

**EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UNA PLANTA PARA
RECUPERACIÓN DE CONDENSADOS – CASO ESTUDIO**

ING. CIRLIA COROMOTO ALBORNOZ HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA
2017**

**EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UNA PLANTA PARA
RECUPERACIÓN DE CONDENSADOS – CASO ESTUDIO**

ING. CIRLIA COROMOTO ALBORNOZ HERNÁNDEZ

**Monografía presentada para optar al título de
Especialista en Ingeniería del Gas**

**Director:
MANUEL ENRIQUE CABARCAS SIMANCAS
Magister en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA
2017**

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, quienes me han apoyado en todo en la vida, y no fue diferente en esta Especialización, ellos son a quienes les robé tiempo para culminar esta meta...

A mi mami Azalia quien cuidó de mis hijos y es mi apoyo.

A mi Gaby que muchas veces me acompañó mientras yo estudiaba.

A mi Dany porque me ha animado todo este tiempo.

A mi esposo Oscar por su paciencia y por alegrarse de mis logros.

Los amo!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios pues sin Él nada podemos, y agradezco a todas las personas que me aportaron en especial su tiempo, conocimiento y guía:

Al Sr. Jeff FitzPatrick y al Sr. Stan Jumper, por concederme ausentarme de la oficina para realizar esta Especialización.

A la Universidad y a los profesores de la Especialización, por darme la oportunidad de seguir aprendiendo.

A mis compañeros de trabajo Odahir Contreras, Juan Manuel Orozco, Diego Rojas, Cristhian Díaz y Ludim Obregón por explicarme en campo, cómo opera una Unidad Joule-Thomson.

A Francisco Hung, Ph. D. en Ingeniería Química, amigo de Pregrado, gracias por tu paciencia y disposición para ayudarme a redescubrir la termodinámica.

A Carlos Maldonado por su asesoría en todos los temas relacionados con Excel, programación y páginas web.

A Carlos Correa, por apoyarme cuando hasta las unidades en cualquier ecuación me eran adversas.

A mi amiga Flavia Díaz y a mis compañeros de oficina, por animarme todos los días.

A mi amiga y compañera de estudios Natalie Gualdrón, por empujarme a empezar la Especialización, y por acompañarme hasta terminarla...

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1. HIDRATOS DE GAS.....	16
1.1 GENERALIDADES.....	16
1.2 ESTRUCTURAS	18
2. EQUILIBRIO Y DIAGRAMAS DE FASES	23
2.1 DIAGRAMA DE FASES DE SUSTANCIAS PURAS	23
2.2 DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES.....	24
2.3 DIAGRAMA DE FASES DE GAS Y CONDENSADO.....	26
2.4 DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS DE HIDROCARBURO-AGUA-HIDRATO	27
2.5 ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS	28
2.6 PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES.....	29
3. MÉTODOS PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DEL GAS NATURAL	31
3.1 MÉTODOS GRÁFICOS.....	31
3.2 MÉTODO DE KATZ.....	32
3.3 MÉTODO DE HAMMERCHMIDT	33
3.4 MÉTODO DE TOWLER Y MOKHATAB	33
3.5 NUEVA CORRELACIÓN	34
4. PLANTA PARA RECUPERACIÓN DE CONDENSADOS	35
5. EXPANSION ISOENTALPICA Y COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON.....	38

6.	METODOLOGÍA	41
6.1	EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS	41
6.2	REVISIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CASO DE ESTUDIO.	41
6.3	PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES.....	44
6.4	PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS	44
6.5	PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE JOULE THOMSON Y CONDICIONES DE EXPANSIÓN	45
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	47
7.1	EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS	47
7.2	PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES.....	52
7.3	PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS	52
7.4	PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE JOULE THOMSON Y CONDICIONES DE EXPANSIÓN	54
7.5	ESTIMACIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS VERSUS EL ENFRIAMIENTO POR EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA.....	55
8.	CONCLUSIONES	59
	BIBLIOGRAFÍA.....	61

LISTADO DE TABLAS

TABLA 1. TAMAÑOS DE CAVIDADES EN LOS TIPOS DE ESTRUCTURAS DE HIDRATOS (SLOAN, 2000).	21
TABLA 2. MOLÉCULAS HUÉSPED POR TIPOS DE ESTRUCTURAS DE HIDRATOS.	22
TABLA 3. MOLÉCULAS HUÉSPED POR TIPOS DE ESTRUCTURAS DE HIDRATOS.	34
TABLA 4. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL GAS (GAS DE ENTRADA A VÁLVULA JT).....	42
TABLA 5. CONDICIONES DE LA EXPANSIÓN EN UNIDAD JOULE-THOMSON.	44
TABLA 6. RESULTADOS DE PRESIÓN CRICONDENBÁRICA Y PESO MOLECULAR APARENTE.	52
TABLA 7. RESULTADOS DE LA CURVA DE FORMACIÓN DE HIDRATOS.	52
TABLA 8. RESULTADOS DE LA EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA.....	54
TABLA 9. RESULTADOS PARA CONDICIONES CRÍTICAS PARA LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN LA EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA.	56

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1. HIDRATOS DE GAS. (A) ESTRUCTURA MOLECULAR. (B) APARIENCIA DE HIELO DE LOS HIDRATOS.....	16
FIGURA 2. HIDRATO SÓLIDO BLOQUEANDO TUBERÍA.	17
FIGURA 3. EFECTO DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR SOBRE LA CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS.....	18
FIGURA 4. ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS HIDRATOS DE GAS.	19
FIGURA 5. ESTRUCTURAS DE HIDRATOS.	20
FIGURA 6. DIAGRAMA DE FASES P-T PARA SUSTANCIA PURA.....	23
FIGURA 7. DIAGRAMA DE FASES P-T PARA SISTEMA MULTICOMPONENTE.	24
FIGURA 8. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN SOBRE EL DIAGRAMA DE FASES.....	25
FIGURA 9. EFECTO SOBRE EL DIAGRAMA DE FASES, POR CONTENIDO DE CO ₂	25
FIGURA 10. DIAGRAMA DE FASES PARA GAS Y CONDENSADO.....	26
FIGURA 11. DIAGRAMA DE FASES AL AUMENTAR LA FRACCIÓN C ₇₊	27
FIGURA 12. DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS DE HIDROCARBURO-AGUA-HIDRATO.	28
FIGURA 13. CURVAS DE PRESIÓN-TEMPERATURA PARA LA PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS.....	32
FIGURA 14. FLUJO DE GAS A TRAVÉS DE UN SISTEMA DE DESHIDRATACIÓN DE GLICOL TÍPICO. .	36
FIGURA 15. PLANTA JT PARA LA EXTRACCIÓN DE LGN.....	37
FIGURA 16. TÍPICAS LÍNEAS DE ENTALPIA CONSTANTE EN UN DIAGRAMA T-P.	39
FIGURA 17. DIAGRAMA DE FLUJO DESDE CABEZA DE POZO HASTA GAS EN ESPECIFICACIÓN DE VENTA.	42
FIGURA 18. PLANTA DE JOULE THOMSON.	43
FIGURA 19. PARÁMETRO DE AJUSTE R ² COMPARANDO VARIAS CORRELACIONES.	47
FIGURA 20. RANGOS DE APLICACIÓN COMPARANDO VARIAS CORRELACIONES.	48
FIGURA 21. COMPARACIÓN DE LAS CORRELACIONES ESTUDIADAS VERSUS VALORES EXPERIMENTALES PARA GE= 0,555 Y 0,60.	49

FIGURA 22. COMPARACIÓN DE LAS CORRELACIONES ESTUDIADAS VERSUS VALORES EXPERIMENTALES PARA GE= 0,65 Y 0,70.	50
FIGURA 23. COMPARACIÓN DE LAS CORRELACIONES ESTUDIADAS VERSUS VALORES EXPERIMENTALES PARA GE= 0,80 Y 0,90.	51
FIGURA 22. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS – GAS SECO.	53
FIGURA 23. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS – GAS CONDENSADO.	53
FIGURA 24. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS – COMPARACIÓN GAS SECO Y GAS CONDENSADO.	54
FIGURA 25. CURVAS DE EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA – COMPARACIÓN GAS SECO Y GAS CONDENSADO.	55
FIGURA 26. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS Y EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA – GAS SECO.	56
FIGURA 27. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS Y EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA – GAS CONDENSADO.	57
FIGURA 28. CURVA LÍMITE DE FORMACIÓN DE HIDRATOS Y EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA – COMPARACIÓN DE GAS SECO Y GAS CONDENSADO.	58

LISTADO DE ANEXOS

A. ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS.....	64
B. MÉTODOS PARA CALCULAR EQUILIBRIOS TIPO FLASH.....	65
C. CORRELACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA APLICAR MÉTODO DE KATZ.....	66
D. DATA EXPERIMENTAL DE PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GASES DE DIFERENTES GRAVEDADES ESPECÍFICAS.....	68
E. COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON USANDO LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS Y VIRIAL.....	69
F. DATOS DE PROPIEDADES POR COMPONENTES Y COEFICIENTES PARA CORRELACIONES.....	71
G. HOJAS DE CALCULO *	

*Ver anexos en la carpeta adjunta en CD.

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN UNA PLANTA PARA RECUPERACIÓN DE CONDENSADOS – CASO ESTUDIO*

AUTOR: CIRLIA COROMOTO ALBORNOZ HERNANDEZ**

PALABRAS CLAVES: Hidratos, Joule-Thomson, Expansión

DESCRIPCIÓN:

Usualmente las compañías operadoras en Colombia, inician operación con campos productores de crudo, y en su proceso de crecimiento pueden descubrir un yacimiento de gas; esto traerá grandes retos en ámbitos como la capacitación del personal, diseño de facilidades, puesta en marcha y operación de los procesos, y manejo de dicho gas en superficie incluyendo el transporte hasta el punto de venta.

Este trabajo aborda de manera general los conceptos relacionados con hidratos, sus características, metodologías para predecir las condiciones de su formación. Las consecuencias de no realizar evaluaciones como las presentadas, pueden ir desde la obstrucción de las líneas, daños de equipos o incluso la parada de la planta.

No se pretende emular la respuesta exacta de un simulador de procesos, toda vez que se realizaron aproximaciones para simplificar los cálculos; más si se espera que el lector alcance a manejar los conceptos, entender los procedimientos de cómputo y concluir qué ocurre en las condiciones del fluido al paso a través de una válvula de Joule-Thomson. Para ello, se realizó una revisión de correlaciones para determinar la curva límite de formación de hidratos, se seleccionó la más precisa y se cruzó con la curva de expansión isoentálica calculada con el coeficiente de Joule-Thomson con la ecuación Virial.

El enfoque de los tópicos es concreto, pues el objetivo primordial es que los Operadores, usen este trabajo como soporte técnico y tengan una herramienta sencilla de cálculo en Excel®, para entender y predecir el comportamiento de los hidratos y prevenir su formación.

*Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.
Director: Manuel Enrique Cabarcas Simancas. Magister en Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: HYDRATES FORMATION EVALUATION IN A GAS CONDENSATE PLANT – CASE OF STUDY.

AUTOR: CIRLIA COROMOTO ALBORNOZ HERNANDEZ

PALABRAS CLAVES: Hydrates, Joule-Thomson, Expansion

DESCRIPCIÓN:

Usually, Colombian oil companies start operations with oil fields, and during their growth process, they can discover a gas reservoir, this will bring big challenges in areas like personnel training, facilities design, and operation processes related to gas management at surface including transport up to the sales gas point.

This work explains general concepts related to hydrates, their characteristics, methodologies in order to predict their formation conditions in a condensate recovery plant. The consequences of not conducting evaluations such as those presented, can range from line obstruction, equipment damage or even plant shutdown.

It is not intended to emulate the exact response of a process simulator, since approximations were made to simplify the calculations; instead the reader is expected to handle the concepts, understand computation procedures, and conclude what happens in fluid conditions when it passes through a Joule-Thomson valve. For this, a correlation review was performed to determine the hydrate formation limit curve, and the most accurate was selected and crossed with the isenthalpic expansion curve, calculated with the Joule-Thomson coefficient and the Virial equation.

Topics focus is concrete, since the main objective is that Plant Operators, use this work as technical support and have a simple Excel® calculation tool to understand and predict the behavior of hydrates and prevent their formation.

*Degree Project.

**Physicalchemistry Engineering Faculty. Petroleum Engineering School.

Advisor: Manuel Enrique Cabarcas Simancas. Magister Chemical Engineering

INTRODUCCIÓN

Usualmente las compañías operadoras en Colombia, inician operación en sociedad con campos pequeños maduros, adquiriendo así experiencia en el manejo de campos productores de crudo. En su proceso de crecimiento con la Exploración pueden lograr el descubrimiento de un yacimiento de gas, esto traerá grandes retos en ámbitos como la capacitación del personal, diseño de facilidades, puesta en marcha y operación de los procesos relacionados con el manejo de dicho gas en superficie incluyendo el transporte hasta el punto de venta.

