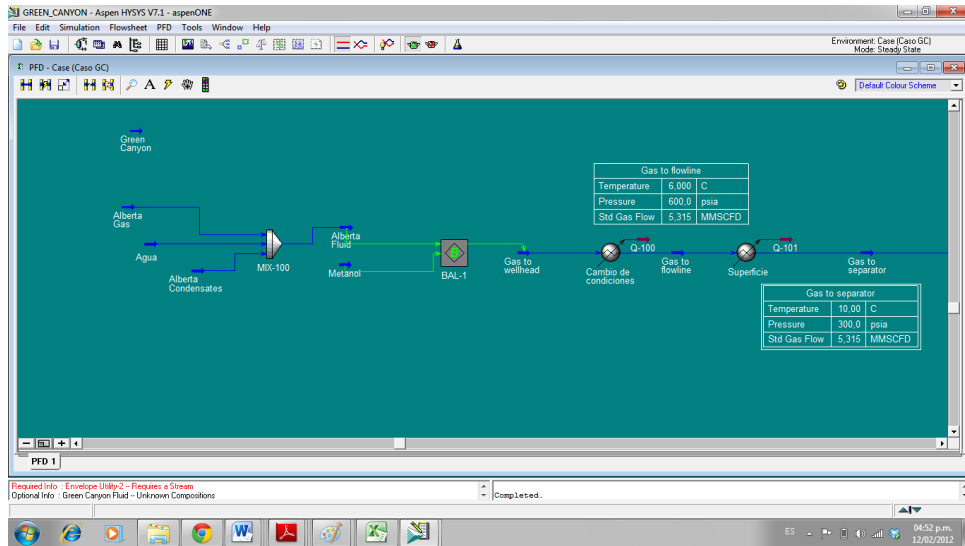
Fuente. Autores.

**Tabla 14.** Composición en porcentaje molar de la corriente Alberta Condensates en la simulación con el software Hysys Process Modeling.

Componente	Condensado
Pentanos	08,15
Hexanos	16,80
Heptanos	30,77
Octanos	17,11
Nonanos	10,09
Decanos	05,68
Undecanos	04,08
Dodecanos	03,18
Tridecanos	02,22
Tetradecanos	01,25
Pentadecanos	00,70
Hexadecanos	00,20
Heptadecanos	00,49

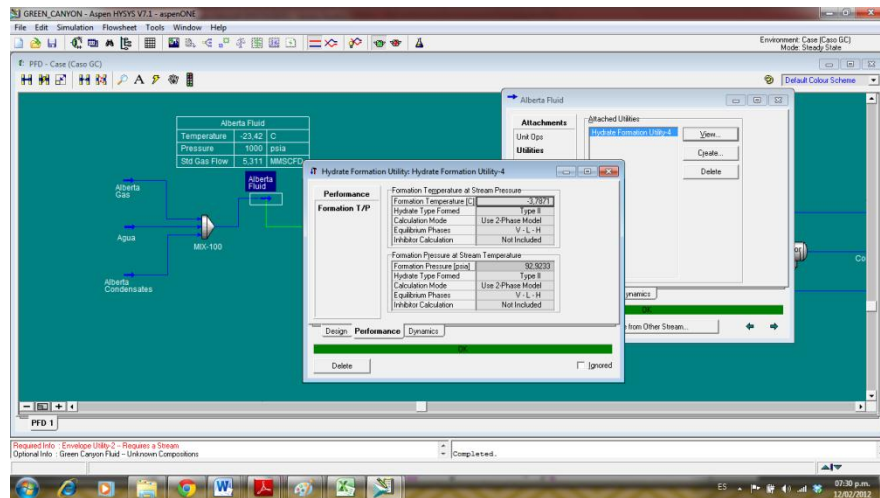
Fuente. BUDD, Dana et al. Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field. Paper SPE – 90422. SPE 2004.

Figura 28. Simulación Campo Alberta.



Fuente. Autores.

Figura 29. Formación de hidratos Campo Alberta.



Fuente. Autores.

- **Inhibición.**

Se disponen en paralelo la ventana de “Hydrate Formation Utility” de la corriente a inhibir (*Gas to Wellhead*) y el *Workbook* del caso. El objetivo es llevar la temperatura de formación del hidrato a un valor ligeramente menor que la de

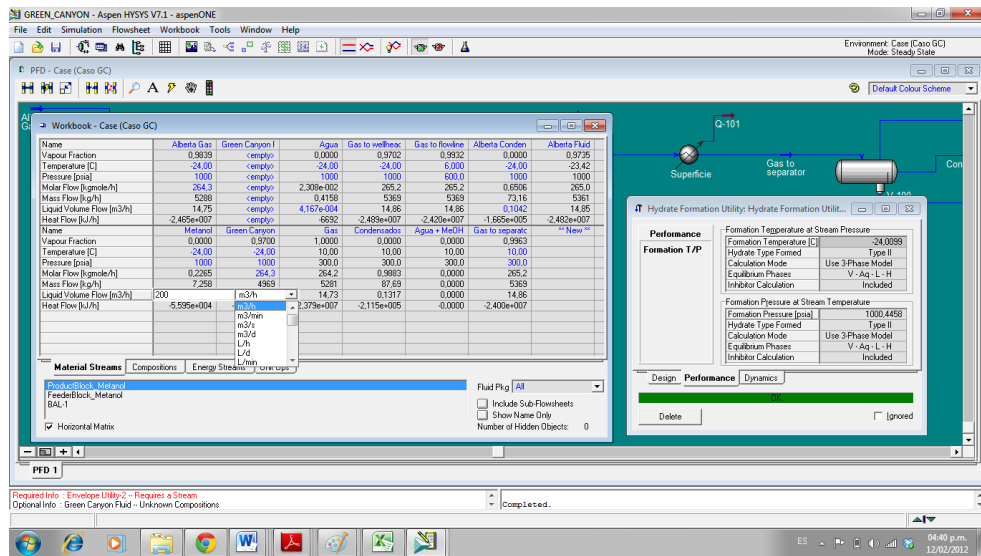
operación. En la figura 30 se muestra la casilla donde se varía la tasa de inyección del metanol (Liquid Volume Flow) y en la figura 31 se indica que para lograr reducir un poco la temperatura de formación del hidrato a  $-24,0099\text{ }^{\circ}\text{C}$  se requieren  $9,121 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{h}$ , es decir unos 218,904 L/día un valor cercano al calculado anteriormente y al presentado por la literatura. Ver tabla 12.

Después del proceso de inhibición de la corriente en su recorrido a la costa se ve sometida a diferentes cambios de presión y de temperatura debido a la topografía del suelo marino, temperatura del agua del mar y condiciones ambientales según las épocas durante el año. En el PFD (Process Flow Diagram) se ubicaron dos enfriadores “Coolers” el primero para simular las condiciones entre cabeza de pozo y la línea de flujo y el segundo para llevar la corriente a las condiciones de superficie estipuladas. Ver tabla 12.

- **Pérdidas del inhibidor.**

Para la inyección del metanol se deben considerar las pérdidas de éste en el gas y en la fase de hidrocarburos líquida. Para obtener la cantidad de pérdidas por medio del simulador Hysys Process Modeling V7.1 se introduce en el PFD un separador de tres fases, con corriente de entrada “Gas to Separator” y corrientes de salida: “Gas”, “Condensados” y “Agua + MeOH”. El simulador calcula las tasas de flujo másico de cada una como sus fracciones másicas.

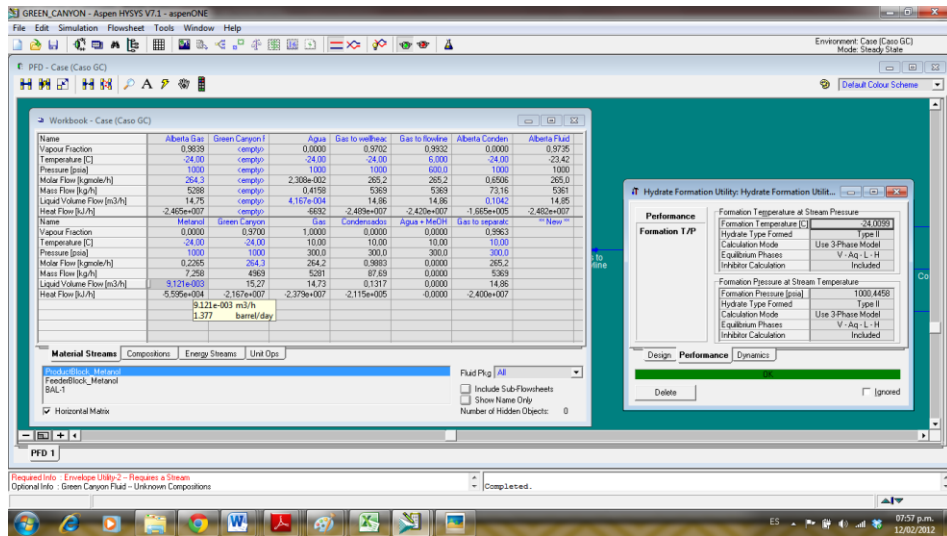
**Figura 30.** Variación de la tasa de MeOH.



Fuente. Autores.

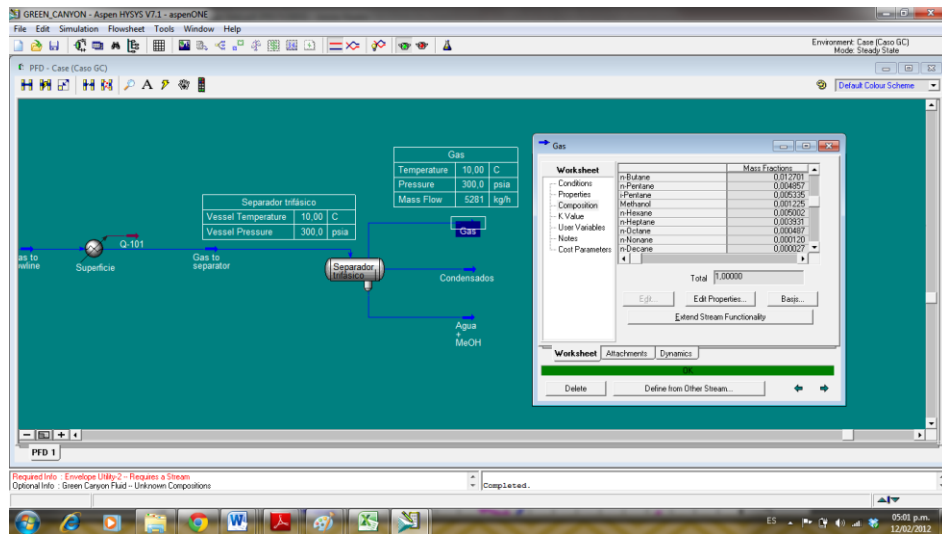
Para calcular las pérdidas en el gas, se calcula el flujo másico del metanol multiplicando la fracción en masa o peso del MeOH por el flujo másico de la corriente “Gas” (Figura 32). Para las pérdidas en la corriente “Condensados” se realiza el mismo procedimiento (Figura 33).