Este trabajo abordará de manera general los conceptos relacionados con hidratos, sus características, metodologías para predecir las condiciones de su formación en una facilidad de superficie y planta de recuperación de condensados.

Este tema puede ser de utilidad para compañías operadoras de campos con producción de gas seco y gas con condensado, para proyectos tanto en fase de ingeniería conceptual como en plantas ya instaladas, quienes pueden aplicar los conceptos y metodología aquí planteadas, reproduciéndolos en sus facilidades o plantas.

Las consecuencias de no realizar evaluaciones como las presentadas en esta monografía, pueden ir desde la obstrucción parcial o total de las líneas, daños de equipos o incluso la parada de la planta; lo que acarrearía costos y pérdidas adicionales para el proyecto y para la compañía dueña de los equipos.

No se pretende emular la respuesta exacta de un simulador de procesos, toda vez que se realizaron aproximaciones para simplificar los cálculos; más si se espera que el lector alcance a manejar los conceptos, entender los procedimientos de cómputo y concluir de manera general qué ocurre en las condiciones del fluido al paso en una válvula de Joule-Thomson.

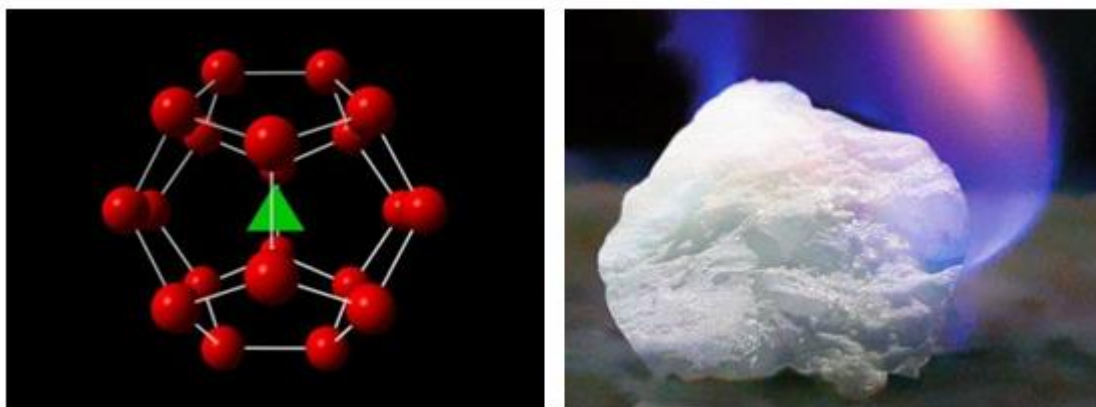
Por tanto, el enfoque de los tópicos será concreto, pues el objetivo primordial es que la primera línea de Operadores y Supervisores de Planta, usen este trabajo como soporte técnico y tengan una herramienta sencilla de cálculo en Excel® para entender y predecir el comportamiento de los hidratos y prevenir su formación.

1. HIDRATOS DE GAS

1.1 GENERALIDADES

De acuerdo con las definiciones de *Gas Processors Suppliers Association* (GPSA), hidrato es un material sólido resultante de la combinación de un hidrocarburo con agua sometido a presión. Este sólido tiene apariencia similar a la del hielo, pero posee una estructura formada por moléculas de agua, en cuyo interior retiene algunos compuestos de cadena corta del gas natural como pueden ser el metano, etano, isobutano, nitrógeno, dióxido de carbono o ácido sulfúrico¹ (ver la figura 1), su formación en sistemas de manejo de gas puede bloquear tuberías, equipos e instrumentos, restringiendo o incluso interrumpiendo el flujo².

Figura 1. Hidratos de Gas. (a) Estructura molecular. (b) Apariencia de hielo de los hidratos.



Fuente: (a) ANICOLAB. En línea. Consultado en: Enero 18 de 2017. Disponible en: https://anicolab.files.wordpress.com/2014/08/d00077_ph02-300x225.jpg. (b) El Periódico de La Energía. En línea. Consultado en: Enero 20 de 2017. Disponible en: <http://elperiodicodelaenergia.com/wp-content/uploads/2015/08/hidrato-de-metano.jpg>.

Las dos principales condiciones que promueven la formación de hidratos son (1) gas a alta presión y baja temperatura, (2) gas con agua libre a condición igual o inferior al punto de rocío del agua³.

¹ FONTEN, J. Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural. Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería de Petróleos, Núcleo Anzoátegui, Venezuela, Octubre 2009.

² GPSA Gas Processors Suppliers Association. Engineering Data Book, Volumes I & II Twelfth Edition 2004.

³ SPEIGHT, J. Natural Gas. A Basic Handbook. University of Trinidad & Tobago. Gulf Publishing

Sir Humphrey Davy descubrió los hidratos en 1810, pero hasta el año 1934 Hammerschmidt reportó que los hidratos pueden formarse en tuberías en procesos de producción y transporte de gas natural, dando inicio a posteriores investigaciones sobre cómo se forman.

La relevancia de estos estudios de predicción, se basa en que las industrias del petróleo y del gas gastan millones de dólares para combatir la de formación de hidratos, por ello es importante la optimización de costos en sistemas de tuberías y unidades de procesamiento. Típicamente, durante la operación a pequeña escala se pueden crear depósitos de hidratos en los intercambiadores de calor y válvulas, erosión en los expansores, o bloqueo de dispositivos⁴ (ver figura 2).

Figura 2. Hidrato sólido bloqueando tubería.



Fuente: BOXALL, J., HUGHES, T., MAY, E., Direct electrical heating of liquid-filled hydrate. En Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011, p 3.

Al determinar las condiciones límite para formación de hidratos, puede operarse el sistema o planta de gas a condiciones que no alcancen dichas condiciones de riesgo. Sin embargo, existen métodos tradicionales de prevención como:

- Remoción del agua del gas
- Control de la temperatura

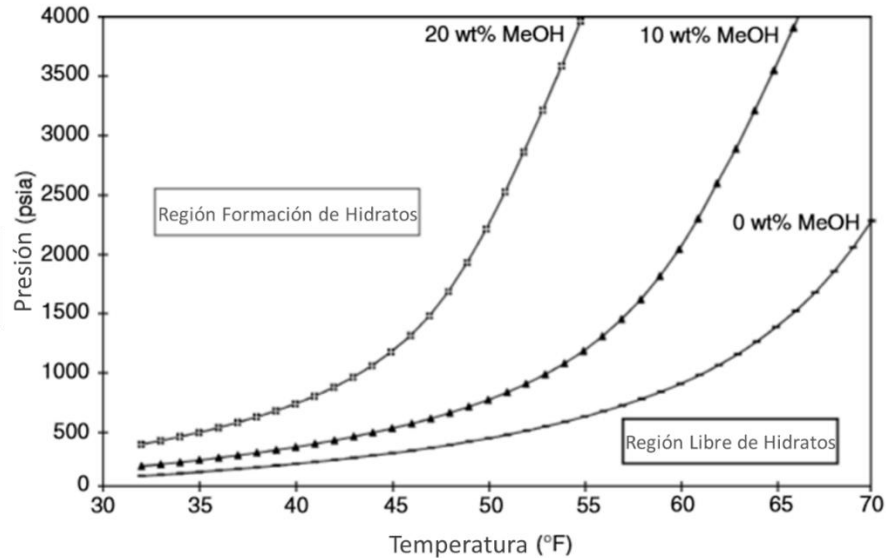
Company. Houston, Texas, 2007.

⁴ FONTEN, J., Op cit., p. 17.

- Adición de inhibidores al sistema

Como se observa en la figura 3, el uso de inhibidor desplaza la curva límite de formación de hidratos a la izquierda del gráfico, hacia temperaturas más frías; permitiendo ampliar el rango de temperaturas de operaciones de los equipos de superficie en una planta.

Figura 3. Efecto de la cantidad de inhibidor sobre la curva límite de formación de hidratos.



Fuente: SLOAN, D. y KOH, C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press. 3th Edition. Colorado, U.S.A, 2008, p 647.

La industria continuamente estudia y desarrolla métodos para prevenir o detectar bloqueos en las tuberías tempranamente. En términos generales se usan para tal fin, tanto la inspección física de la tubería, como también modelos de simulación. La inspección física es más precisa, pero tiene la desventaja que viene acompañada de paradas de producción y altos costos; mientras que por su parte el modelo de simulación a pesar de ser más rápido y de menor costo, y de poder realizarse sin paradas de producción, tiene la desventaja que requiere datos de parámetros de flujo que no siempre están disponibles y en consecuencia los operadores prefieren la inspección física⁵.

1.2 ESTRUCTURAS

Los hidratos son sólidos cristalinos formados por uno o varios componentes huésped y un componente receptor. Siendo el componente receptor agua, la cual genera una estructura

⁵ KEGANG, L., XINGRU, W., ZHENG, S. A new method to detect blockage in gas pipelines. SPE 174751. En Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 28-30 September 2016.

de enrejado (cavidad o arreglo tipo jaula) que captura, encierra y mantiene las moléculas de gas⁶.

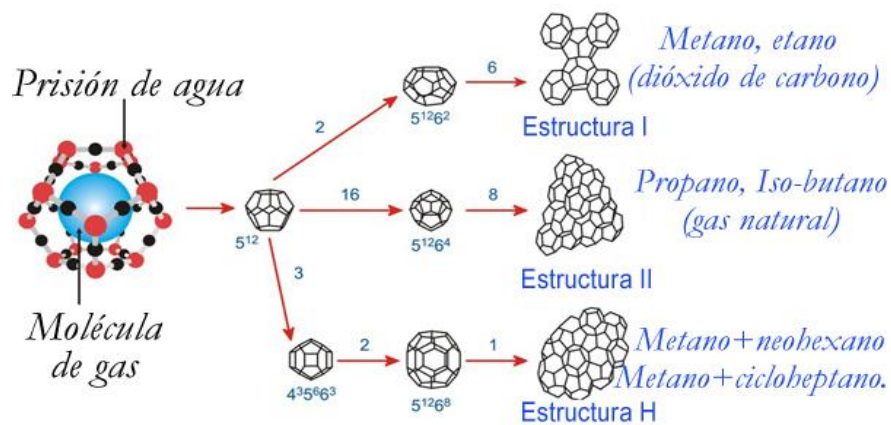
Los compuestos huésped en hidratos de gas, de mayor interés debido a su abundancia son: metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno (Sloan, 1998)⁶.

Existen tres tipos de estructuras de hidratos, llamadas: Tipo I, Tipo II y Tipo H. Cada tipo contiene un número de cavidades de diferentes tamaños. La figura 4, se indican las tres unidades cristalinas de los hidratos de gas y sus respectivos arreglos en el espacio.

Las estructuras de la figura 4, están formadas por una celda básica tipo 512, compuesta por 12 caras pentagonales (estructura Tipo I pequeña), formadas por moléculas de agua unidas entre sí por puentes de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice. El diámetro libre de cada celda es 5,1^ª, suficiente para acomodar una molécula huésped como el metano (de diámetro 4.36^ª)⁷.

La apariencia de estas estructuras, es similar a una jaula o enrejado que para las moléculas pequeñas (C1, C2, H2S) forman una estructura pentagonal dodecaedra (Tipo I) con 46 moléculas de agua por molécula de gas. Para las moléculas más grandes (C3, IC4) forman una estructura de diamante pentagonal dodecaédrica (Tipo II), con 136 moléculas de agua por molécula de gas (ver figura 5).

Figura 4. Estructuras moleculares de los hidratos de gas.



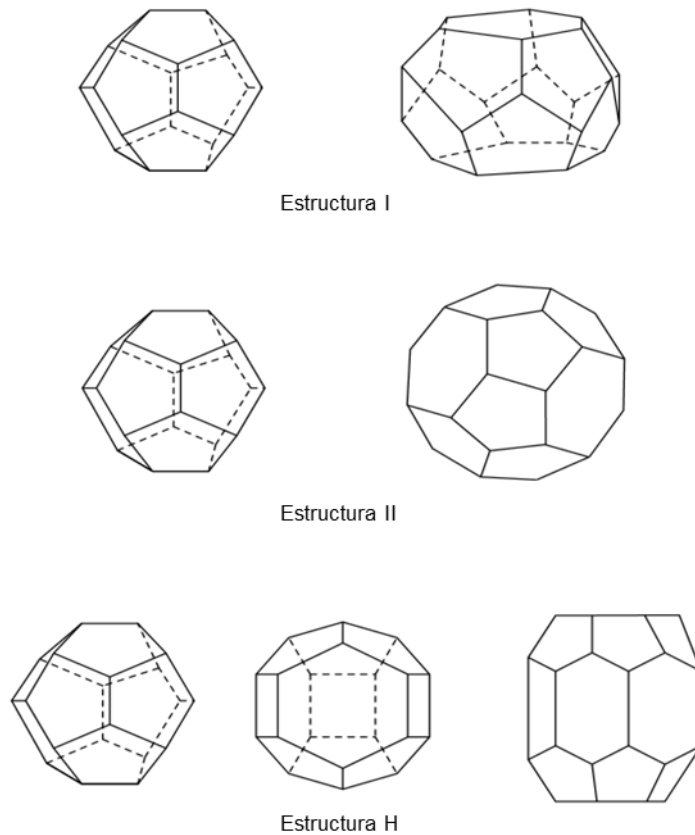
Fuente: La historia del gas atrapado en una prisión molecular. En línea. Consultado en: Noviembre 26 de 2016. Disponible en: <https://cienciaescolar.wordpress.com>.