Figura 31. Cantidad de MeOH



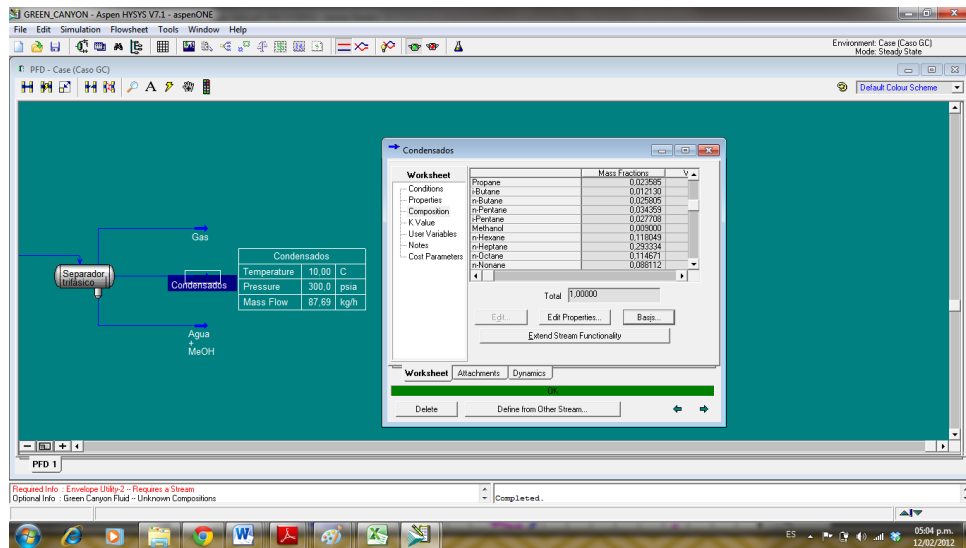
Fuente. Autores.

Figura 32. Pérdidas de MeOH en el gas.



Fuente. Autores.

Figura 33. Pérdidas de MeOH en el condensado.



Fuente. Autores.

En la tabla 15 se muestran las pérdidas calculadas a partir del caso simulado en Hysys Process Modeling V7.1.

**Tabla 15.** Pérdidas del metanol en las corrientes “Gas” y “Condensados”.

Corriente	Flujo másico [kg/h]	Fracción en peso del MeOH	Flujo másico del MeOH [kg/h]	Pérdidas de MeOH [L/día]
<b>Gas</b>	5281	0,001225	6,4692	196,03712
<b>Condensados</b>	87,69	0,009000	0,7892	023,91545
			<b>Total Pérdidas</b>	219,9526

**Fuente.** Autores.

El valor calculado de pérdidas es cercano al requerido en el balance donde se simuló el proceso de inhibición con metanol. El valor presentado en la tabla es un poco mayor debido a las condiciones a las cuales se encuentra los fluidos en el separador.

Los resultados obtenidos por las diferentes formas de cálculo se presentan en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Resultados cantidad necesaria de MeOH para evitar la formación de hidratos.

MÉTODO	CANTIDAD DE MeOH (L/día)
<b>Literatura</b>	200
<b>Hammerschmidt</b>	--
<b>Nielsen – Bucklin</b>	213,96
<b>HYSYS</b>	219,95

**Fuente.** Autores.

El precio del metanol<sup>31</sup> es de 1,34 US\$/gal, para calcular el costo anual se tomaron de los resultados obtenidos a través del simulador HYSYS Process Modeling V7.1 y se compararon con el gasto anual que se tendría al costo actual del metanol implementando la inhibición con Ice Chek.

### **HYSYS Process Modeling V7.1**

$$\text{Costo @ 1000 psi} = 219,95 \frac{L}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ gal}}{3,785 L} \times 1,34 \frac{\text{US\$}}{\text{gal}} \times 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 28422 \frac{\text{US\$}}{\text{año}}$$

Al implementar LDHI en este caso el Ice-Chek (inhibidor de baja dosis AA), la tasa aproximada de metanol consumida es de 35 L/día lo cual genera un ahorro de 23899,27  $\frac{\text{US\$}}{\text{año}}$  en costos por MeOH, lo que corresponde a un ahorro del 84%.

### **Caso de Simulación #2. Aplicación de KHI en un campo offshore en el Golfo de México.**

Este caso se mencionó en el Caso Ejemplo de campo #2.

En un Campo en el Golfo de México el cual en la base del riser de la línea exportadora del gas desde la plataforma marina South Pass 89A (SP89A) hasta la West Delta 73 A/D (WD73) operadas por la compañía Exxon presentaba problemas de formación de hidratos. La línea de 8 in de diámetro y de 28 mi de longitud requería 300L/día (79,26 gal/día) de metanol para evitar la formación de hidratos y durante el año presentaba un rango de subenfriamiento entre 5 y 10 °F.

---

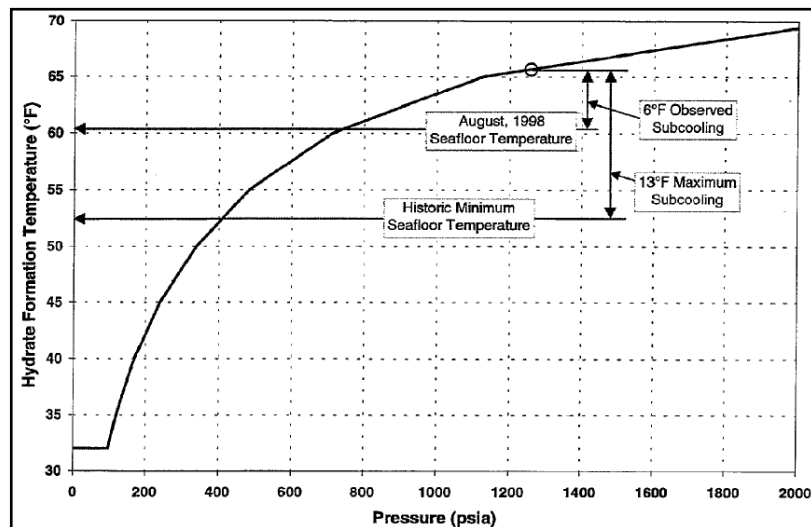
<sup>31</sup>Precio del MeOH disponible en [http:// www.methanex.com/products/methanolprice.html](http://www.methanex.com/products/methanolprice.html)

Desde la plataforma SP89A se transportan entre 13 y 18 MMSCF que condensa alrededor de 3 BPD de agua en la línea debido a las temperaturas del suelo marino.

Para su aplicación, a las bombas se le redujeron sus diámetros de 16 mm a 3 mm y no se utilizaron plumillas de inyección porque podría intensificar la dispersión del químico inyectado.

Para obtener la dosificación correcta del inhibidor se simuló en un software la curva de formación de hidratos. El Campo requería aplicar 5 gal/MMSCFD de metanol para inhibir los hidratos de gas en las condiciones más severas, es decir a un subenfriamiento de 13 °F (Ver Figura 34). La presión y temperatura de operación son 1260 psia y 60,5 °F y la temperatura de formación de hidratos a la presión de operación es de 65,05 °F. Ver Figura 34.

**Figura 34.** Curva de predicción de hidratos.



**Fuente.** TALLEY, L.D y MITCHELL, G.F. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. EXXON Production Research Company. Paper OTC – 11036. Offshore Technology Conference 1999. Modificada.

En el documento donde se expone este caso de aplicación en campo no se proporciona la composición del gas que produce el campo, sólo se hace referencia a la producción de gas y la de agua libre por día, por lo cual se asumió que la producción de condensados son trazas.

Para realizar la simulación se buscó en la literatura un documento donde se registrara la composición de un gas, que presentara trazas como producción de condensados y que proviniera también del Golfo de México. En la tabla 17 se muestra la composición del gas seleccionado para hacer la simulación y en la tabla 18, las condiciones de operación de la línea de flujo.

**Tabla 17.** Composición del gas usada en la simulación.

Componente	Fracción molar
Nitrógeno	0,2566
Dióxido de carbono	0,6185
Metano	88,5427
Etano	1,1668
Propano	0,6749
i-butano	0,2447
n-butano	0,2943
i-pentano	0,2011
n-pentano	0,1724
Hexanos	0,3138
Heptanos	7,5141

**Fuente.** SZYMCZAK, S., SANDERS, K., PAKULSKI, M. y HIGGINS T. Chemical Compromise: a thermodynamic and Low-Dose Hydrate-inhibitor Solution for hydrate control in the Gulf of Mexico. Paper SPE – 96418. SPE 2005.

**Tabla 18.** Datos del campo que se utilizaron en la simulación con el software Hysys Process Modeling.

Dato	Valor	Unidades
Presión de aplicación del inhibidor	1260,0	psia
Temperatura de aplicación del inhibidor*	52,5	°F
Tasa de producción de gas **	18	MMSCFD
Tasa de producción de condensados	Trazas	BPD
Tasa de producción de agua	3	BPD
Tasa de inyección de metanol inicial	300,0	L/día

\*Se tomó el escenario más severo.

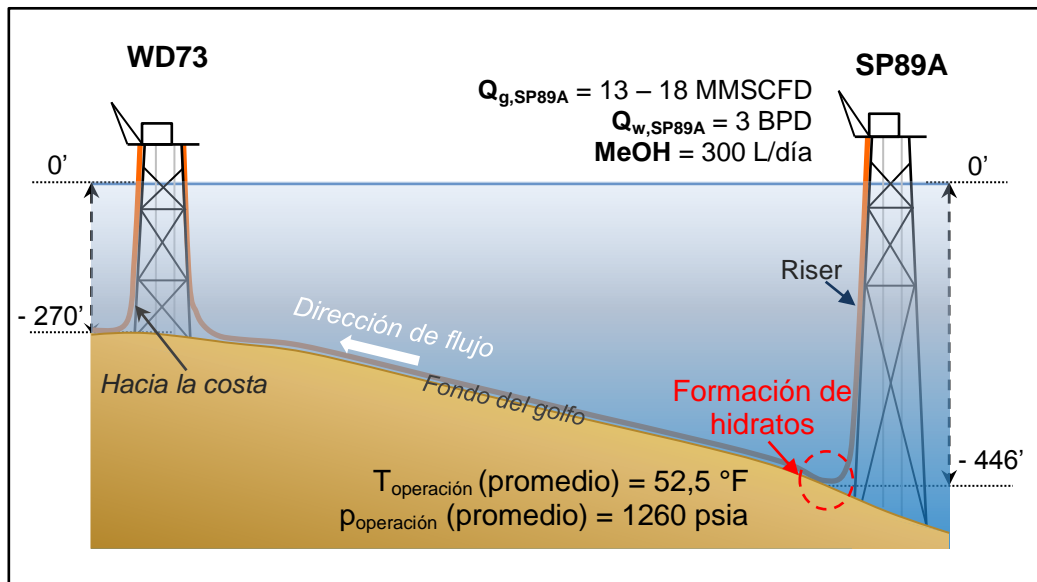
\*\* Máxima capacidad de producción del pozo.

**Fuente.** TALLEY, L.D y MITCHELL, G.F. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. EXXON Production Research Company. Paper OTC – 11036. Offshore Technology Conference 1999. Modificada.

En la figura 35 se muestra un esquema del caso. El problema de formación sólo se presentaba entre las plataformas SP89A y WD73, en el recorrido del gas hacia la costa desde la plataforma WD73 la tubería no presentaba restricciones de flujo ya que las condiciones del suelo marino no favorecían la formación de hidratos de gas.

Para realizar la comparación de costos como en el caso de simulación #1 se calculó la cantidad de metanol requerida para evitar la formación de hidratos en la parte baja del riser en la plataforma SP89A (ver figura 35) mediante la ecuación de Hammerschmidt, de Nielsen Bucklin y por medio la simulación con HYSYS Process Modeling V7.1 se realizaron los cálculos correspondientes para hallar la cantidad de inhibidor termodinámico requerido por la corriente de gas

**Figura 35.** Vista de perfil de la ubicación de la línea exportadora donde se presenta el problema por formación de hidratos.



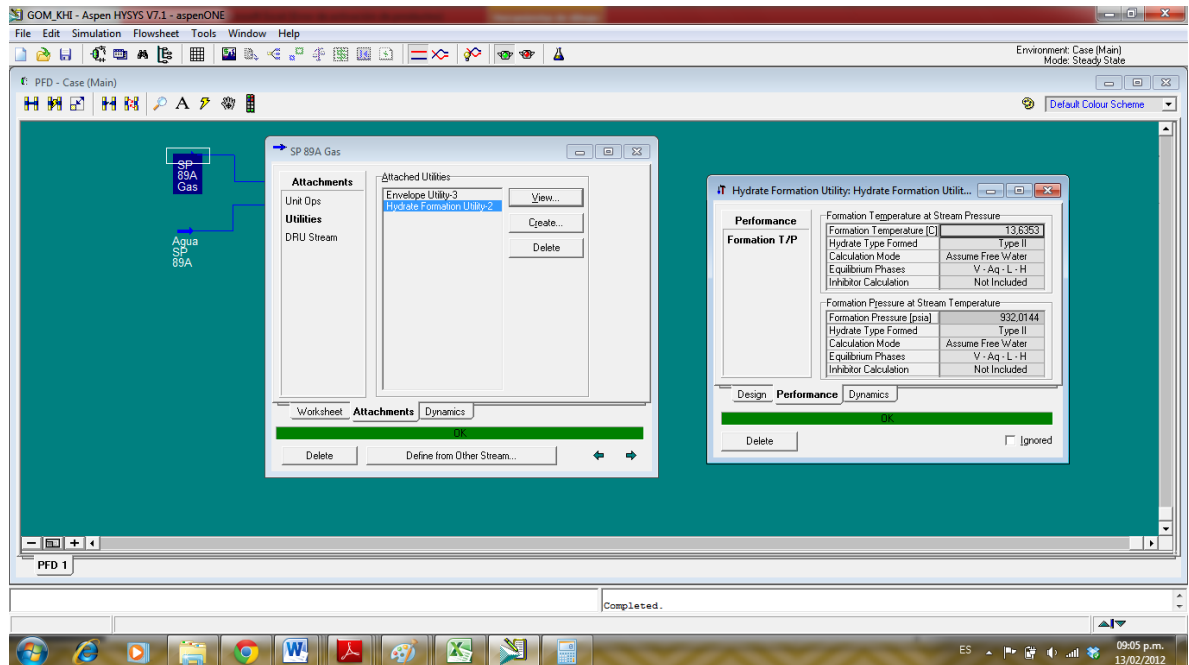
**Fuente.** TALLEY, L.D y MITCHELL, G.F. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. EXXON Production Research Company. Paper OTC – 11036. Offshore Technology Conference 1999. Modificada.

Al hacer una analogía en la composición de la corriente de gas de este caso con otra presentada en el Golfo de México, se tomó la temperatura de formación de hidratos como la calculada por HYSYS Process Modeling V7.1, ver figura 36.

### ECUACIÓN DE HAMMERSCHMIDT

Por medio de la ecuación (1) se calcula la cantidad de metanol requerido a una presión de 1260 psia y una temperatura de 11,39 °C (52,5 °F). La temperatura de formación de hidratos es de 13,63 °C.

**Figura 36.** Temperatura de formación de hidratos calculada por HYSYS Process Modeling V7.1.



**Fuente.** Autores

- $\Delta T @ 1260 = 13,63 - 11,39 = 2,24 \text{ } ^\circ\text{C} + 3^\circ\text{C} = 5,24 \text{ } ^\circ\text{C}.$
- Cálculo de la concentración de inhibidor en porcentaje en peso en la fase acuosa.

$$W @ 1260 \text{ psi} = \frac{100 \cdot 32,04 \cdot 5,24}{1297 + (32,04 \cdot 5,24)} = 11,46 \% \text{wt.}$$

- Producción de agua: 3BPD = 476,91 L/día = 476,91 kg/día
- Cálculo de la masa del inhibidor:

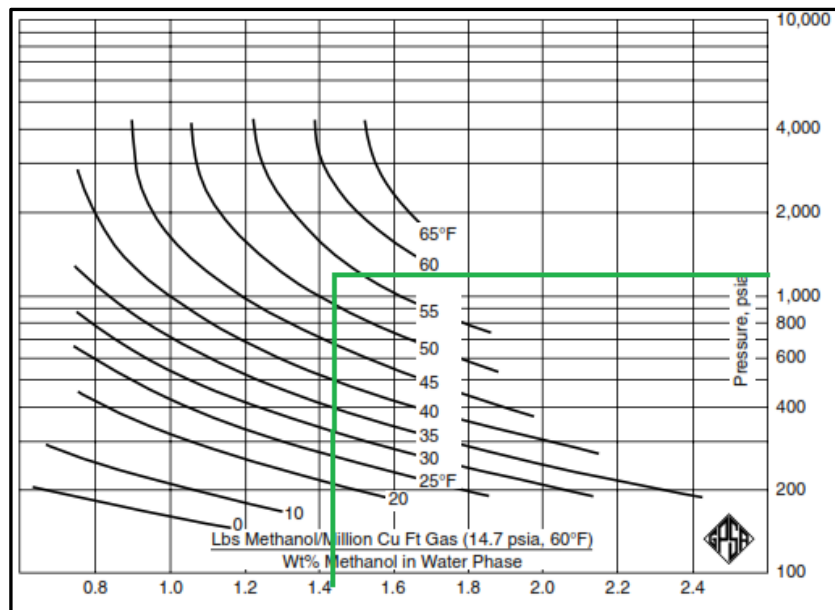
$$m_{inh} @ 1260 \text{ psia} = \frac{0,1146 \cdot 476,91}{1 - 0,1146} = 61,73 \frac{kg}{día}$$

- Cálculo de la tasa de metanol para inhibir la formación de hidratos. La densidad del metanol es de 792,00 kg/m<sup>3</sup>:

$$q_{inh} @ 1260 \text{ psia} = \frac{61,73}{792} = 0,07794 \frac{m^3}{día} = 77,94 \frac{L}{día}$$

El procedimiento para determinar la cantidad total de MeOH necesario se determina sumando la cantidad requerida de metanol para la inhibición más las pérdidas por vaporización (en el gas) más las pérdidas de metanol en los líquidos. A continuación, por medio de la figura 37 se calculan las pérdidas por evaporización.

**Figura 37.** Pérdidas de metanol en el gas.



**Fuente.** Gas Processors Suppliers Association. Dehydration. Capítulo 20. Libro electrónico. Décimasegunda edición. GPSA 2004. Modificada.

$$Pérdidas \ de \ inhibidor = pérdidas \ en \ el \ gas \times tasa \ de \ producción \ de \ gas \times \%wt$$

$$\text{Pérdidas de inhibidor} = (1,45 \times 13 \times 11,46)$$

$$\text{Pérdidas de inhibidor} = 216,02 \frac{\text{lb}}{\text{día}} = 97,99 \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

$$\text{Pérdidas de inhibidor} = 97,99 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \div 792 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 1000 = 123,72 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

La cantidad total de MeOH necesario para inhibir la formación de hidratos de gas es:

$$\text{Pérdidas de inhibidor} = \left(61,73 + 97,99 \frac{\text{kg}}{\text{día}}\right) \div 792 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,201666 \frac{\text{m}^3}{\text{día}}$$

$$\text{Pérdidas de inhibidor} = 201,67 \frac{\text{L}}{\text{día}}$$

### ECUACION DE NIELSEN BUCKLIN

Por medio de la ecuación (2) se calcula la fracción molar y el porcentaje en peso del metanol en la fase acuosa por medio de la ecuación (3).

$$x_M @ 1260 \text{ psia} = 1 - \exp \left[ \frac{-5,24}{72} \right] = 0,07019$$

$$X_M = \frac{0,07019 * 32,04}{18.015 + 0,07019(32,04 - 18.015)} = 0,11837$$

- Producción de agua: 3BPD = 476,91 L/día = 476,91 kg/día
- Calculo de la masa del inhibidor:

$$m_{\text{inh}} @ 1260 \text{ psi} = \frac{0,11837 * 476,91}{1 - 0,11837} = 64,031 \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

- Calculo de la tasa de metanol a inyectar:

$$q_{inh} @ 1260 \text{ psia} = \frac{64,031}{792} = 0,080847 \frac{m^3}{día} = 80,847 \frac{L}{día}$$

- El procedimiento para determinar la cantidad total de MeOH es necesario se realiza de igual forma que en el método anterior.

$$Pérdidas \text{ de inhibidor} = 123,72 \frac{L}{día}$$

- La cantidad total de MeOH necesario para inhibir la formación de hidratos de gas es:

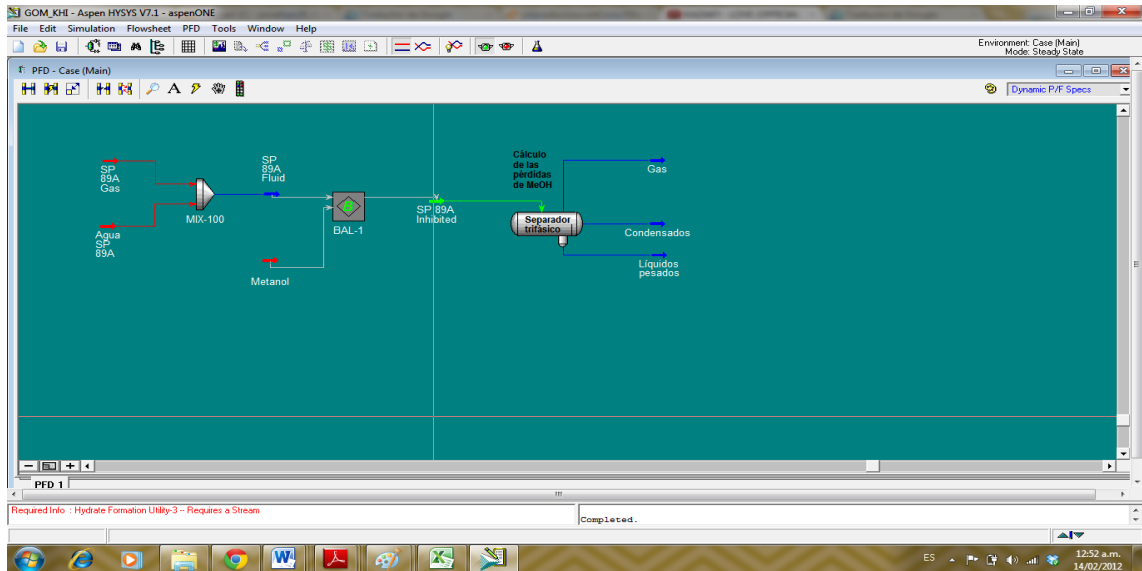
$$V_{MeOH} = 80,85 + 123,72 = 204,57 \frac{L}{día}$$

### **Simulación con HYSYS Process Modeling V7.1 – AspenTech Software.**

En la tabla 18 se muestran los datos utilizados en la simulación.

En la figura 38 se muestra el esquema del PFD para este caso, mediante un “Mixer” a las condiciones de operación se logró obtener el fluido (corriente “SP89A Fluid”) que va a ser inhibido y que presenta problemas por formación de hidratos (ver figura 39).

**Figura 38.** Esquema de simulación del caso de simulación #2.

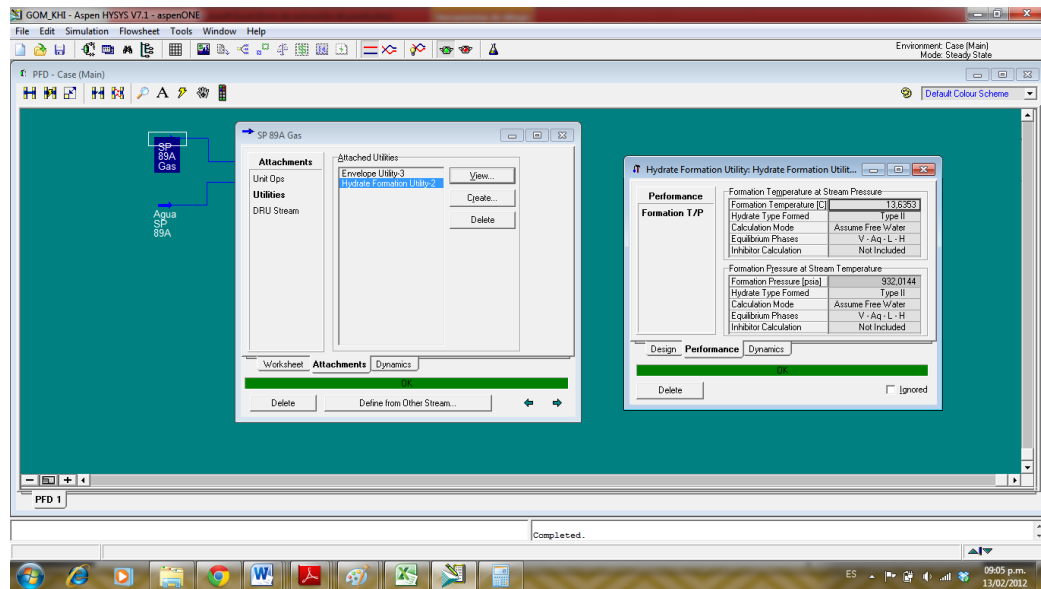


**Fuente.** Autores.

- **Inhibición.**

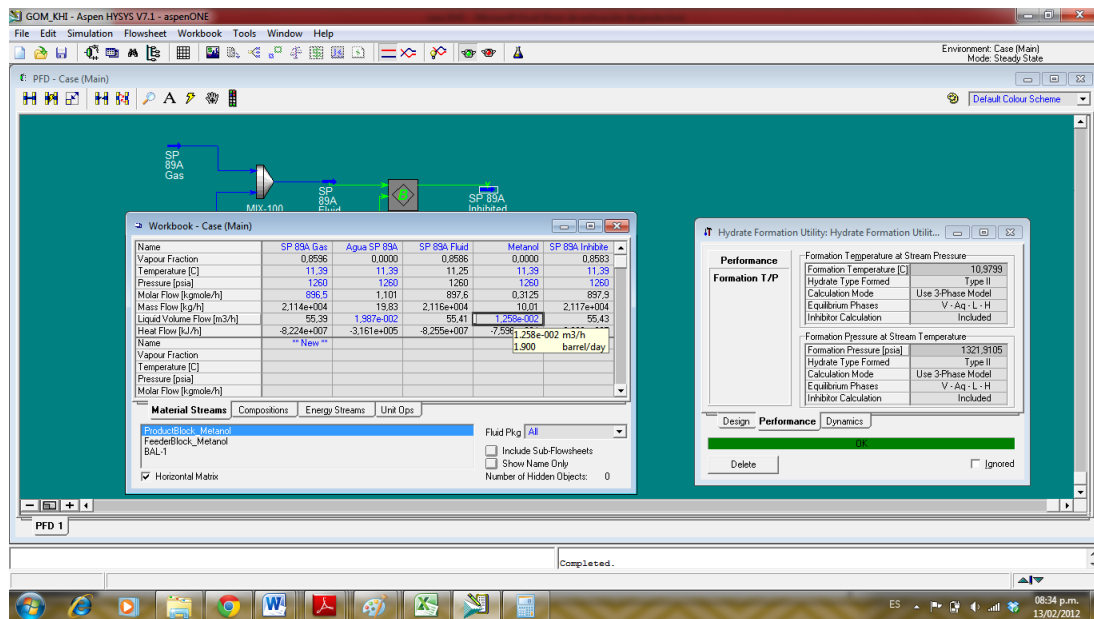
Se disponen en paralelo la ventana de “Hydrate Formation Utility” de la corriente a inhibir (*SP89A Inhibited*) y el *Workbook* del caso. El objetivo es llevar la temperatura de formación del hidrato a un valor ligeramente menor que la de operación. En la figura 40 se indica que para lograr reducir un poco la temperatura de formación del hidrato a 10,98 °C se requieren 1,9 BPD de metanol, es decir unos 302,043 L/día un valor cercano al presentado en la literatura.

**Figura 39.** Ventana de “Hydrate Formation Utility” donde se muestra que hay formación de hidratos a las condiciones de operación (1260 psia y 11,39 °C).



Fuente. Autores

**Figura 40.** Reducción de la temperatura de formación de hidratos.



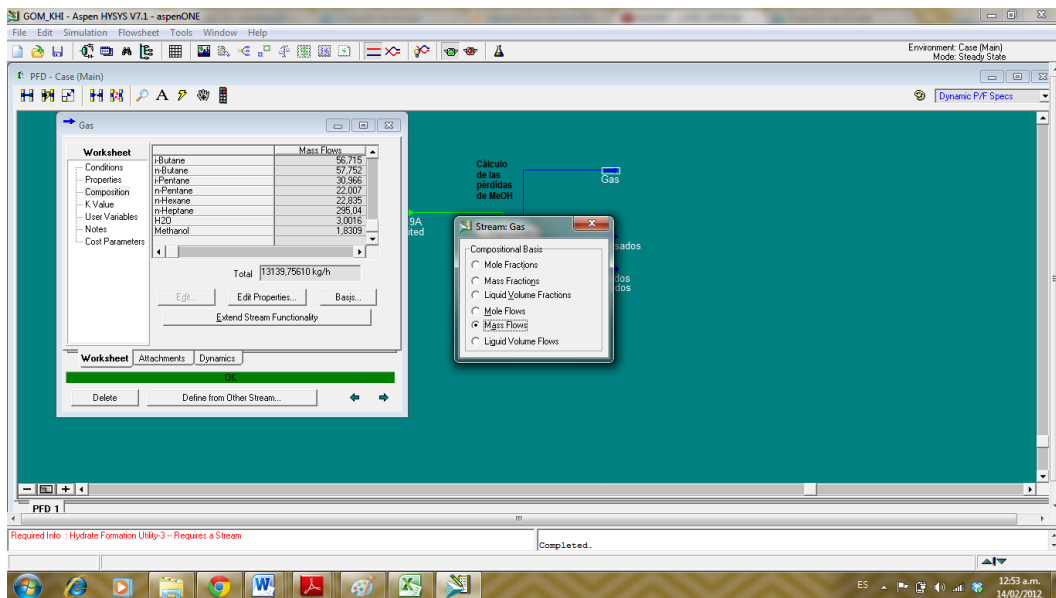
Fuente. Autores.

- **Pérdidas del inhibidor.**

Para la inyección del metanol se deben considerar las pérdidas de éste en el gas y en la fase de hidrocarburos líquida y la concentración en la corriente con mayor presencia de agua, en este caso la corriente “Líquidos pesados”.