⁶ SALAS, J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.

⁷ DELGADO, J., Hidratos de Gas. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2013, p 6-8.

Las estructuras de Tipo I y II contienen cavidades pequeñas y cavidades grandes, respectivamente. Las estructuras Tipo H, contienen cavidades de tres tamaños: pequeñas, medianas y grandes. Las cavidades pequeñas y medianas en una estructura Tipo H, tienen dimensiones similares a las cavidades grandes de las estructuras Tipo I y II. De acuerdo al tamaño de la molécula del componente del gas, ésta podrá ser huésped en una cavidad en la que pueda entrar. La molécula de Metano (C1) por ejemplo, entra tanto en las cavidades pequeñas y grandes de estructuras Tipo I y II, como en las cavidades pequeñas y medianas de una estructura Tipo H. El Iso-butano por su parte, sólo puede entrar en cavidades de estructuras Tipo H debido a su mayor tamaño. En la tabla 1, se presentan los tamaños de las cavidades y tipo de moléculas de gas huésped, para cada estructura⁸.

Figura 5. Estructuras de hidratos.



Fuente: SCHOU, K., CHRISTENSEN, P. y AZEEM, J. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. Second Edition. CRC Press, Florida, U.S., 2015, p 325.

⁸ SCHOU, K., CHRISTENSEN, P. y AZEEM, J. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. Second Edition. CRC Press, Florida, U.S., 2015.

Las cavidades grandes de una estructura Tipo H pueden contener moléculas de 5 y 8 átomos de carbono; fueron descubiertas hasta 1987 (Ripmeester et al. 1987), por lo que en la actualidad es pensar que sólo moléculas de cadena corta (C1 a C4) son propensas a la formación de hidratos (ver tabla 2). Tal vez no fueron descubiertas de manera temprana, debido a que su ocurrencia en la industria del petróleo y el gas no es tan común, y aunque se requiere de composiciones y condiciones particulares para su ocurrencia, es una buena práctica tenerlas en cuenta al evaluar los riesgos de formación de hidratos (Mehta y Sloan 1999)⁷.

Tabla 1. Tamaños de cavidades en los tipos de estructuras de hidratos (Sloan, 2000).

Características	Estructura de hidratos						
	I		II		H		
Enrejado	Pequeño	Grande	Pequeño	Grande	Pequeño	Mediano	Grande
Descripción	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
No. de cavidad/celda unitaria	2	6	16	8	3	2	1
Radio promedio Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91†	4.06†	5.71†
Variación del radio,* %	3.4	14.4	5.5	1.73	NA	NA	NA
Numero de coordinación**	20	24	20	28	20	20	36
Numero de agua/celda unitaria	46		136		34		

NA = No disponible, * Variación en distancia de los átomos de oxígeno del centro del enrejado,** Numero de oxígenos en la periferia de cada enrejado, † estimado para enrejado SH

Fuente: SALAS, J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008, p 11.

Tabla 2. Moléculas huésped por tipos de estructuras de hidratos.

Compound	Structure I		Structure II		Structure H	
	Small Cavities	Large Cavities	Small Cavities	Large Cavities	Small/Medium Cavities	Huge Cavities
N ₂	+	+	+	+	+	—
CO ₂	+	+	+	+	—	—
H ₂ S	+	+	+	+	—	—
C ₁	+	+	+	+	+	—
C ₂	—	+	—	+	—	—
C ₃	—	—	—	+	—	—
iC ₄	—	—	—	+	—	—
nC ₄	—	—	—	+	—	—
2,2-dim-C ₃	—	—	—	+	—	—
c-C ₅	—	—	—	+	—	—
c-C ₆	—	—	—	+	—	—
Benzene	—	—	—	+	—	—
iC ₅	—	—	—	—	—	+
2,2-Dimethylbutane	—	—	—	—	—	+
2,3-Dimethylbutane	—	—	—	—	—	+
2,2,3-Trimethylbutane	—	—	—	—	—	+
3,3-Dimethylpentane	—	—	—	—	—	+
Methylcyclopentane	—	—	—	—	—	+
Methylcyclohexane	—	—	—	—	—	+
Cis-1,2-Dimethylcyclohexane	—	—	—	—	—	+
Ethylcyclopentane	—	—	—	—	—	+
Cyclooctane	—	—	—	—	—	+
1,1-Dimethylcyclohexane	—	—	—	—	—	+
Cycloheptane	—	—	—	—	—	+

Fuente: SCHOU, K., CHRISTENSEN, P. y AZEEM, J. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. Second Edition. CRC Press, Florida, U.S., 2015, p 326.

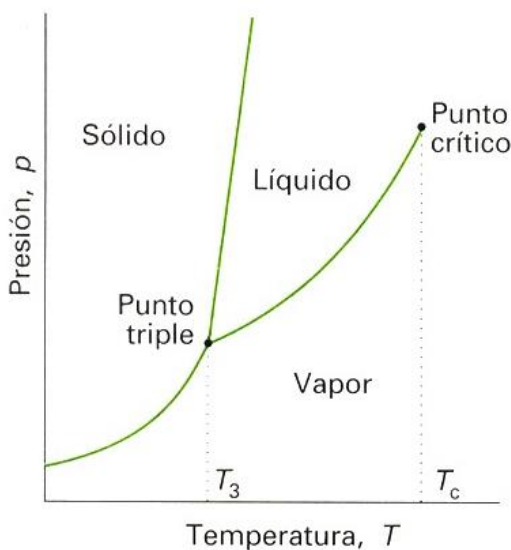
2. EQUILIBRIO Y DIAGRAMAS DE FASES

Una fase es un estado de la materia que se presenta homogéneamente en un sistema, bien sea éste un componente puro o una mezcla; las fases se clasifican como líquida, vapor y sólida.

2.1 DIAGRAMA DE FASES DE SUSTANCIAS PURAS

Los diagramas de fases son representaciones gráficas de los estados o fases de un sistema, en los que se delinean especialmente las curvas de equilibrio o coexistencia entre dichas fases. La figura 6, muestra el esquema de un diagrama de fases Presión-Temperatura, para un solo componente o sustancia pura.

Figura 6. Diagrama de Fases P-T para sustancia pura.



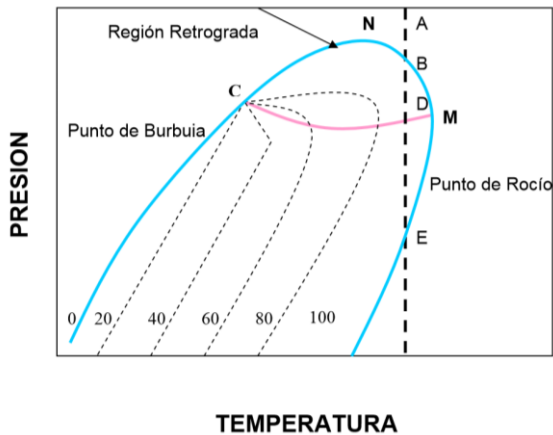
Fuente: Mac's Journal. "Diagrama de Fases P-T para sustancia pura". En línea. Consultado en: Noviembre 25 de 2016. Disponible en: <http://ididitmywayfq.blogspot.com.co/>

Las líneas son curvas de equilibrio, y muestran la presión y la temperatura a la cual coexisten las dos fases adyacentes. El punto triple, es llamado así porque existen al mismo tiempo las tres fases.

2.2 DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Para sistemas multicomponentes, el equilibrio de fases en lugar de ser una línea, es un área o región en la que coexisten las dos fases líquida y vapor. Esta región está limitada por una línea de puntos de burbuja y por una de puntos de rocío, las cuales se unen en el punto crítico (ver figura 7)⁹.

Figura 7. Diagrama de Fases P-T para sistema multicomponente.

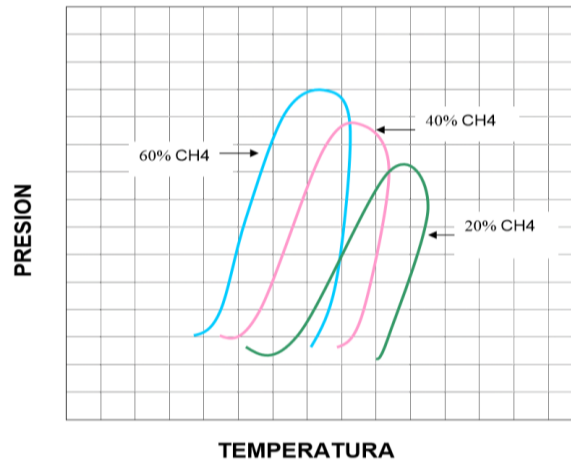


Fuente: GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 7.

El diagrama de fases además de estar influenciado por Presión y Temperatura, también lo estará por la composición. En la figura 8, se observa que al cambiar la composición cambia la posición y forma de la envolvente. La línea punteada marca las diferentes posiciones del punto crítico al variar la composición de la mezcla de hidrocarburos.

⁹ GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 7.

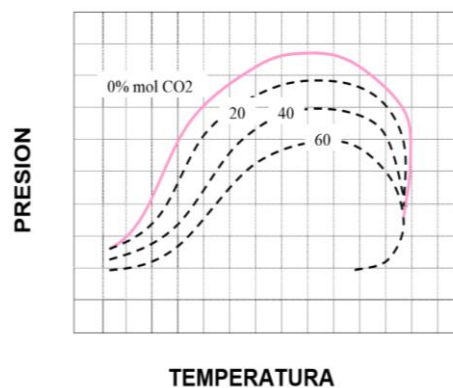
Figura 8. Efecto de la composición sobre el Diagrama de Fases.



Fuente: GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 9.

Así mismo, por ejemplo, para el caso de sistemas de gas, la fracción de impurezas afecta la envolvente, como lo muestra la figura 9 para el contenido de CO₂. Se observa que el aumento del contenido de CO₂ disminuye la cricondenbar de la mezcla, caso contrario es la influencia del N₂.

Figura 9. Efecto sobre el diagrama de fases, por contenido de CO₂.

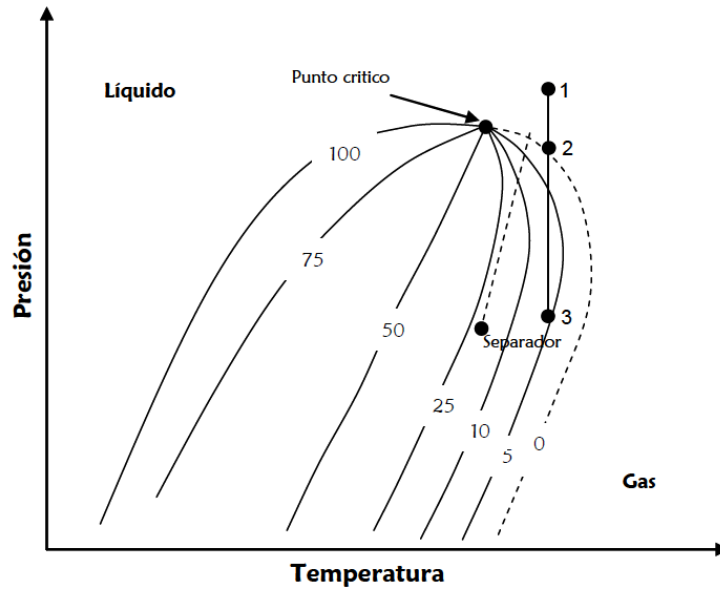


Fuente: GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 10.

2.3 DIAGRAMA DE FASES DE GAS Y CONDENSADO

La figura 10 muestra un diagrama de fases para un sistema de gas y condensado, del cual cerca del 25% del fluido es líquido en el separador de superficie. El líquido es llamado condensado. Cuando las condiciones de presión y temperatura están en el punto 1, existe una sola fase. Cuando la presión disminuye alcanzando el punto 2, en la curva de rocío, el líquido comienza a liberarse, así sucesivamente con la disminución de la presión desde el punto 2 al 3.