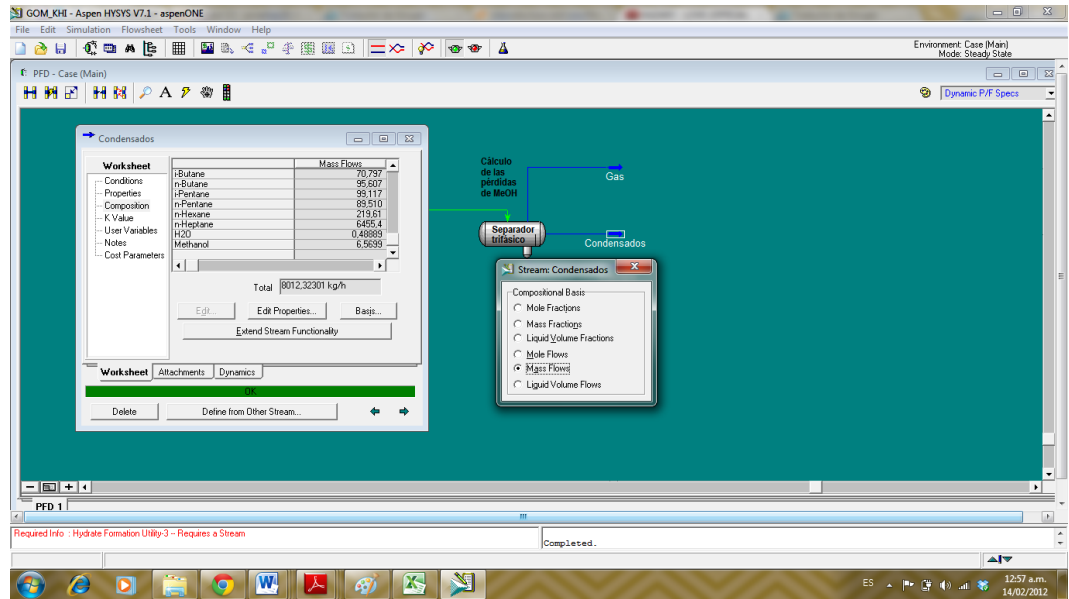
Para obtener la cantidad de pérdidas por medio del simulador Hysys Process Modeling V7.1 se introduce en el PFD un separador de tres fases, con corriente de entrada “*SP89A Inhibited*” y corrientes de salida: “*Gas*”, “*Condensados*” y “*Líquidos pesados*”. El simulador calcula las tasas de flujo másico de cada una como sus fracciones másicas.

**Figura 41.** Pérdidas del metanol en el gas. El valor es dado en kg/h.



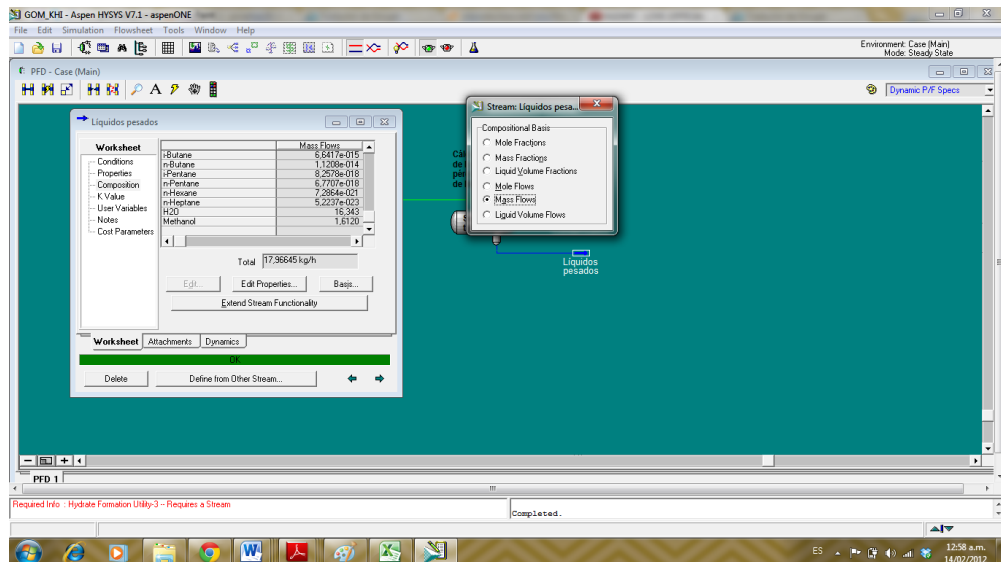
**Fuente.** Autores.

Figura 42. Pérdidas del metanol en el condensado. El valor es dado en kg/h.



Fuente. Autores.

Figura 43. Pérdidas del metanol en la corriente "líquidos pesados". El valor es dado en kg/h.



Fuente. Autores.

La cantidad total a inyectar de inhibidor termodinámico en este caso metanol, será la suma de los tres flujos másicos proporcionados por el software HYSYS. En la tabla 19 se muestran los resultados.

**Tabla 19.** Cálculo de la cantidad de metanol requerido para inhibir la formación de hidratos en la corriente SP89A Inhibited.

Corriente	Flujo másico de metanol [kg/h]
Gas	001,8309
Condensados	006,5699
Líquidos pesados	001,6120
Total	010,0128
Total [L/día]*	303,4182

\*Densidad del metanol = 792 kg/m<sup>3</sup>.

**Fuente.** Autores

Los resultados obtenidos por las diferentes formas de cálculo se presentan en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Resultados cantidad necesaria de MeOH para evitar la formación de hidratos.

MÉTODO	CANTIDAD DE MeOH (L/día)
Literatura	300,00
Hammerschmidt	201,66
Nielsen – Bucklin	204,57
HYSYS	303,42

**Fuente.** Autores.

Usando el inhibidor de baja dosis VIMA-VCap la tasa a inyectar de metanol es de 185,08 L/día cuando las condiciones de presión que se tienen se encuentran en 1260 psi generando una disminución aproximadamente de 16,58 L/día de MeOH con la tasa determinada por el método de Hammeschmidt, de 19,49 por el método Nielsen-Bucklin y de 118,34 L/día de MeOH por medio de la simulación con HYSYS.

El precio de metanol<sup>32</sup> en dólares por gal es de 1,34 para calcular el costo anual se tomaron de los resultados obtenidos desde la ecuación de Nielsen – Bucklin, Hammerschmidt y de Hysys.al usar como inhibidor el metanol.

**Hammerschmidt:**

$$\text{Costo @ 1000 psi} = 201,66 \frac{L}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ gal}}{3,785 L} \times 1,34 \frac{US\$}{\text{gal}} \times 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 26059 \frac{US\$}{\text{año}}$$

**Nielsen – Bucklin:**

$$\text{Costo @ 1000 psi} = 204,57 \frac{L}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ gal}}{3,785 L} \times 1,34 \frac{US\$}{\text{gal}} \times 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 26435 \frac{US\$}{\text{año}}$$

**HYSYS Process Modeling V7.1**

$$\text{Costo @ 1000 psi} = 303,42 \frac{L}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ gal}}{3,785 L} \times 1,34 \frac{US\$}{\text{gal}} \times 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 39208 \frac{US\$}{\text{año}}$$

Al implementar un nuevo método de inhibición con VIMA V-Cap donde se inyecta a una concentración de 10% en solución con metanol, la reducción en costos de metanol al año es de U\$ 5082,49; basándose en los cálculos realizados por medio de HYSYS, ya que para este caso fueron los más aproximados a los registrados en la literatura.

---

<sup>32</sup>Precio del MeOH disponible en [http:// www.methanex.com/products/methanolprice.html](http://www.methanex.com/products/methanolprice.html)

Los siguientes presentados como conclusiones, son aspectos a evaluar al implementar un proyecto de tratamiento con LDHI. Estos son los más relevantes.

- **Función sobre los hidratos:** el metanol previene la formación de hidratos y adicionalmente es el único inhibidor que los disuelve cambiando la temperatura de formación, mientras que los inhibidores cinéticos retardan la formación del hidrato durante cierto lapso de tiempo, después del cual los KHIs pierden su poder y se pueden formar los hidratos; los inhibidores AAs permiten la formación del hidrato pero evitan que se aglomeren y que produzcan un tapón.
- **Volumen:** la dosificación de alcoholes y glicoles (inhibidores termodinámicos) es del 20% al 30% en la fase de acuosa; mientras que los inhibidores cinéticos son efectivos a concentraciones bajas menores al 1% del componente activo.
- **Espacio:** cuando los productos usados en sistemas offshore se suministran en bajas cantidades como en el caso de los LDHIs se tiene más espacio disponible para otros materiales y equipos necesarios en la plataforma, pero cuando se tienen almacenados grandes volúmenes como sucede con los inhibidores termodinámicos esto no es posible.
- **Transporte:** en promedio un operador usa a la semana uno o dos tanques de metanol, por esto el barco de suministro debe hacer un viaje a la plataforma cada 2 semanas. Sin embargo, debido a la posibilidad de retrasos en viaje del barco, se debe contar en plataforma con suministro para 4 semanas. Todos estos viajes para abastecer la plataforma hacen que los costos aumenten mientras que para los LDHIs se reducen pues se usan en menor cantidad.

- **Sistema de bombeo:** debido a que los inhibidores termodinámicos se bombea a un ritmo bastante alto, el desgaste de las bombas también es alto, produciendo costos elevados de mantenimiento y de remplazo de bombas neumáticas. Cuando se usan LDHIs las bombas que se usan son más pequeñas pues la cantidad a bombear es mucho menor por lo tanto se disminuyen los costos.
- **Almacenamiento:** a diferencia de las operaciones onshore, cada pie cuadrado de espacio de la plataforma es muy valioso. En el caso del metanol se almacenan de seis a ocho tanques en todo momento, pero para casos de mal tiempo u otros problemas que den lugar a retrasos en el envío, se debe contar en plataforma con metanol suficiente para asegurar el tratamiento continuo, quedarse sin metanol no es una opción debido a que da lugar a un cierre de producción y una pérdida de ingresos durante el cierre.

Al usar LDHIs existe un riesgo menor a quedarse sin el producto, se puede tener un inventario más grande con menor número de tanques y con menor frecuencia de envíos.

- **Levantamiento por grúas:** cada grúa en plataforma ofrece un riesgo potencial y las inclemencias del tiempo aumentan la posibilidad de un incidente. Si se realiza un cambio en el sistema de inhibición de THI a LDHI se reduce el número de grúas necesarias para el descargue de los barcos de suministro en la misma proporción que su tasa de uso aproximadamente del 80%.
- **Corrosión:** el metanol contiene cantidades apreciables de oxígeno disuelto. El oxígeno en presencia de agua es un agente corrosivo. A menudo, se acompaña de un inhibidor de corrosión para mitigar las propiedades

corrosivas del metanol, mientras que los inhibidores de baja dosis no presentan acción corrosiva.

- **CAPEX:** el costo de inversión disminuye al usar inhibidores de baja dosis ya que se requieren líneas de inyección con menores diámetros, menos tanques de almacenamiento y bombas más pequeñas que las requeridas al usar inhibidores termodinámicos.
- **Costos de intervención y OPEX:** cuando se usan inhibidores de baja dosis es menor la inversión en el costo de los químicos y de transporte debido a que se requiere menor cantidad de producto. El costo por mano de obra se reduce porque se disminuye el tiempo de intervención por la descarga de los barcos, número de viajes a la plataforma y mantenimiento de las bombas, entre otros. Como el volumen aplicado de inhibidores de baja dosis es bajo es poco probable que se incurra en penalizaciones legales por alto contenido de estos en los hidrocarburos.
- **Regeneración:** los inhibidores termodinámicos requieren de unidades de regeneración a diferencia de los inhibidores de baja dosis, esto representa una gran reducción en el CAPEX y en el espacio utilizado por las unidades en plataforma.
- **Otros aspectos:** los inhibidores de baja dosis aumentan la producción de gas y de crudo, extienden la vida del pozo y mejoran la flexibilidad en la producción.