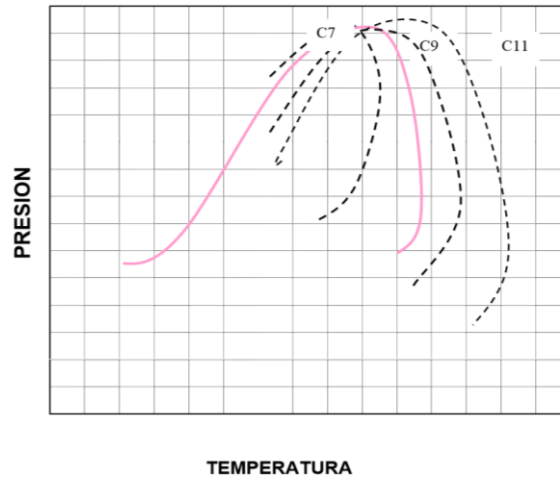
Figura 10. Diagrama de fases para Gas y Condensado.



Fuente: SALAS, J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008, p 32.

La fracción pesada C7+ en un gas tiene una influencia importante en su caracterización y sobre la forma de la envolvente, usualmente se puede definir en detalle con una cromatografía extendida, en la figura 11 se muestra la tendencia de la envolvente a medida que aumentan las fracciones pesadas en la composición del gas.

Figura 11. Diagrama de fases al aumentar la fracción C7+.



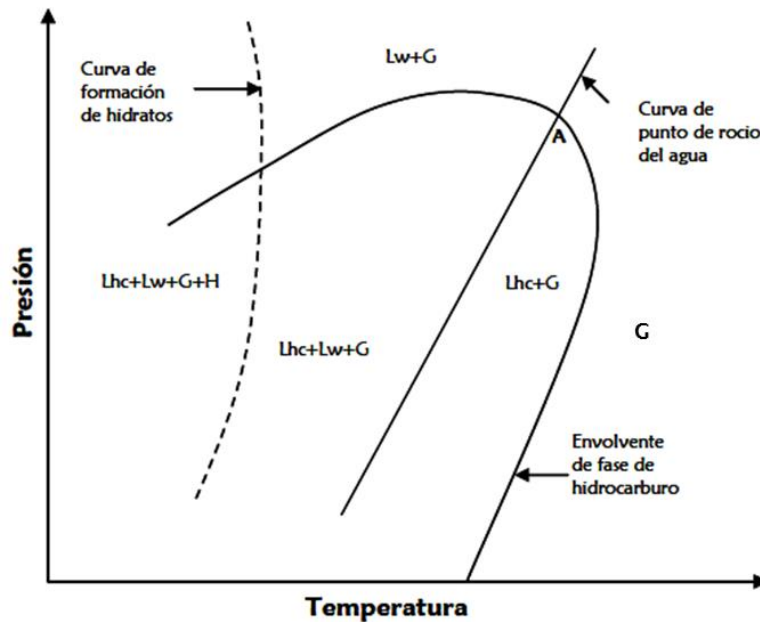
Fuente: GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 10.

2.4 DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS DE HIDROCARBURO-AGUA-HIDRATO

La figura 12 muestra los diagramas de fases para un sistema hidrocarburo-agua-hidrato. Se muestran la curva del punto de rocío del agua y la curva límite de formación de hidratos, sobreponiéndose ambas al diagrama de fases de un gas (hidrocarburo).

A la derecha de la curva de rocío del hidrocarburo sólo está presente la fase gas (G). A presiones más altas que las del punto A, el líquido rico en agua se condensa primero cuando el gas es enfriado a presión constante ($L_w + G$). A presiones por debajo del punto A, los líquidos ricos en hidrocarburo se condensan primero ($L_{hc} + G$) cuando el gas es enfriado. Cuando en el enfriamiento se alcanza la curva de rocío del agua, una fase líquida rica en agua es producida ($L_{hc} + L_w + G$). Finalmente, si continúa el enfriamiento, y se cruza la curva límite de hidratos, éstos son formados ($L_{hc} + L_w + G + H$) (Rubio, 2002)⁶.

Figura 12. Diagrama de fases de sistemas de hidrocarburo-agua-hidrato.



Fuente: SALAS, J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008, p 33.

2.5 ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS

Las ecuaciones de estado son modelos termodinámicos que permiten predecir las condiciones de equilibrio de fases de sustancias puras y mezclas. Son usadas en la industria para facilitar la simulación de procesos sin tener que recurrir a ensayos de laboratorio.

Las ecuaciones de estados pueden ser ajustadas en sus parámetros cuando no son capaces de reproducir el comportamiento de una mezcla de componentes particular; sin embargo, las ecuaciones cúbicas de base o precursoras son:

- Ecuación de Van der Waals (1873)
- Ecuación de Redlich y Kwong (1949)
- Ecuación de Redlich –Kwong- Soave (1972)
- Ecuación de Peng-Robinson (1976)

En esta monografía se utilizó la ecuación de Van der Waals, por lo que su desarrollo se puede consultar en el Anexo A, a continuación, se presenta su expresión explícita en P y sus parámetros a y b:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

2.6 PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES

Respecto al equilibrio de fases se realizará primeramente la verificación de la Presión Cricondenbárica, haciendo uso de la correlación de Aimikhe¹⁰ en especial porque sus resultados tienen una desviación relativa de 1,85% y una desviación absoluta del 5,3%, y porque sólo requiere como dato de entrada el peso molecular aparente de la mezcla.

$$P_{\text{cricondenbarica}} = -aM_a^2 + bM_a - c \quad (4)$$

Donde:

$P_{\text{cricondenbárica}}$ es la presión máxima del equilibrio líquido-vapor en psia

M_a es el peso molecular aparente del fluido en g/mol

a , b y c son constantes $a=34,3$, $b= 41466$ y $c=13459$

De acuerdo con los diagramas de fases, siendo la Presión Cricondenbárica la máxima presión de la envolvente de fases, para los casos de estudio presentados se tiene que para $P > P_{\text{cricondenbárica}}$ la corriente se encuentra en una sola fase de vapor o fracción vaporizada $FV=1$.

Para aquellas condiciones donde $P < P_{\text{cricondenbárica}}$ se verificará el número de fases con el cálculo de las constantes de equilibrio vapor-líquido según la ecuación de Wilson (1969)¹¹ para cada componente:

$$K_i = \frac{\exp[5,37 * (1 - w_i) * (1 - T_{ri}^{-1})]}{P_{ri}} \quad (5)$$

Donde:

K_i es la constante de equilibrio líquido-vapor del componente i

w_i es el factor acéntrico del componente i

T_{ri} es la temperatura reducida del componente i

P_{ri} es la presión reducida del componente i

Luego se comprueba el número de fases así:

- Si $\sum (K_i Z_i)$ y $\sum (Z_i/K_i)$ son ambos mayores de 1, existen dos fases en la corriente.

¹⁰ AIMIKHE, V. y JOEL, O. Predicting the cricondenbar of lean natural gas. SPE 184356-MS. En Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, August 2-4, 2016.

¹¹ SALAS, J., Op cit., p. 161.

- Si $\sum (K_i Z_i)$ es menor de 1, la corriente es líquida.
- Si $\sum (Z_i/K_i)$ es menor de 1, la corriente es vapor.

Finalmente, habiendo identificado que a las condiciones de estudio la corriente está en la zona de dos fases, se procede a calcular la fracción vaporizada siguiendo la metodología descrita en el Anexo B, para la ecuación Rachford-Rice:

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum \frac{Z_i(K_i - 1)}{FV(K_i - 1)} = 0 \quad (6)$$

Donde:

Y_i es la composición molar del componente i en el gas

X_i es la composición molar del componente i en el líquido

Z_i es la composición molar del componente i en la corriente total

FV es la fracción vaporizada o V/L

3. MÉTODOS PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE HIDRATOS DEL GAS NATURAL

Sin lugar a dudas, el método más exacto para determinar las condiciones de formación de hidratos es medir directamente en laboratorio la temperatura y presión de formación para un gas de interés y composición definida. Sin embargo, considerando que en la práctica puede llegar a ser infinito el número de condiciones a las cuales es necesario verificar si existe riesgo de formación de hidratos, se han propuesto métodos de predicción¹².

Numerosos autores han estudiado diferentes métodos para predecir las condiciones para la formación de hidratos, en experimentos de laboratorio, métodos empíricos revisando correlaciones existentes o generando nuevas correlaciones, y métodos rigurosos que requieren el uso de herramientas de simulación. Este trabajo se limitará al uso de métodos empíricos.

Entre los métodos de cálculo existentes se pueden mencionar: método de Katz et al. (1959), el cual se basa en las constantes de equilibrio vapor-sólido; método de Berge (1986) que desarrolló una correlación explícita para temperatura; método de Motiee (1991) que usó una regresión para determinar seis coeficientes que correlacionan temperatura, presión y gravedad específica; método de John (2004) quien modificó el factor-k postulado por Katz et al. en dos grupos de factores para los hidratos tipo I y tipo II; recientemente, Salufu y Nwakwo (2013), correlacionaron variables como la temperatura de formación de hidratos, presión, presión de vapor del agua y la gravedad específica del hidrocarburo, usando 300 puntos de datos referenciados en la literatura, dicha correlación fue validada con 26 puntos de datos no incluidos en la optimización y comparados con correlaciones existentes, con excelentes resultados.¹³

3.1 MÉTODOS GRÁFICOS

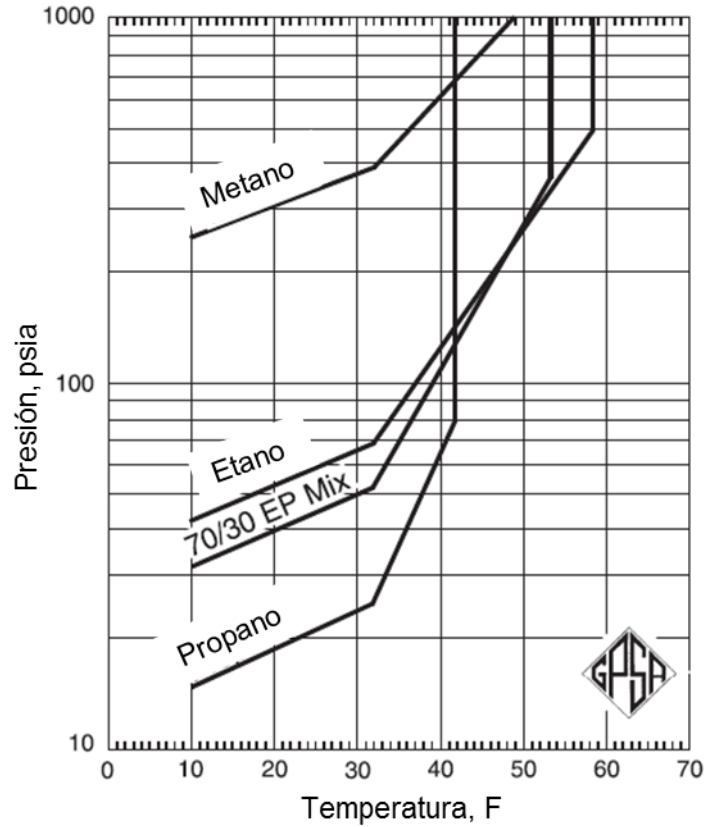
La figura 13 fue construida con data experimental, y muestra las curvas de equilibrio Presión-Temperatura de hidratos para gases puros como el metano, etano, propano, y para una mezcla 70-30% etano-propano. Se sugiere así que la formación de hidratos está fuertemente influenciada por la composición del gas¹⁴.

¹² CARRIZALEZ, M. Prevención de la formación de hidratos de gas durante las operaciones de perforación de pozos. En XVII Convención de Gas, AVPG, Caracas, Venezuela, 23-25 Mayo, 2006.

¹³ SALUFU, S, NWAKWO, P. New empirical correlation for predicting hydrate formation conditions. SPE 16757. En Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos Nigeria, 30 July – 1 August 2013.

¹⁴ GPSA Engineering Data Book, Op cit.

Figura 13. Curvas de Presión-Temperatura para la predicción de formación de hidratos.



Fuente: GPCSA Gas Processors Suppliers Association. Engineering Data Book, Volumes I & II Twelfth Edition 2004, p 20-13.

3.2 MÉTODO DE KATZ

Este método usa las constantes de equilibrio vapor-sólido que se definen con la siguiente expresión:

$$(K_{v-s})_i = \frac{Y_i}{X_{si}} \quad (7)$$

Donde:

$(K_{v-s})_i$ es la constante de equilibrio vapor-sólido del componente i

Y_i es la fracción molar del componente i del hidrocarburo en el gas, sin tener en cuenta el agua

X_{si} es la fracción molar del componente i del hidrocarburo en el sólido, sin tener en cuenta el agua

La condición de equilibrio para formar hidratos es:

$$\sum \frac{Y_i}{K_{v-s_i}} = 1 \quad (8)$$

Las constantes de equilibrio se encuentran en forma gráfica en el GPSA y han sido correlacionadas en ecuaciones dependientes de la presión y temperatura (ver Anexo C)¹⁵. Este método requiere iteraciones sucesivas, y usualmente para la primera iteración se usa la temperatura calculada con el método de Hammerchmidt. Esta correlación no se recomienda para presiones entre 1000 y 1500 psi.