En las tablas 21, 22, 23 y 24 se encuentra el resumen de algunos aspectos a tomar en cuenta al momento de aplicar inhibición con LDHI o la inhibición tradicional (inhibidores termodinámicos).

**Tabla 21.** Relación de costos entre los inhibidores termodinámicos y los inhibidores de baja dosis.

FACTOR	METANOL/GLICOL	LDHI
Transporte	Alto	Bajo
Bombas	Alto	Alto
Almacenamiento	Alto	Bajo
Levantamientos por grúas	Alto	Bajo
Corrosión	Alto	Bajo
Volumen	Alto	Bajo
Espacio	Alto	Bajo
Regeneración	Si	No

Fuente: Autores.

**Tabla 22.** Beneficios de los diferentes tipos de inhibidores.

BENEFICIOS		
Inhibidores Termodinámicos	Inhibidores Cinéticos	Inhibidores Antiglomerantes
Efectivo	Bajo OPEX/CAPEX	Bajo OPEX/CAPEX
Predecible	Bajos Volúmenes (< 1%wt)	Bajos Volúmenes (< 1%wt)
Historial comprobado	Amigable con el Medio Ambiente	Amigable con el Medio Ambiente
	No Tóxico	No Tóxico
	Probado en sistemas de Gas	Amplio rango de subenfriamiento

Fuente: PICKERING P.F., B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R.Szczepanski and M.J. Watson Evaluating New Chemicals And Alternatives For Mitigating Hydrates In Oil & Gas Production.

**Tabla 23.** Limitaciones de los diferentes tipos de inhibidores.

<b>LIMITACIONES</b>		
<b>Inhibidores Termodinámicos</b>	<b>Inhibidores Cinéticos</b>	<b>Inhibidores Antiglomerantes</b>
Alto OPEX/CAPEX	Límite de subenfriamiento (<10°C)	Limitado a los bajos cortes de agua
Altos Volúmenes (10 – 60%)	Cierres	Cierres
Toxico/ Peligroso	Pruebas en sistemas específicos	Pruebas en sistemas específicos
Perjudicial para el Medio Ambiente	Compatibilidad	Compatibilidad
Volátil – Pérdida de vapor	Precipitación a altas temperaturas	No es predecible mediante un modelo
Salinidad	No es predecible mediante un modelo	

**Fuente:** PICKERING P.F., B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R.Szczepanski and M.J. Watson Evaluating New Chemicals And Alternatives For Mitigating Hydrates In Oil & Gas Production.

**Tabla 24.** Aplicación de los diferentes tipos de inhibidores.

<b>APLICACIONES</b>		
<b>Inhibidores Termodinámicos</b>	<b>Inhibidores Cinéticos</b>	<b>Inhibidores Antiglomerantes</b>
Multifase	Multifase	Multifase
Gas y Condensado	Gas y Condensado	Condensado
Crudo	Crudo	Crudo

**Fuente:** PICKERING P.F., B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R.Szczepanski and M.J. Watson Evaluating New Chemicals And Alternatives For Mitigating Hydrates In Oil & Gas Production.

## 2.4 CONDICIONES OPERACIONALES Y DE CONTROL BAJO LAS CUALES ES VIABLE LA APLICACIÓN DE LOS LDHIS- SCREENING

### 2.4.1 Inhibidores cinéticos

- Polivinilpirrolidona

Se puede emplear cuando la temperatura de subenfriamiento varia de 5 a 10 °F y el tiempo de residencia en las condiciones de formación de hidratos son de pocos minutos. Para mayores grados de subenfriamiento no aplica este inhibidor.

Es efectivo a presiones entre 150 y 2500 psi en cabeza de pozo y en las líneas de flujo y a temperaturas entre 45 y 60 °F. Además, se puede usar en corrientes de gas ácido, es decir, contiene H<sub>2</sub>S el cual ayuda a la formación de hidratos de gas y el uso de inhibidores de corrosión y desemulsificantes no afectan su rendimiento.

Es fácil de implementar, el equipo existente solo requiere de pequeñas modificaciones y es un producto químico no toxico<sup>33</sup>.

- Threshold

Se puede emplear bajo condiciones de subenfriamiento de hasta 10°C y pozos que presenten problemas de emulsiones ya que no afectan su rendimiento.

La concentración de aplicación es del 15% en peso de la fase acuosa pero este valor puede cambiar dependiendo de las condiciones del pozo, inhibe la formación de hidratos de gas durante 48 horas y es compatible con inhibidores de corrosión.

---

<sup>33</sup> Notz P.K., Spe, S.B. Bumgardner, Spe, B.D. Schaneman, Spe, and J.L. Todd, Texaco Group Inc. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems.

- VIMA – VCap

Es un polímero no tóxico soluble en agua de nombre n-vinyl, n-methyl acetamida-co-vinyl caprolactama (VIMA- VCap) el cual retrasa la nucleación del hidrato ya que reacciona con las moléculas de agua interfiriendo en su estructura.

Se ha utilizado satisfactoriamente en Australia, Canadá, Estados Unidos y en el mar del norte. Es aplicable en un rango de subenfriamiento de 6 - 28 °F es fácil de implementar, no requiere cambios en la plataforma de operaciones ni en las facilidades onshore<sup>34</sup>.

#### **2.4.2 Inhibidores Antiglomerantes**

- Ice-Chek

Este inhibidor es aplicable bajo condiciones de subenfriamiento hasta 18 °F (según pruebas de laboratorio) y a presiones entre 600 y 1000 psi<sup>35</sup>. Es el único con la capacidad de detener el avance del hidrato incluso después de que sistema comienza a producir hidratos lo que lo hace un producto más seguro para los operadores de campo.

- GHI-7183

Es una amina polieter disuelta en agua o en alcohol. El material activo es un líquido de bajo peso molecular soluble tanto en agua como en hidrocarburos. También se puede presentar como una solución al disolverlos en sustancias polares como el agua, alcohol, glicol, en una mezcla de cualquier solvente, para así evitar la introducción de agua adicional en el sistema de tratamiento, o en una

---

<sup>34</sup> Talley, L.D et al. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. Paper OTC 11036.1999.

<sup>35</sup> Budd, Dana et al. "Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field". Paper SPE – 90422. 2004.

solución de hidrocarburos. La relación agua/hidrocarburo es de 26:1, esto significa que si el inhibidor es añadido en una solución de hidrocarburo al agua, 96% de el producto migraría a la fase agua.

A diferencia de los KHI tipo polimérico las aminas poliéter no se precipitarán incluso después de la eliminación completa del disolvente. Otras características importantes son las propiedades anticorrosivas y la compatibilidad con los inhibidores de corrosión.

A éste inhibidor se le realizó una prueba para observar su impacto ambiental en la vida marina y fue clasificado en la categoría “E” por el HOCNS<sup>36</sup> del Reino Unido como el más amigable con el medio ambiente.<sup>37</sup>

### 2.4.3 Híbridos

- GHI-7185

Es una mezcla de KHI polimérico con AA. La adición de AA mejora la capacidad de inhibición de hidratos del KHI. El líquido y el componente activo no volátil del AA es también un solvente para el componente polimérico KHI resultando un sistema donde los polímeros sólidos no se separan en ningún momento. Una concentración típica de polímero de KHI no excede el 5% en solventes como agua, metanol, éteres de glicol o mezclas de solventes. Las soluciones más concentradas serían demasiado viscosas para las bombas y para que se disperse fácilmente en la corriente de gas. Con la combinación de inhibidores de baja dosis es posible triplicar la concentración de componentes activos sin aumentar la viscosidad.

---

<sup>36</sup> HOCNS: Harmonized Offshore Chemical Notificatio Scheme.

<sup>37</sup> Lovell Dean, et al. Hydrate Inhibition Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002.

**Tabla 25.** Resumen de aspectos técnicos y de funcionamiento de los inhibidores de baja dosis.

INHIBIDORES CINÉTICOS (KHI)	INHIBIDORES ANTIGLOMERANTES (AA)
No recomendados cuando se hacen cierres en tuberías y en el pozo.	Son efectivos en condiciones de cierre de pozo o tuberías.
Interfieren en la formación de los cristales de hidratos disminuyendo la cinética de la formación del hidrato. <sup>38</sup>	Son capaces de cambiar el tamaño del cristal del hidrato y la morfología de los aglomerados, introduciendo moléculas del inhibidor entre su enmallado. <sup>39</sup>
Se recomiendan usarse si la diferencia entre temperatura de subenfriamiento en las líneas de flujo es de 20°C, como máximo. <sup>40</sup>	No son efectivos cuando el corte de agua asociada a la corriente de hidrocarburos producida es mayor o igual al 50% en volumen. <sup>41</sup>
Su actividad se ve limitada por el subenfriamiento del sistema, que puede ser un problema al momento de transportar el fluido ya que puede no ser efectivo durante la gran distancia recorrida.	No dependen de la estructura del hidrato, su actividad es independiente de las condiciones de presión – temperatura.
Se recomienda observar que bajo la acción de este inhibidor no se presente la formación apreciable de hidratos.	Es necesaria una fase de hidrocarburos líquida para que se puedan transportar los cristales de hidratos.

<sup>38</sup> YORK J.D y FIROOZABADI A. effect of brine on hydrate Anti-Agglomeration. Paper SPE 116214. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, EUA, 2008

<sup>38</sup> *Ibíd.*

<sup>40</sup> FU B., NEFF S., MATHUR A. y BAKEEV K. Application of low-dosage hydrate inhibitors in deepwater operations. Paper 00078823. SPE, ONDEO Nalco Energy Services and Intl Specialty Products.