3.3 MÉTODO DE HAMMERCHMIDT

Es un método sencillo y tiene la siguiente expresión de la temperatura de formación de hidratos.

$$T = \alpha P^\beta \quad (9)$$

donde:

α , β son constantes de la correlación

P es la presión del sistema en (psia)

T es la temperatura del sistema en (°F)

Este método es menos exacto para temperaturas superiores de 60°F y a presiones superiores de 2000 psi⁹.

3.4 MÉTODO DE TOWLER Y MOKHATAB

También es una ecuación sencilla desarrollada en 2005, para estimar la temperatura de formación de hidratos como función de la presión y la gravedad específica del gas.¹⁷

$$T = 13.47 * \ln(P) + 34.27 * \ln(\gamma) - 1.675 * \ln(P) * \ln(\gamma) - 20.35 \quad (10)$$

donde:

T es la temperatura en °R

P es la presión en psi

γ es la gravedad específica del gas

¹⁵ BERGE, B. Hydrate predictions in a Microcomputer. SPE 15306. En Symposium in Petroleum Industry Application of Microcomputers in SPE, SilverCreek, CO June 18 – 20 1986.

¹⁶ FONTEN, J., Op cit., p. 48.

¹⁷ GHAYYEM, M., IZADMEHR, M., y TAVAKOLI, R. Developing a simple and accurate correlation for initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases using an eclectic approach. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Ahwaz, Iran, 4 August 2014.

3.5 NUEVA CORRELACIÓN

Numerosos investigadores han desarrollado nuevas correlaciones, por ejemplo, la siguiente:

$$T = a + \frac{b}{\gamma} + c * \ln(P) + d * \exp(\gamma^g) + e * \ln(P)^2 + f * \ln(P) * \exp(\gamma^h) \quad (11)$$

donde:

P es la presión en psi

γ es la gravedad específica del gas

T es la temperatura en °F

Los coeficientes se presentan en la tabla 3¹⁷.

Tabla 3. Moléculas huésped por tipos de estructuras de hidratos.

Coeficiente	Valor
a	-26.115
b	-23.728
c	23.942
d	-0.738
e	-1.135
f	0.443
g	-2.300
h	-1.700

Fuente: GHAYYEM, M., IZADMEHR, M., y TAVAKOLI, R. Developing a simple and accurate correlation for initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases using an eclectic approach. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Ahwaz, Iran, 4 August 2014, p 187.

4. PLANTA PARA RECUPERACIÓN DE CONDENSADOS

Los yacimientos de gas seco, gas húmedo y gas condensado al llegar a superficie, sufren una caída de presión en cabeza de pozo por acción de choques antes de entrar a las facilidades en las que se manejan presiones inferiores a la de yacimiento. El primer paso de separación procura remover del gas el agua libre y líquidos de hidrocarburo. En esencia, las plantas posteriores tienen como objetivo, continuar removiendo el agua y condensados del gas hasta que alcance las condiciones de calidad para su venta.

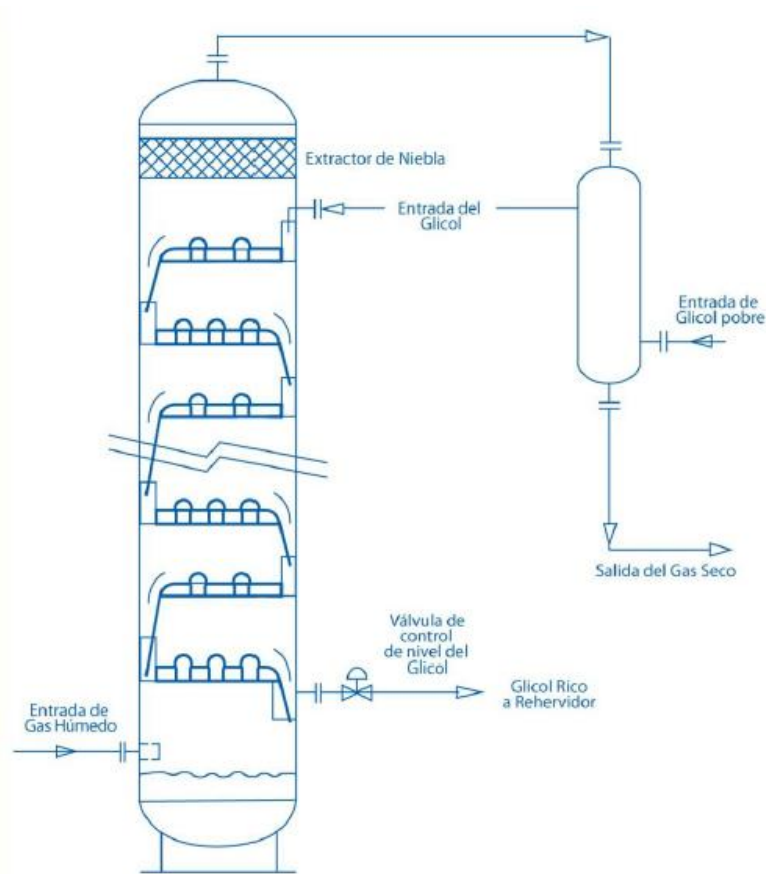
Además de la formación de hidratos, hay otras razones para remover el agua del gas natural como: el agua líquida puede ser corrosiva especialmente si el gas contiene CO₂ y H₂S; también forma un flujo tipo *slug* resultando en menor eficiencia de flujo en tuberías; optimizar el funcionamiento de compresores; cumplir con las exigencias del transporte y comercialización del gas; el agua en forma de vapor incrementa el volumen, pero disminuye el poder calorífico del gas¹⁸.

Un modelo para detectar bloqueos en las tuberías, usa ecuaciones similares a las de flujo a través de una restricción, un accesorio o un choque, como una boquilla u orificio, y usan data como tasa de flujo, presión, temperatura, combinados en balances de conservación de masa, del momento, y balances de energía y pérdidas de presión.

Para el presente caso de estudio se realizará la evaluación sobre una planta de recuperación de condensados Joule-Thompson, que usualmente se combinan con procesos previos de remoción de agua por separación y absorción con glicol. Después que el agua libre se ha removido de una corriente de gas por separación, entre 25 y 120 lb de agua por millón de pies cúbicos de gas permanecerán en la corriente, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura del gas. Dado que el requerimiento es de 6 lb de agua por MMscf de gas, se acostumbra a usar una planta o ciclo de contacto con glicol (ver figura 14), para retirar el exceso de humedad, previo al proceso Joule-Thompson.

¹⁸ NAVARRO, M. y MORENO, F. Metodología para seleccionar el proceso más adecuado de deshidratación en corrientes de gas natural. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013.

Figura 14. Flujo de gas a través de un sistema de deshidratación de glicol típico.



Fuente: ARNOLD, K y STEWARD, M. Gas Dehydration Field Manual. United States: Gulf Professional Publishing 2011, P98, ISBN. 978-1-85617-980-5.

Se puede describir una Planta Joule-Thompson con el diagrama de la figura 15, la corriente de entrada pasa primeramente por un separador donde se remueven todos los líquidos condensados. Luego, el gas fluye a un intercambiador de calor donde el gas es enfriado por una corriente de gas procesada. A través de una válvula de expansión (JT) se consigue una caída de presión, la cual origina que la temperatura del gas disminuya.

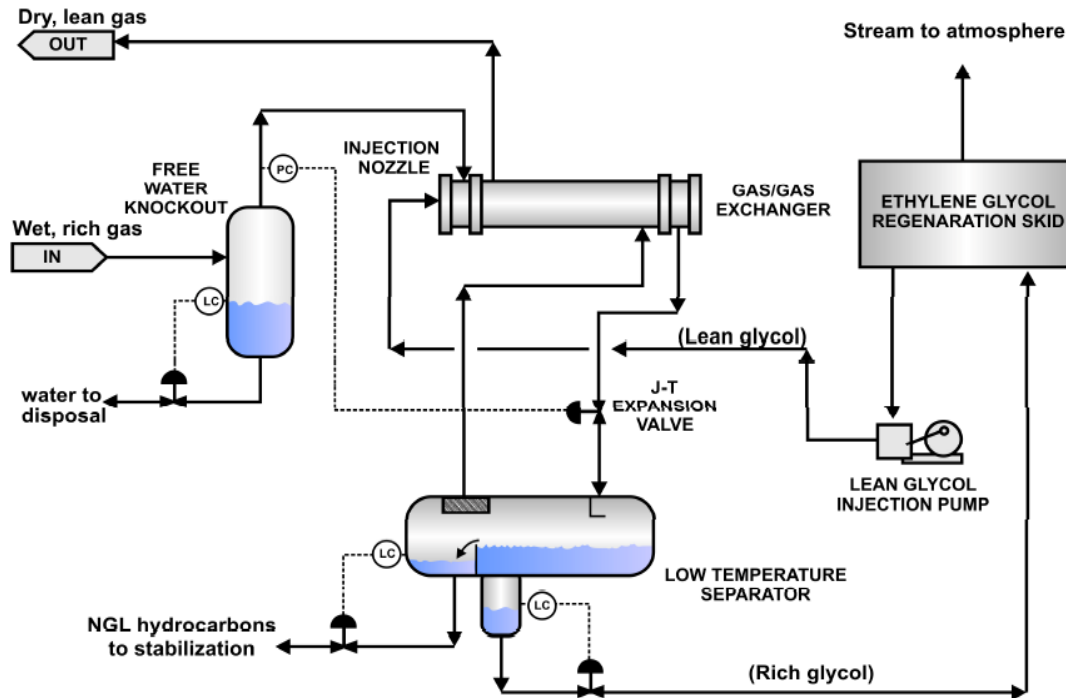
Luego, los líquidos condensados se separan de la corriente de gas en un separador a baja temperatura. El gas frío es guiado al intercambiador de calor gas/gas para enfriar el gas de entrada, y luego es enviado a la venta¹⁹.

Desde que el gas es enfriado en el proceso a medida que pasa la región de formación de

¹⁹ SANTOS, N. Plantas Joule-Thompson Capítulo 5. Especialización en Ingeniería del Gas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2016.

hidratos, se inyecta etilenglicol en la corriente de entrada del separador a baja temperatura (o en la corriente de entrada del intercambiador de calor gas/gas, dependiendo de la temperatura y los niveles de presión), en cantidades suficientes para disminuir la temperatura de formación de hidratos a valores inferiores a la de la temperatura del separador a baja temperatura.

Figura 15. Planta JT para la extracción de LGN.



Fuente: CAMPBELL, J. Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants, John Campbell and Company, 2003, Capítulo 11. Modificada.

Las plantas J-T son fáciles de operar. Sin embargo, poseen la limitación que la presión de flujo en cabeza de pozo debe ser de 300-500 psia superior a la presión de venta, para que el sistema logre una temperatura lo suficientemente baja para alcanzar los requerimientos normales del punto de rocío.

Cuando el yacimiento se depleta y esos valores de presión no están disponibles, el proceso J-T no es viable como un método de control del punto de rocío, a menos que se instale un tren de compresión previo a la entrada para mantener la presión del proceso.

Por lo anterior es común que estas plantas se usen para procesar gas no asociado de alta presión con bajas tasas de producción (menos de 10 MM PCSD).

5. EXPANSION ISOENTALPICA Y COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON

La expansión de un fluido entrando en una válvula, en un proceso adiabático y operando en condiciones de estado estable, tiene un balance de energía tal que la entalpía en la entrada y la salida es la misma, es decir es un proceso isoentálpico.

Si por ejemplo la corriente de entrada fuera líquido saturado, una porción del líquido se evapora por efecto de la disminución en presión; como no se realizó ningún trabajo ni hubo intercambio de calor para proveer la entalpía de vaporización, la energía requerida la entrego el propio fluido, resultando en una caída de temperatura o enfriamiento.

La expansión isoentálpica también es conocida como expansión Joule Thomson en honor a las primeras investigaciones realizadas sobre este tema por James Joule y William Thomson en el año 1850²⁰. Así, el coeficiente de Joule-Thomson corresponde a la variación de la temperatura como consecuencia de una caída de presión a entalpía constante:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H \quad (12)$$

A las condiciones de operación de facilidades de un campo lo más común es que ante una expansión el fluido se enfríe; sin embargo, de acuerdo a la composición del fluido y a las condiciones de presión y temperatura es factible que ante la expansión ocurra un calentamiento.