<sup>41</sup> *Ibíd.*

## CONCLUSIONES

- La selección de un método de inhibición de hidratos de gas natural está basada en consideraciones técnicas y económicas, pues se puede recurrir a una estrategia de bajo costo como la inhibición termodinámica cuando se tiene un pequeño riesgo de formación de hidratos y la cantidad de reservas en el yacimiento no son las suficientes para emplear un método más costoso. Mientras que si la cantidad de reservas aumenta se puede optar por otro método de más costo con el fin de minimizar riesgos.
- Los inhibidores termodinámicos tradicionales poseen grandes beneficios como su eficacia, fiabilidad cuando se inyectan en las cantidades necesarias y su rendimiento probado. Sin embargo, sus limitaciones también son significativas entre ellas, los altos volúmenes que son necesarios para inhibir la formación de los hidratos, los altos costos de CAPEX y OPEX, la toxicidad, la inflamabilidad y el riesgo que representan para el medio ambiente.
- Los inhibidores cinéticos tienen aplicaciones limitadas ya que sólo funcionan hasta temperaturas de subenfriamiento de 10°C. Son más eficaces cuando se emplean en corrientes con altos cortes de agua.
- La aplicación de los inhibidores antiglomerantes es independiente de la temperatura de subenfriamiento y se pueden utilizar en cualquier temperatura y presión de la línea. Sin embargo, son dependientes de la cantidad de hidrocarburo líquido, la concentración de la salmuera y del corte de agua.

- Los inhibidores de baja dosis son una alternativa de bajo OPEX para operar pozos de gas offshore. Actualmente el desarrollo de inhibidores híbridos ha permitido disminuir el CAPEX de los proyectos que implementan esta tecnología dándole un enfoque más atractivo y beneficioso en cuanto a operatividad de los pozos, vida útil y desempeño de los equipos instalados en plataforma.
- Como método de inhibición los LDHI ofrecen una gama de aplicabilidad en diferentes sistemas: gas condensado, gas húmedo, aceites volátiles, gas ácido, etc. y radica en la versatilidad con la cual estos productos son desarrollados. Se ha demostrado su compatibilidad con otros inhibidores como los CI (corrosion inhibitors) en sistemas de gas con alto contenido de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), con los PI (paraffin inhibitors) en sistemas condensados o de aceites y con los inhibidores tradicionales o termodinámicos con lo cual se ha dado impulso a los inhibidores híbridos que representan en algunos casos un método más eficiente que si sólo se implementara un proyecto con LDHI o uno con inhibición tradicional.
- En términos de seguridad y cuestiones ambientales, los LDHI reducen los riesgos y la amenaza que puedan presentar los inhibidores termodinámicos. Los bajos requerimientos de espacio para almacenamiento y equipos de inyección, bajos tiempos de intervención de mano de obra, menor tiempo de transporte para el suministro de los químicos y pocos tratamientos adicionales a la corriente de fluidos producidos proporcionan una ventaja de peso frente a otros proyectos de inhibición, claro está, que para implementar un proyecto de inhibición se requiere tener en cuenta dos aspectos fundamentales los costos de inversión y tasas de productividad además de otros que son propios de cada pozo, sus condiciones de operatividad y desarrollo en el tiempo.

## RECOMENDACIONES

- Como recomendación los autores de este trabajo proponen realizar un estudio de la aplicación de inhibidores de baja dosis en campos de gas en Colombia.
- Se sugiere desarrollar una investigación sobre los métodos de inhibición de baja dosis en sistemas donde predomine la fase aceite como se menciona por algunos autores en la literatura.<sup>42,43</sup>

---

<sup>42</sup> Frostman L.M., SPE, Baker Petrolite. Antiagglomerant Hydrate Inhibitor for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems.SPE 63122. 2000.

<sup>42</sup> Mitchell, GF and Talley, LD. Application of Kinetic Hydrate Inhibitor in Black- Oil Flowlines, SPE 56770. 1999

## BIBLIOGRAFÍA

- ALAPATI R., J. Lee, and D. Beard, Champion Technologies. Two Field Studies Demonstrate That New AA LDHI Chemistry is Effective at High Water Cuts without Impacting Oil/Water Quality. OTC 19505. 2008.
- ARGO, C.B., BLAIN, R.A., OSBORNE, C.G. y PRIESTLEY, I.D. Commercial deployment of low-dosage hydrate inhibitors in a southern north sea 69 km wet-gas subsea pipeline. SPE – 63017. 2000.
- BUDD Dana, EnCana Corporation, Danica Hurd, SPE, BJ Chemical Services, Marek Pakuiski, SPE, BJ Chemical Services, Thane D. Schaffer, SPE, BJ Chemical Services. Enhanced Hydrate Inhibition in Albert Gas Field. SPE 90422. 2004.
- BUDD, Dana, HURD, Danica, PAKULSKI, Marek y SCHAFFER, Thane D. Enhanced hydrate inhibition in Alberta gas field. Paper SPE – 90422. 2004.
- CARROLL Jhon, Natural Gas Hydrates. A Guide for Engineers. Second Edition. 2009.

- CLARK L.W., SPE, L.M. Frostman, SPE, and J. Anderson, Baker Petrolite. Low-Dosage Hydrate Inhibitors (LDHI): Advances in Flow Assurance Technology for Offshore Gas Production Systems. IPTC 10562. 2005.
- CLARK, Len. W., SPE, ANDERSON, Joanne (Baker Petrolite). Low Dosage Hydrate Inhibitors: Further Advances and Developments in Flow Assurance Technology and Applications Concerning Oil and Gas Production Systems. Paper IPTC 11538. International Petroleum Technology Conference. Dubai 2007.
- COCHRAN Steven. Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil developments. Paper OTC 15255. Offshore Technology Conference 2003.
- COCHRAN STEVEN. INTEC Engineering Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments. OTC 15255. 2003.
- FROSTMAN L.M., SPE, and J.L. Przybylinski, Baker Petrolite. Successful Applications of Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors. SPE 65007. 2001.
- FROSTMAN L.M., SPE, Baker Petrolite. Antiagglomerant Hydrate Inhibitor for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems.SPE 63122. 2000.

- FROSTMAN, L.M., THIEU, V., CROSBY, D.L. y DOWNS, H.H. LDHI: reducing costs in existing systems and designing for the future. Paper SPE – 80269. 2003.
- FU B., SPE, and S. Neff, ONDEO Nalco Energy Services, and A. Mathur, and K. Bakeev, Intl. Specialty Products. Application of Low-Dosage Hydrate Inhibitors in Deepwater Operations. SPE 78823. 2002.
- GLÉNAT Philippe, SPE, Jean-Louis Peytavy, Total, Nick Holland-Jones, SPE, Martin Grainger, Clariant. South-Pars Phases 2 and 3: The Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI) Experience Field Start-up. SPE 88751. 2004.
- GUAN Hua, SPE, M-I SWACO Production Technologies. The Inhibition of Gas Hydrates and Synergy of the Inhibiting Molecules. SPE 131314. 2010.
- HARUN, A.F., SPE, G. Fung, SPE, and M. Erdogmus, SPE, BP America. Experience in AA-LDHI Usage for a Deepwater Gulf of Mexico Dry-Tree Oil Well: Pushing the Technology Limit. SPE 100796. 2007.
- HOPPE R., R.L. Martin, SPE, M.K. Pakulski, SPE, and T.D. Schaffer, SPE, BJ Chemical Services. Corrosion Mitigation with Gas-Hydrate Inhibitors. SPE 100474. 2006.

- J.H. SIRA, S.L. PATH, AND VA KAMATH, U. of Alaska, Fairbanks. Study of Hydrate Dissociation by Methanol and Glycol Injection. SPE 20770. 1990.
- JONAP K., U. of Miskolc Research Inst. Of Applied Chemistry; A. Vass, U. of Veszprem Research Inst. Of Chemical and Process Engineering; and A. Vago, MOL Hungarian Oil and Gas Co. plc. Screening and Selection of Alternative Hydrate Inhibitors Using a Model Apparatus Under Dynamic Conditions. SPE 93519. 2005.
- KANNAN Krupa, SPE, and Aarti Punase, SPE, Maharashtra Institute of Technology. Low Dosage, High Efficiency and Environment Friendly Inhibitors: A New Horizon in Gas Hydrates Mitigation in Production Systems. SPE 120904. 2009.
- KASHOU Sam, MATTHEWS Patrick, THUMMEL Lawrence, FAUCHEAUX Eric, SUBIK Daniel, QUALLS David, AKEY Rollin, CARTER Jerry. Gulf of Mexico Export Gas Pipeline, Hydrate Plug Detection and Removal. Paper OTC 16691. 2004.
- KLOMP Ulfert C., Shell Global Solutions International B.V., and Ajay P. Mehta, SPE, Shell Global Solutions (US) Inc. Validation of Kinetic Inhibitors for Sour Gas Fields. IPTC 11374. 2007.
- KOH, CAROLYN A. Towards a Fundamental Understanding of Natural Gas Hydrates. 2002.

- LEPORCHER, E.M., FOUREST, J.M., LABES-CARRIER, C. y LOMPRES, M. Multiphase Transportation: a kinetic inhibitor replaces methanol to prevent hydrates in a 12-inc pipeline. Paper SPE – 50683. 1998.
- LOVEN Dean, Conoco Canada and Marek Pakulski, SPE, BJ Inichem Services. Hydrate Inhibition in Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors. SPE 75668. 2002.
- MACDONALD A.W.R., SPE, M Petrie, J.J Wylde, SPE, A.J. Chalmers, and M. Arjmandi, Clariant Oil Services. Field Application of Combined Kinetic Hydrate and Corrosion Inhibitors in the Southern North Sea: Case Studies. SPE 99388. 2006.
- MAKOGON Yuri F. Prof., SPE, Texas A&M University, College Station, Texas, Dr. Taras Y. Makogon, SPE, Mobil Technology Company, Dallas, Texas. Prof. Stephen A. Holditch, SPE, Texas A&M University, College Station, Texas. Gas Hydrate Formation and Dissociation with Thermodynamic and Kinetic Inhibitors. SPE 56568. 1999.
- McDONALD, A.W.R., PETRIE, M., WYLDE, J.J., CHALMERS, A.J. y ARJMANDI, M. Field application of combined kinetic hydrate and corrosion inhibitors in the southern north sea: case studies. Paper SPE – 99388. 2006.

- MEHTA, SHELL E&P TECHNOLOGY CO., AND SLOAN, E.D, Structure H Hydrates: Implications for the Petroleum Industry A.Pand SPE, Colorado School of Mines. SPE 5340. 1999.
- METHA, A.P., HEBERT, P.B., CADENA, E.R. y WEATHERMAN, J.P. Fulfilling the promise of Low Dosage Hydrate Inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation. Paper OTC – 14057.OTC Mayo 2002.
- MOORE J.A/Nalco, L. Ver Vers/Nalco, P. Conrad/Nalco. Understanding Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Interactions. OTC 19869. 2009.
- NOTZ, P.K., BUMGARDNER, S.B., SCHANEMAN, B.D. y TODD, J.L. Application of KHI to gas hydrate problems. Paper OTC - 30913. Offshore Technology Conference 1995.
- OSKARSSON H., Akzo Nobel; A. Lund and K.W. Hjarbo, SINTEF; and I. Uneback, R.C. Navarrete and M. Hellsten. New Technique for Evaluating Antiagglomerate Gas-Hydrate Inhibitors in Oilfield Applications. SPE 93075.
- PAEZ, J.E., BLOK, R., VAZIRI, H. y ISLAM, M.R. Problems in gas hydrates: practical guidelines for field remediation. Paper SPE – 69424. SPE 2001.