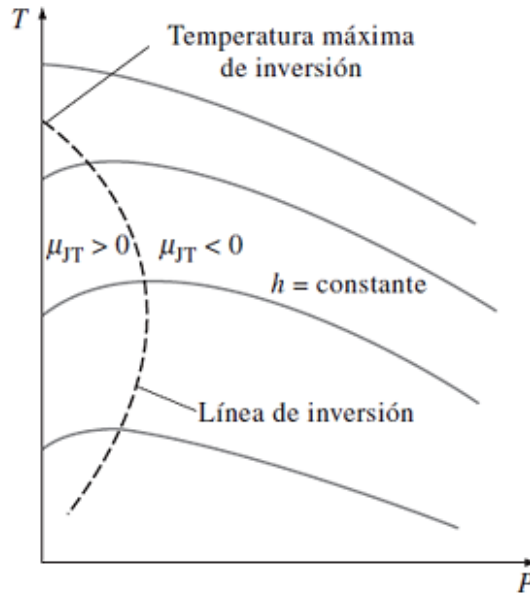
Lo anterior se hace evidente en un gráfico T-P con curvas isoentálpicas (ver figura 16), donde se observa que la región sombreada corresponde a condiciones isoentálpicas para las cuales la expansión provoca un enfriamiento $\mu_{JT} > 0$; y en el resto del gráfico la expansión isoentálpica provoca un calentamiento $\mu_{JT} < 0$. La curva que delimita ambas zonas es conocida como Temperatura de Inversión.

De acuerdo con la ecuación de estado que se requiera trabajar, se realiza el cálculo de la derivada de la temperatura y la presión para estimar el coeficiente de Joule-Thomson, para este trabajo se utilizó la ecuación de Van de Waals de acuerdo con el desarrollo presentado en el Anexo E²¹, de donde se deduce que:

²⁰ CUCHIMAQUE, J. Evaluación del efecto Joule-Thomson y el *holdup* de líquido en sistemas de transporte de gas natural. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2006.

²¹ GANS, P. Joule-Thomson Expansion. Physical Chemistry I. 1993.

Figura 16. Típicas líneas de entalpía constante en un diagrama T-P.



Fuente: Transferencia de Calor y Termodinámica. En línea. Consultado en: Noviembre 15 de 2016. Disponible en: <http://aprendiendoingenieriaquimica.blogspot.com.co>

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{\left[T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P - v\right]}{C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} + \dots \quad (13)$$

Para el gas en estudio, es factible estimar los parámetros de la anterior aproximación para determinar la variación de la temperatura con la expansión isoentálpica de la siguiente manera:

$$\Delta T = \mu_{JT} * \Delta P = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} * \Delta P \quad (14)$$

Dicha aproximación cumple con la premisa de un proceso isoentálpico, donde a, b y C_p se determinarán para cada componente del gas y luego se estiman las de la mezcla usando las siguientes ecuaciones aproximaciones:

$$a_i = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (15)$$

$$b_i = \frac{1}{8} \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (16)$$

$$C_{pi} = A_i + B_iT + C_iT^2 + D_iT^3 + E_iT^4 \quad (17)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^n y_i * a_i \quad (18)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n y_i * b_i \quad (19)$$

$$C_{pm} = \sum_{i=1}^n y_i * C_{pi} \quad (20)$$

Para las reglas de mezclado se debe tener en cuenta que, cuando las condiciones de presión y temperatura estén dentro de la envolvente, es decir para condiciones de dos fases gas y líquido, se debe incluir las propiedades del líquido ponderando con la fracción vaporizada.

Para disponibilidad de la información, en el Anexo F, se listan las propiedades de los elementos y los coeficientes requeridos para poder calorífico.

6. METODOLOGÍA

6.1 EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

Se realizó una revisión bibliográfica para conocer los métodos de predicción de formación de hidratos y se seleccionaron correlaciones empíricas por su facilidad de computo, en comparación con los métodos rigurosos de cálculo. A su vez, dentro del gran número de correlaciones empíricas, se escogieron para este proyecto aquellas que referenciaban con mayor exactitud de resultados.

En la bibliografía se encontraron también datos experimentales de presión y temperatura de formación de hidratos para gases de diferentes gravedades específicas; estos datos se usaron para verificar cuán acertadas son las correlaciones seleccionadas para trabajar en este proyecto. La data de presión y temperatura determinadas en laboratorio para diferentes calidades de gases se presentan en el Anexo D.

Se tuvo en cuenta un rango amplio de gravedades específicas porque, aunque inicialmente el gas a tratar es gas condensado de mediana-alta densidad, a medida que avanza el gas en el proceso tenderá a tener menos líquidos y por ende su gravedad específica tenderá a disminuir.

6.2 REVISIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CASO DE ESTUDIO

A pesar que la hoja de cálculo se ha diseñado para analizar condiciones diversas aplicables a varios proyectos, para el caso de estudio se usarán unas características particulares que se describen a continuación. Se asume que están disponibles las condiciones requeridas para los cálculos y por ello no son objetivo de este trabajo la determinación de caídas de presión ni temperatura a través del flujo en tuberías que conectan los equipos.

El gas proveniente del yacimiento en superficie sufre una caída de presión drástica en el choque de cabeza de pozo, y entra a un separador vertical donde el agua libre y los hidrocarburos pesados se separan en la corriente líquida del fondo, y por el tope continúa el proceso del gas saturado que se deshidrata en una columna contactora con glicol, y finalmente entra a la unidad de Joule-Thomson, en donde se enfría para separar las fracciones condensables y entregar el gas a venta con las condiciones RUT que incluyen una temperatura de rocío o *Dew Point* inferior a 45 F y temperaturas de la corriente de entrega entre 40-120 F. A la entrada de la unidad de Joule-Thomson se cuenta con un intercambiador de calor que permite enfriar la corriente.

Para el caso de estudio el gas es dulce, y tiene las composiciones según la tabla 4. El diagrama de flujo del proceso se presenta en la figura 17.

Tabla 4. Composición y Propiedades del Gas (gas de entrada a válvula JT).

Compuesto	Gas Seco	Gas Condensado
	%molar	%molar
C1	90,3300	82,0000
C2	5,1900	9,3200
C3	1,4000	5,1000
iC4	0,2200	1,0300
nC4	0,3100	1,2400
iC5	0,0700	0,3900
nC5	0,0500	0,3000
nC6	0,0200	0,3700
N2	2,0600	0,2500
CO2	0,3500	0,0000
H2S	0,0000	0,0000
GE	0,61	0,70

Fuente: SLOAN, D. y KOH, C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press. 3th Edition. Colorado, U.S.A, 2008, p 686.

Figura 17. Diagrama de flujo desde cabeza de pozo hasta gas en especificación de venta.

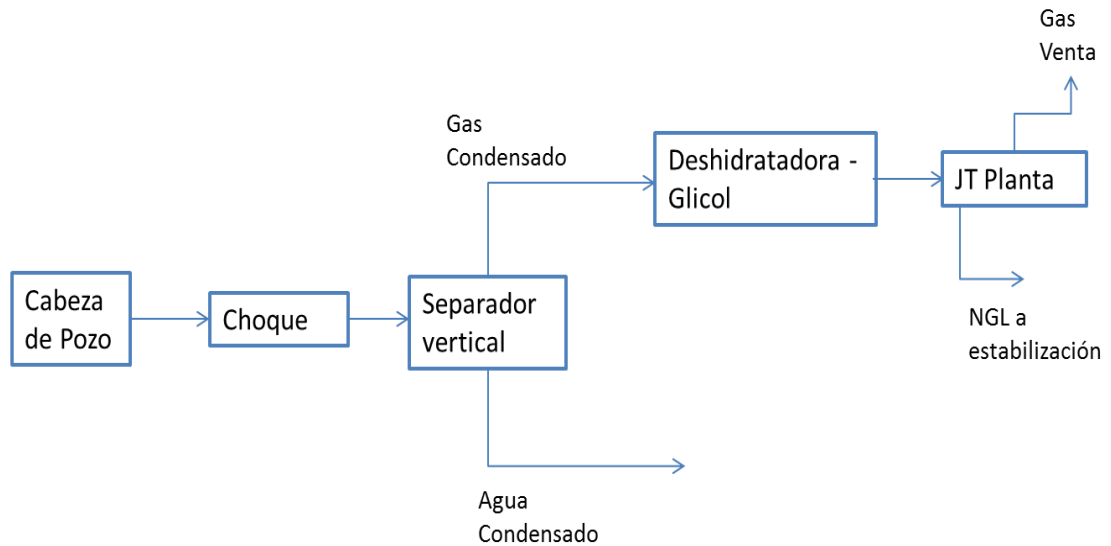
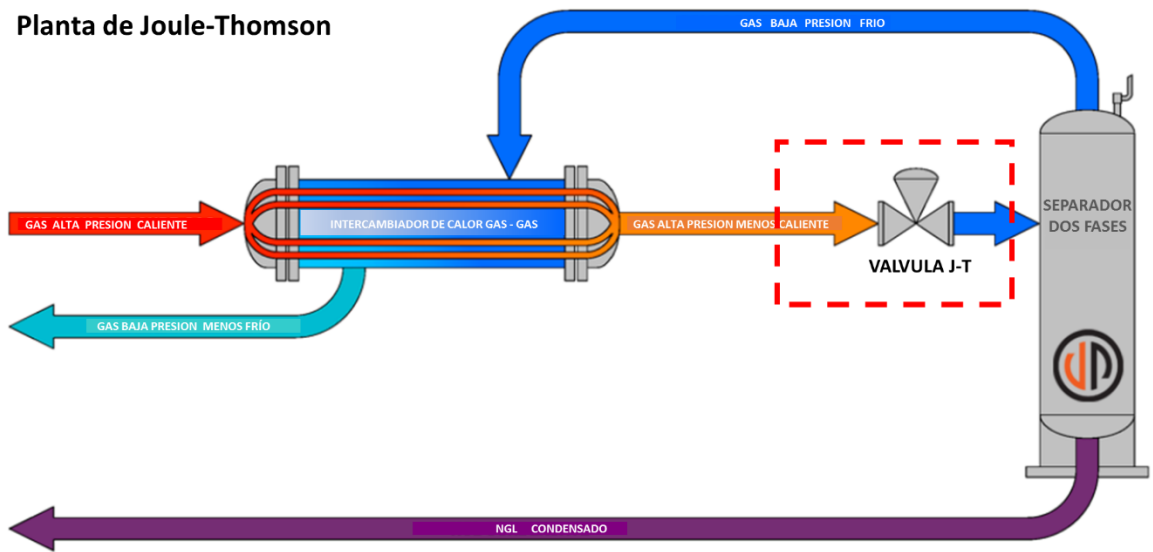


Figura 18. Planta de Joule Thomson.



Fuente: *Joule Processing*. "JT Plant Flow Diagram". En línea. Consultado en: Enero 20 de 2017. Disponible en: <http://www.jouleprocessing.com/products/processing/jt-plants>

Se tienen las siguientes consideraciones y suposiciones:

- La corriente de entrada a la unidad de Joule-Thomson no contiene agua libre.
- El balance se realizará sólo entre la entrada y salida de la válvula Joule-Thomson.
- Como el estudio se limita a identificar las condiciones críticas de formación de hidratos, no se harán estimaciones relacionadas a la adición de inhibidores.

Las condiciones de expansión en la válvula Joule-Thomson serán objeto de sensibilidad, en los siguientes rangos:

Tabla 5. Condiciones de la expansión en Unidad Joule-Thomson.

Variable	Condición
P1 (psia)	1700
T1 (F)	90
P2 (psia)	≥ 700

6.3 PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES

Se creó una hoja de cálculo en Excel®, que permite estimar para datos de entrada del gas y las condiciones de la corriente, las propiedades de mezcla partiendo de las propiedades de cada componente. Respecto al equilibrio, se calcula primeramente la Presión Cricondenbárica y así identificar si la corriente puede o no estar en la región de dos fases, por ejemplo, para el Gas Seco:

$$P_{cricondenbarica} = -aM_a^2 + bM_a - c \quad (21)$$

$$P_{cricondenbarica} = -34,3 * (17,81)^2 + 41466 * 17,81 - 13459 = 1162,58 \text{ psia} \quad (22)$$

El cálculo usando Aspen Hysys® es 1031 psia, de manera que, aunque el resultado con la correlación no sea exacto, nos permite tener un límite de criticidad para esta variable, y se puede asegurar que para presiones superiores a 1162,58 psia el sistema tiene una sola fase y es vapor para los casos de estudio.

6.4 PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

Se creó una hoja de cálculo en Excel®, que permite estimar para datos de entrada de cada correlación, los resultados de P y T de la curva de equilibrio límite para la formación de hidratos.

Con esta hoja de cálculo se logró verificar la precisión de la llamada Nueva Correlación, siendo la más precisa respecto a los datos experimentales, y por ello fue con esta correlación que se realizó el análisis de condiciones críticas.

Por ejemplo, usando la ecuación 23 con los coeficientes de la tabla 3:

$$T = a + \frac{b}{\gamma} + c * \ln(P) + d * \exp(\gamma^g) + e * \ln(P)^2 + f * \ln(P) * \exp(\gamma^h) \quad (23)$$

Para los siguientes datos:

P = 1700 psi

γ gravedad específica del gas = 0,61

$$T = -26,115 + \frac{-23,728}{0,61} + 23,942 * \ln(1700) - 0,738 * \exp(0,61^{-2,3}) - 1,135 * \ln(1700)^2 + 0,443 * \ln(1700) * \exp(0,61^{-1,7}) \quad (24)$$

$$T = 67,04 \text{ } ^\circ\text{F}$$

6.5 PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE JOULE THOMSON Y CONDICIONES DE EXPANSIÓN

Habiendo realizado una revisión bibliográfica sobre los métodos para la estimación de la expansión isoentálpica, se seleccionó el método más sencillo y para éste se generó una hoja de cálculo en Excel®, que permite estimar para datos de entrada el coeficiente de expansión Joule-Thomson y con él, la temperatura de salida del proceso²².