- P.K. NOTZ, SPE, S.B. BUMGARDNER, SPE,B.D. SCHANEMAN, SPE,AND J.L. TODD Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems., Texaco Group Inc. SPE 30913. 2005.
- PAKULSKI, M., QU, Q. y PEARCY, R. Gulf of Mexico Deepwater well completion with hydrate inhibitors. Paper SPE 92971. 2005.
- PATEL Z., SPE, Multi-Chem; M. Dibello, K. Fontentot, and A. Guillory, Eni US Operating Company; R.M Hesketh-Prichard, Manatee, Inc. Continuous Application of Anti-Agglomerant LDHI for Gas-Condensate Subsea Tieback Wells in Deepwater Gulf of Mexico. OTC 21836. 2011.
- PEYTAVY Jean-Louis, Philippe Glénat, SPE, and Patrick Bourg, TOTAL S.A. Kinetic Hydrate Inhibitors-Sensitivity Towards Pressure and Corrosion Inhibitors. IPTC 11233. 2007.
- PHILLIPS N.J., and M. Grainger, TR Oil Services. Development and Application of Kinetic Hydrate Inhibitors in the North Sea. SPE 40030. 1998.
- PHILLIPS, N.J. y GRAINGER, M. Development and application of kinetic hydrate inhibitors in the North Sea. Paper SPE – 40030. 1998.
- PICKERING P.F., B. Edmonds, R.A.S. Moorwood, R. Szczepanski and M.J Watson. Evaluating New Chemicals and Alternatives for Mitigating Hydrates in Oil & Gas Production.

- S. BRUSTAD, K.-P. LOKEN, AND WAALMANN, J.G. KVÆRNER AKER, Engineering and Technology Hydrate Prevention Using MEG Instead of MeOH: Impact of Experience from Major Norwegian Developments on Technology Selection for Injection and Recovery of MEG. OTC 17355. 2005.
- SLOAN, E. Dendy JR. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates.
- SLOAN, E. Dendy & KOH, Carolyn A. Clathrate hydrates of natural gases. Hydrate formation and dissociation. 3<sup>ra</sup> edición. CRC Press 2008.
- SLOAN, E. Dendy, KOH, Carolyn A., SUM, Amadeu K., BALLARD, Adam L., CREEK, Jefferson, EATON, Michael, LACHANCE, Jason, McMULLEN, Norm, PALERMO, Thierry y TALLEY, Larry. Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. Elsevier, 2010.
- SZYMCZAK, Steve, SANDERS, Ken, PAKULSKI, Marek y HIGGINS Timothy. Chemical Compromise: a thermodynamic and low-dose hydrate-inhibitor solution for hydrate control in the Gulf of Mexico. Paper SPE – 96418. 2006.
- TALLEY L.D. and G.F. Mitchell, Exxon Production Research Company. Application of Proprietary Kinetic Hydrate Inhibitors in Gas Flowlines. OTC 11036. 1999.

- TALLEY, L.D y MITCHELL, G.F, EXXON. Application of proprietary kinetic inhibitors in gas flowlines. Production Research Company. Paper OTC – 11036. Offshore Technology Conference 1999.
- THIEU V. y FROSTMAN, L.M. Use of low dosage hydrate inhibitors in sour systems. Paper SPE – 93450. 2005.
- WEBBER P.A., SPE, Nalco. Fundamental Understanding on the Effects of Anti-Agglomerates Towards Overboard Water Quality. OTC 20841. 2010.
- YORK J.D., SPE, Yale University, Chemical Engineering; and A. Firoozabadi, SPE, Yale University, Chemical Engineering, and Reservoir Engineering Research Institute. Effect of Brine on Hydrate Anti-Agglomeration. SPE 116214. 2008.
- YOUSIF, M. H, A Preliminary Study of the Morphology of Gas Hydrates. SPE, Westport Technology Center International. SPE 37253. 1997.
- ZHENG, Jun et al. Innovative KHI Polymers for gas Hydrate Control. Paper OTC 21275. Offshore Technology Conference 2011.

## ANEXO (A)

**Tabla 1A.** Gases contenidos en cada una de las cavidades según su estructura.

COMPONENTE	ESTRUCTURA I		ESTRUCTURA II		ESTRUCTURA H	
	Cavidad Pequeña	Cavidad Grande	Cavidad Pequeña	Cavidad Grande	Cavidad Pequeña/ Mediana	Cavidad Grande
<b>N<sub>2</sub></b>						
<b>CO<sub>2</sub></b>						
<b>H<sub>2</sub>S</b>						
<b>C<sub>1</sub></b>						
<b>C<sub>2</sub></b>						
<b>C<sub>3</sub></b>						
<b>iC<sub>4</sub></b>						
<b>nC<sub>4</sub></b>						
<b>2,2-dim-C<sub>3</sub></b>						
<b>c-C<sub>5</sub></b>						
<b>c-C<sub>6</sub></b>						
<b>Benceno</b>						
<b>iC<sub>5</sub></b>						
<b>2,2-Dimetilbutano</b>						
<b>2,3-Dimetilbutano</b>						
<b>2,2,3-Trimetilbutano</b>						
<b>3,3-Dimetilpentano</b>						
<b>Metilciclopentano</b>						
<b>Metilciclohexano</b>						
<b>Cis-1.2-Dimetilciclohexano</b>						

<b>Etilciclopentano</b>							
<b>Ciclooctano</b>							
<b>1,1-Dimetilciclohexano</b>							
<b>Cicloheptano</b>							

 Gas contenido en la cavidad

**Fuente.** PEDERSEN, Karen Schou y Christensen, Peter L. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. Taylor & Francis Group. 2007. P 423. Modificada.

## ANEXO (B)

**Tabla 1B.** Cronología de desarrollos de productos como inhibidores cinéticos.

Nombre industrial	Nombre químico	Grupo de investigación (Año de lanzamiento)	Condición de subenfriamiento máxima [°C]
<b>Copolímeros de acrilamida: AMPS</b>		IFP: Sinquin et al. (1998)	No registran
<b>Polímeros con al menos un monómero</b>	Monómero de Dimetilaminometilacrilato	IFP: Sinquin et al. (1998)	No registran
<b>AP:VCap copolímero</b>		RF	
<b>Mezcla de 90/10 iPA/AMS:PVCap</b>		NS/RF: Kelland et al. (2000)	12
<b>TBAO y TPAO con PVCap</b>	Óxido de Tributilamina y óxido de tripentilamina	Clairant: Klug et al. (1998)	
<b>Copolímero de bajo PM* VIMA:IPMA (1:1) (oligómero)</b>		Exxon: Talley y Oelfke (1997)	11
<b>Oligómero de PVCap</b>		CSM	
<b>Oligómero de PVCap</b>	De PM igual a 1500 proporciona un mejor desempeño	ISP/BP: Bakeev et al. (2000, 2001, 2002)	
<b>Copolímeros de VCap</b>	Contiene pequeñas cantidades de comonómeros: dimetilaminoetilacrilato ó N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida	ISP: Thieu et al. (2002)	
<b>Copolímeros de</b>		IPS: Bakeev et	

<b>VCap:Vinil piridina</b>		al. (2000)/ BJ Unichem	
<b>Polioxialquilenodiaminas</b>			
<b>Hybranes</b>	Poliesteramidas hiperramificados	Shell: Klomp (2002)	
<b>Inhibidores cinéticos de poliestaramidas con PVCap como sinergista</b>	Poliesteramida típica hecha de di-2-propanolamina, anhídrido hexahidroftálico y bis-(dimetilaminopropil)imina . Sinergistas: polietilenoimina reaccionada con formaldehído y caprolactama dando polímeros con anillos de caprolactama; <i>N</i> - metil butilamina reaccionada con formaldehído y poliacrilamida.	Baker Petrolite: Rivers y Crosby (2004)	
<b>Copolímeros de anhídrido maleico amidado con surfactante de éter carboxamina</b>		Clairant	
<b>PVCap (bajo PM) con sinergistas</b>		ISP/Nalco: Fu et al. (2002)	
<b>Polímero de bajo PM basado en lactámicos</b>		BASF: Neubecker (2006)	

<b>Copolímeros vinilo lactámicos solubles en agua</b>	Ejemplo: mezcla a 80:20 de VP:butilacrilato	BASF: Angel et al. (2004, 2005)	
<b>Copolímeros de VCap:ester de aquilo(metil)acrilato</b>	Copolímeros que contienen cadenas cortas de metacrilatos de alquilo como el metilmetacrilato	Clariant: Dahlmann et al. (2004)	
<b>PEO de alto PM como sinergista del PVCap</b>	Poli(óxido de etileno)	Lee y Englezos (2005)	
<b>Poli-IPMA</b>	Poli – isopropilmetacrilamida	Exxon/Mitsubishi: Toyama y Seye (2002) ISP: Thieu (2002)	
<b>Polímeros con distribución bimodal de su PM</b>	Sintetizados por simple polimerización o mezclando dos polímeros con distribuciones desiguales de su PM. Polímeros como el poli-IPMA, el PVCap entre otros.	ExxonMobil: Colle et al. (2005)	24
<b>Emulsionante polimérico mezclado con coemulsionante no iónico y no polimérico</b>			12
<b>Aminas polialcoxiladas</b>	Alcoxilación con, por ejemplo, óxido de propileno (PO). Las aminas más usadas son	Akzo Nobel: Burgazli et al. (2003)	

	la trietanolamina, amoniaco, alcanolaminas y aminas cuaternarias		
<b>Derivados del poli(vinil alcohol) por reacción con aldehídos</b>	Presentan funcionalidades del viniléster acetal y algunas unidades de monómeros de vinyl alcohol sin reaccionar. Aldehído más usado el butiraldehído	Kurarau Specialities Europe: Dahlman et al. (2004)	
<b>Polímeros híbridos</b>	Glicoles de polialquileno, poliéter o poliuretano y grupos funcionales secundarios activos hechos de agregar VP o VCap a la cadena principal usando radicales como iniciadores	BASF: Maximilion et al. (2005)	
<b>Polímeros cuaternarios con grupos de TBA</b>	TBA (grupos de tributilamonio)	RF/Stavanger U: Kelland (2006)	

\* PM = peso molecular.

**Fuente.** SLOAN, E. Dendy & KOH, Carolyn A. Clathrate hydrates of natural gases. Capítulo 8: Hydrates in production, processing and transportation. 3<sup>ra</sup> edición. Publicación electrónica. CRC Press 2008.