Por ejemplo, usando la ecuación 25:

$$\Delta T = \mu_{JT} * \Delta P = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} * \Delta P \quad (25)$$

El cálculo de la temperatura de salida requiere un tanteo ya que el coeficiente de Joule-Thomson está expresado en función de un punto P-T, inicialmente se consideran las condiciones de entrada a la válvula, pero se desea determinar el cambio de temperatura a consecuencia de la expansión. Como se revisó en la teoría, si el coeficiente de Joule-Thomson es positivo (mayor que cero), el cambio de temperatura será un enfriamiento de la corriente.

Se establece un paso de 100 psia para las expansiones y se repite tantas veces se requiera hasta alcanzar las condiciones de presión de salida. Por ejemplo, se muestra el cambio para una caída de presión de $P_2 - P_1 = 1700 - 1600 = 100$ psia.

De acuerdo con la ecuación de Van der Waals, se calculan los parámetros a y b para P=1700 psia y T= 90 F (para siguientes pasos, la temperatura será la temperatura de convergencia del paso inmediatamente anterior):

²² LARA, A., TAPIA, C., LÓPEZ, R., et al. Problemario de Termodinámica Aplicada II. Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, México, 2009.

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} = \frac{2 * 9851}{10,73 * (90 + 460)} - 0,7236}{88,18} = 0,02963 \frac{K}{psi} \quad (26)$$

$$\Delta T = \mu_{JT} * \Delta P = 0,02963 \frac{K}{psi} * (1700 - 1600)psi = 2,963 K \quad (27)$$

Asumiendo una temperatura final de 87 F, se calcula:

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} = 0,02985 \frac{K}{psi} \quad (28)$$

El coeficiente promedio entre las dos temperaturas es $\mu_{JT} = 0,02974 \frac{K}{psi}$

Y la diferencia de temperatura debería ser:

$$\Delta T = \mu_{JT} * \Delta P = 0,02974 \frac{K}{psi} * (1600 - 1700)psi = -2,974 K \quad (29)$$

Sin embargo, $T_2 - T_1 = 87 - 90 F = 303,7 - 305,5 K = -1,794 K$, por ello se repite el cálculo usando una nueva temperatura. Se logra converger para $T_2 = 84,9 F$ como se muestra a continuación:

Y la diferencia de temperatura debería ser:

$$\Delta T = \mu_{JT \text{ prom}} * \Delta P = 0,026981 \frac{K}{psi} * (1600 - 1700)psi = -2,98 K \quad (31)$$

Siendo, $T_2 - T_1 = 84,9 - 90 F = 302,5 - 305,5 K = -2,961 K$, lo que se considera lo suficientemente cercano.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

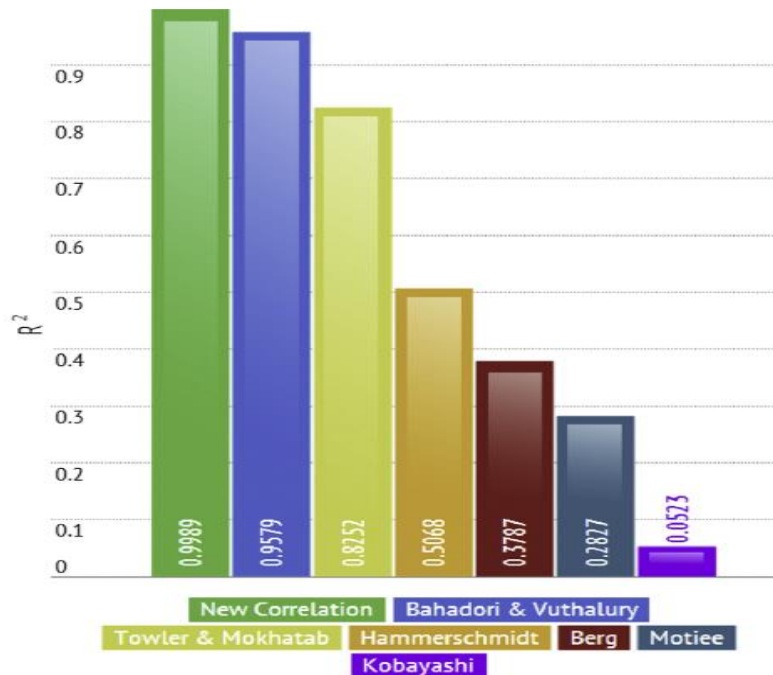
A continuación, se describen los resultados de las principales actividades realizadas.

7.1 EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

En la revisión bibliográfica se encontró que recientemente los investigadores Mohammad G., Mojtaba I. y Rauf T. en 2014, desarrollaron una correlación a la que llamaron 'Nueva Correlación', la cual reproduce valores experimentales de presión y temperatura de formación de hidratos con mayor exactitud que las correlaciones tradicionales y en un rango mucho más amplio: temperaturas entre 273 K - 299 K, presiones entre 350 - 30000 kPa, y pesos moleculares entre 16-29 g/mol; con coeficiente R^2 de 0.9874 y un error absoluto máximo de 1.3%.

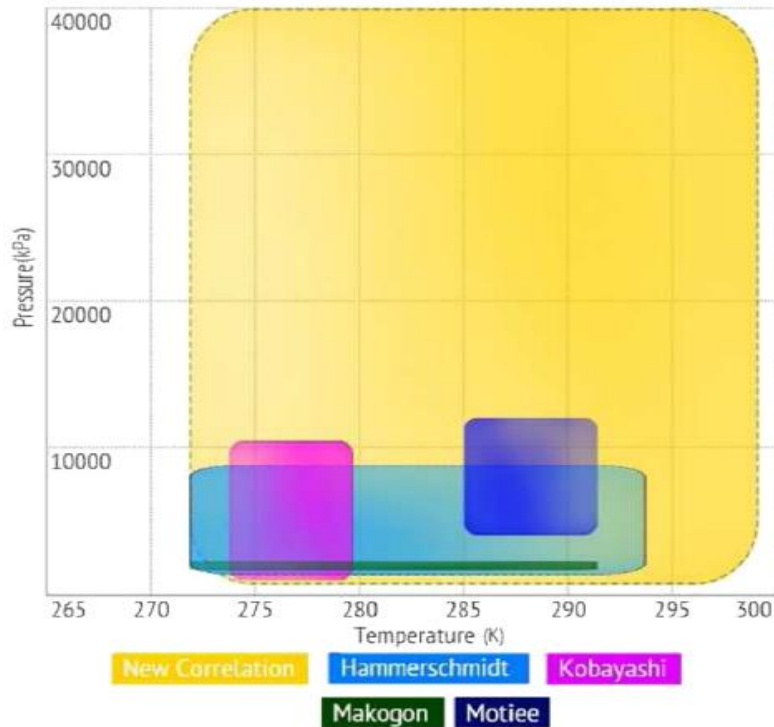
Las gráficas siguientes muestran una comparación en términos de ajuste y rangos de aplicación de la Nueva Correlación con respecto a siete de las correlaciones más ampliamente usadas.

Figura 19. Parámetro de ajuste R^2 comparando varias correlaciones.



Fuente: GHAYYEM, M., IZADMEHR, M., y TAVAKOLI, R. Developing a simple and accurate correlation for initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases using an eclectic approach. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Ahwaz, Iran, 4 August 2014, p 189.

Figura 20. Rangos de aplicación comparando varias correlaciones.



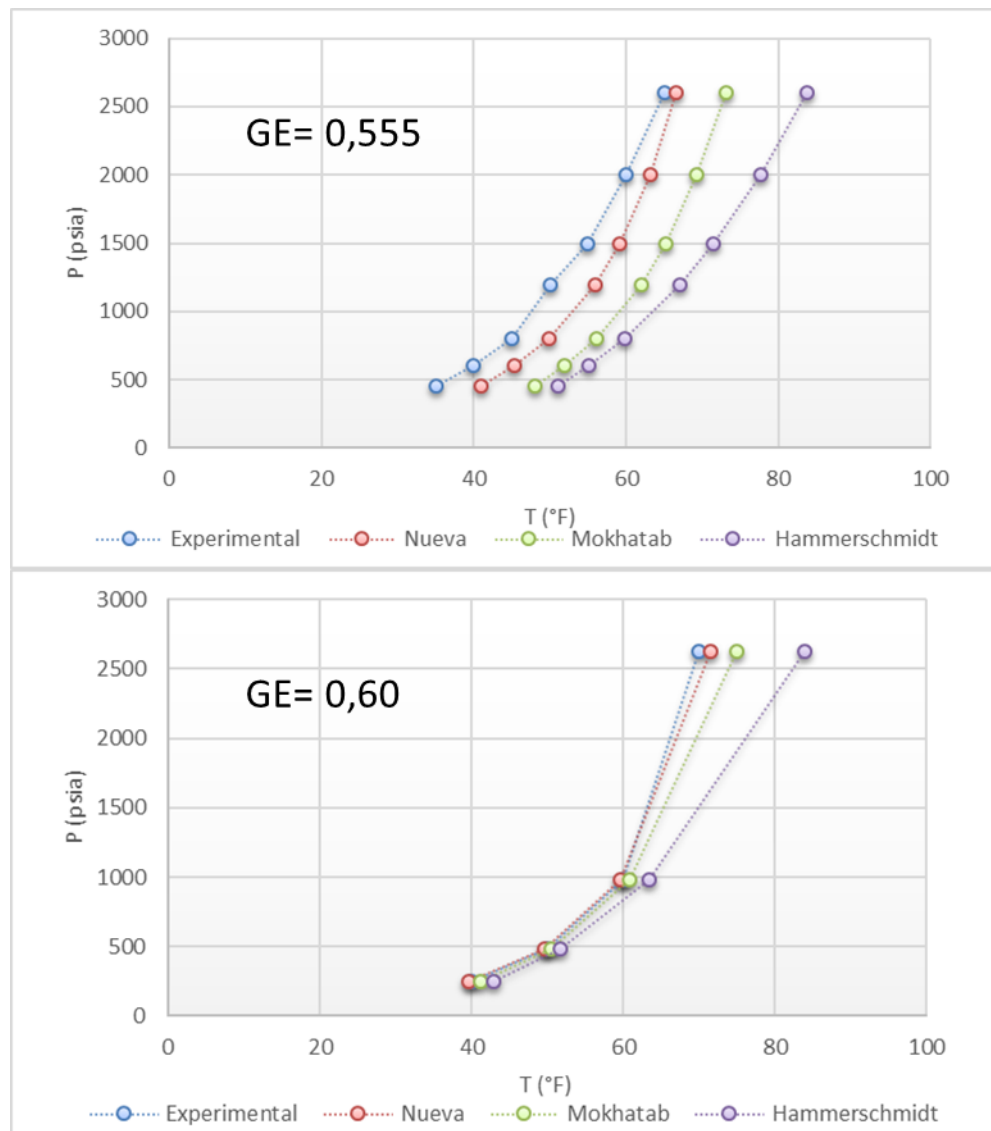
Fuente: GHAYYEM, M., IZADMEHR, M., y TAVAKOLI, R. Developing a simple and accurate correlation for initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases using an eclectic approach. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Ahwaz, Iran, 4 August 2014, p 189.

Como lo muestra la figura 20, en prácticamente todo el rango de gravedades específicas, la correlación de Hammerschmidt es la que más se aleja de los valores experimentales. Sin embargo, se reconoce su ventaja en que sólo depende de la presión y la temperatura, mientras que las demás correlaciones estudiadas dependen de la gravedad específica del gas, lo que indirectamente es depender de la composición del gas. Esto hace que la correlación de Hammerschmidt sea la correlación predilecta para usar como valor inicial de temperatura o presión, para la convergencia en los métodos implícitos.

La correlación de Mokhatab, mejora su ajuste a los valores experimentales a medida para el rango de gravedad específica entre 0.6 y 0.8, y se aleja para altas gravedades específicas como se observa para $GE=0.9$. Así mismo, en términos generales, aunque tenga buen ajuste para $0.6 < GE < 0.8$, se aleja de los valores experimentales en altas presiones (ver figura 21, 22 y 23).

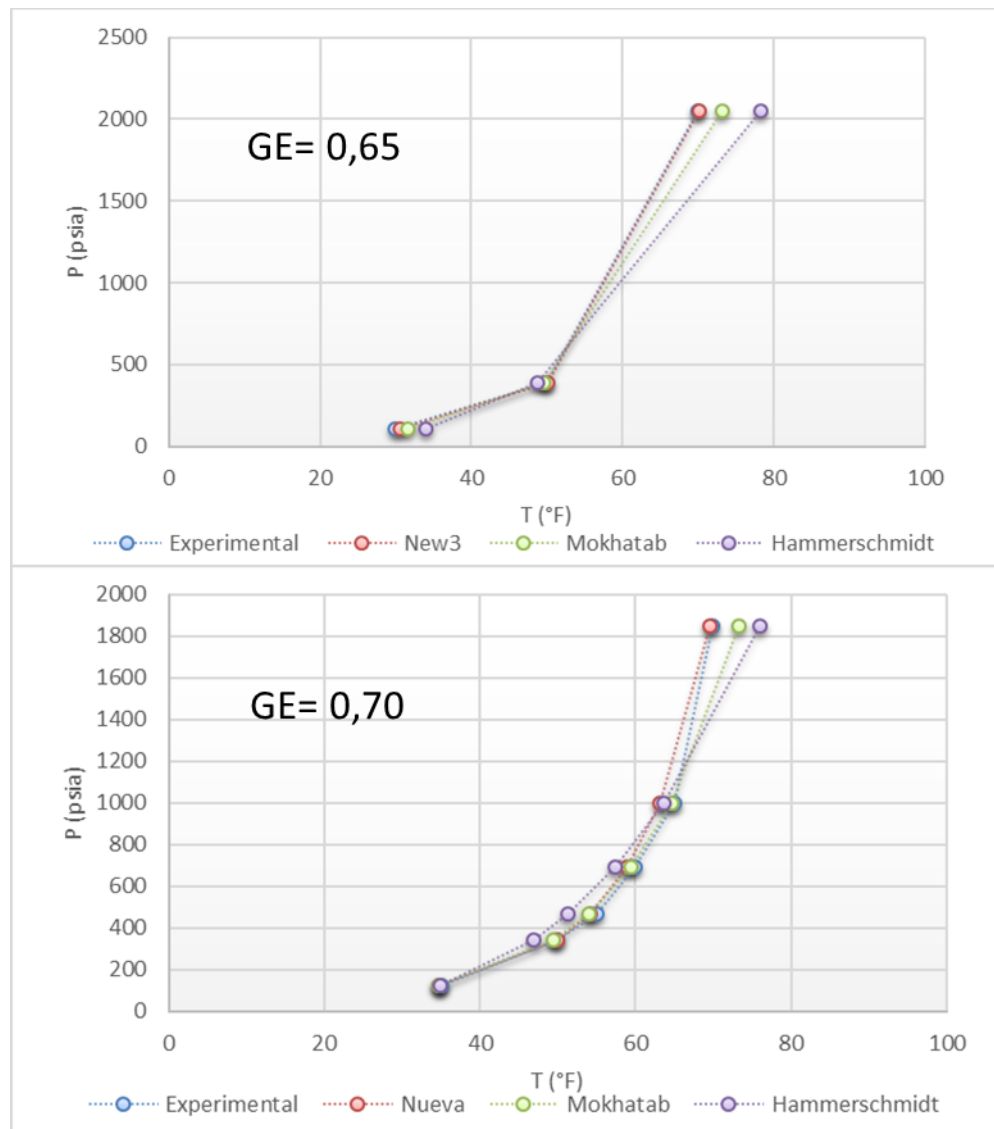
Se logró confirmar que la Nueva Correlación reproduce mejor las condiciones de formación de hidratos en comparación con las otras estudiadas para los datos experimentales disponibles. Sin embargo, es conocido que la Nueva Correlación es limitada a gases dulces.

Figura 21. Comparación de las correlaciones estudiadas versus valores experimentales para $GE= 0,555$ y $0,60$.



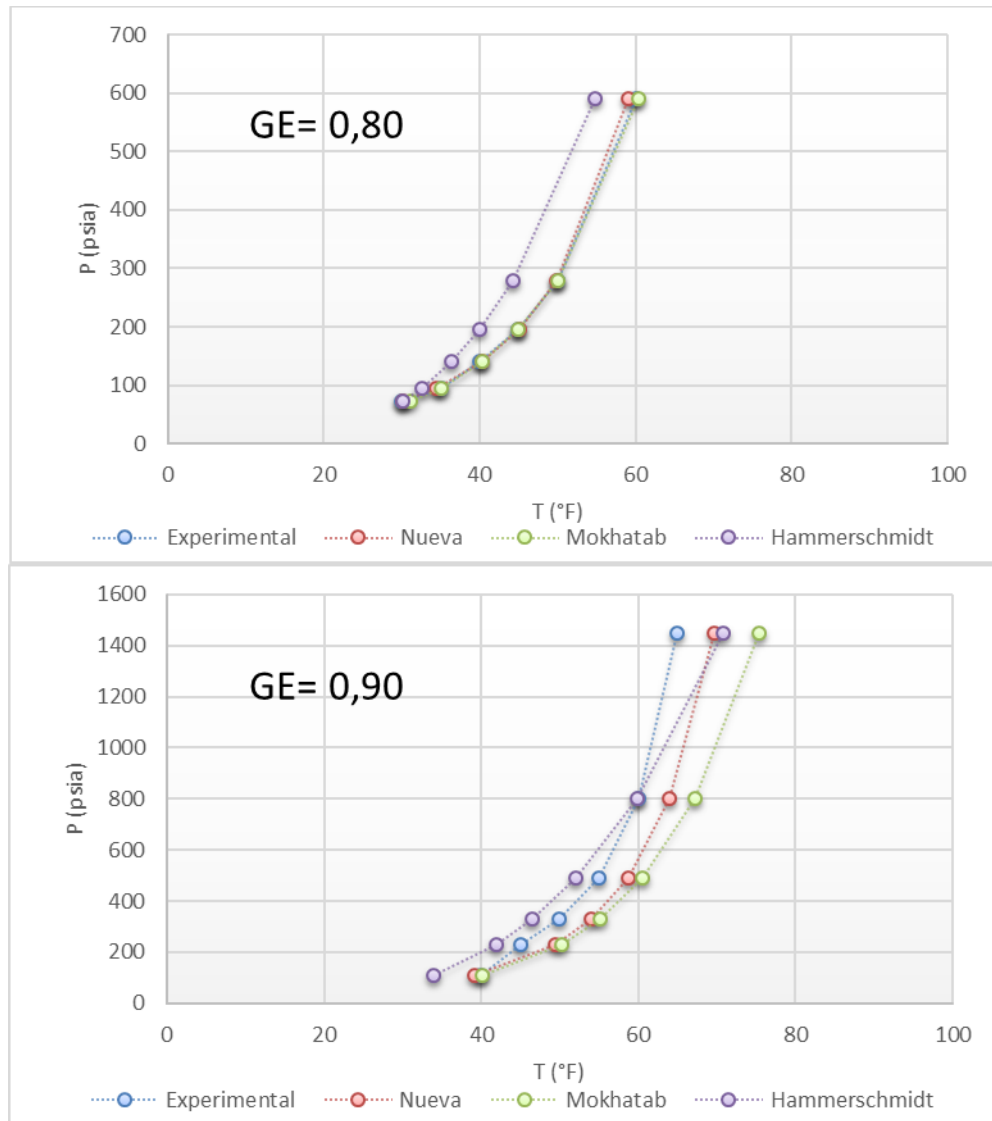
Como se observa en la figura para $GE=0,555$ hay una baja reproducibilidad de los datos experimentales, sin embargo, la correlación que más se aproxima a los valores reales es la llamada Nueva Correlación. Para $GE=0,60$ hay un mejor ajuste, y en particular la Nueva Correlación es la más cercana, alejándose para altas presiones.

Figura 22. Comparación de las correlaciones estudiadas versus valores experimentales para GE= 0,65 y 0,70.



Para el escenario de GE= 0,65 el ajuste de la Nueva Correlación y los valores experimentales es perfecto, mientras que comienza a tener desviaciones para GE=0,70 en los rangos de presión intermedia entre 1400 y 300 psia.

Figura 23. Comparación de las correlaciones estudiadas versus valores experimentales para GE= 0,80 y 0,90.



Se observa que para GE=0,80 tanto las correlaciones Mokhtab como la Nueva Correlación tienen un ajuste muy bueno con los datos experimentales, pero la correlación de Hammerschmidt se desvía considerablemente. Para la GE=0,90 hay dispersión de todas las correlaciones, mostrando que para gases con gravedades específicas altas la predicción de los valores experimentales es difícil con este tipo de correlaciones. Sin embargo, la Nueva Correlación al menos mantiene la misma tendencia que los datos reales, con esto se pudiera pensar en usar un factor de corrección para gases con estas gravedades.

7.2 PROPIEDADES EN EL EQUILIBRIO DE FASES

De acuerdo a lo descrito en la metodología, se calcularon las Presiones Cricondenbáricas de los gases usando la correlación que depende del peso molecular aparente, y serán usadas como referencia de la presión máxima de equilibrio para dos fases, de manera que a presiones superiores a ellas se tendrá sólo una fase de vapor.

Tabla 6. Resultados de Presión Cricondenbárica y Peso Molecular aparente.

Gas Seco		Gas Condensado	
P (psia)	M _a (g/mol)	P (psia)	M _a (g/mol)
1162,58	17,81	1476,61	20,41

7.3 PREDICCIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS

Para los gases seleccionados como ejemplo, se puede observar en la figura 22, que en el caso de un gas seco de gravedad específica= 0,61, la curva límite de formación de hidratos se ubica por fuera y a la derecha de la envolvente de equilibrio de fases (tener en cuenta que se usan como referencia las curvas de rocío calculadas con el programa Aspen Plus Hysys®).

En cambio, para el gas condensado de gravedad específica= 0,70 (figura 23), la curva de formación de hidratos se ubica dentro de la envolvente de equilibrio de fases.

La comparación entre ambos gases, se presenta en la figura 24, donde se observa que la curva límite para formación de hidratos del gas seco se alcanza a temperaturas más frías que la del gas condensado (ver tabla 7).

Tabla 7. Resultados de la Curva de Formación de Hidratos.

Gas Seco		Gas Condensado	
P (psia)	T (F)	P (psia)	T (F)
10	-22,217	10	-11,671
100	25,208	120	34,713
250	40,732	340	49,986
480	50,624	470	54,232
980	60,339	690	58,959
1700	67,047	1000	63,209
2625	71,851	1850	69,567

De la comparación de estos gases, se concluye que, para las mismas condiciones de operación, el gas con condensado formaría hidratos a temperaturas más altas que el gas seco.

Figura 24. Curva límite de Formación de Hidratos – Gas Seco.

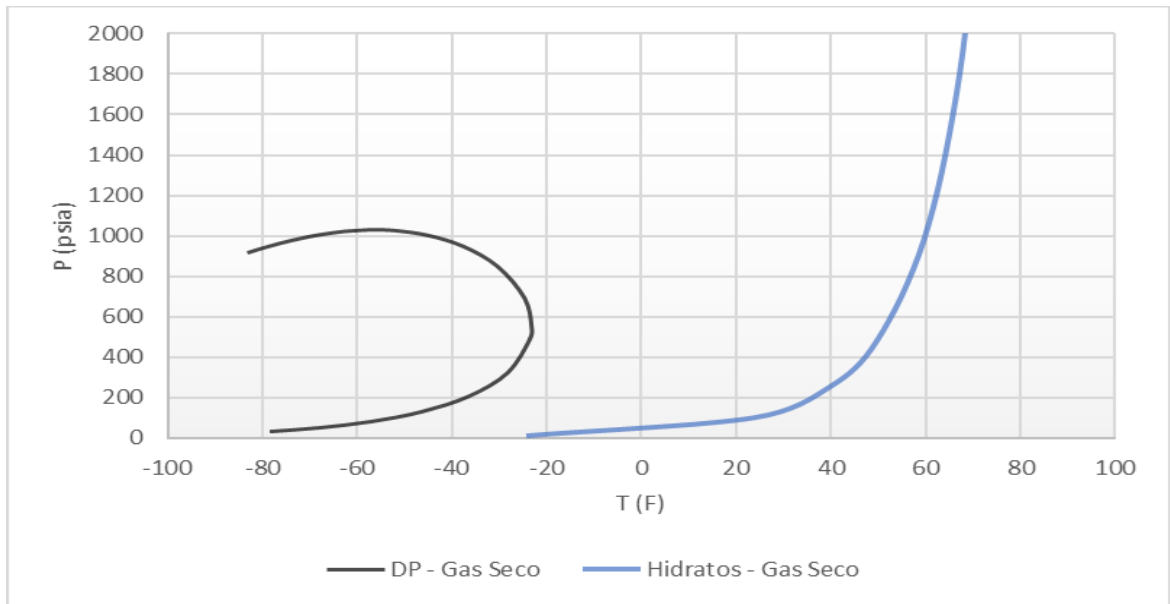


Figura 25. Curva límite de Formación de Hidratos – Gas Condensado.

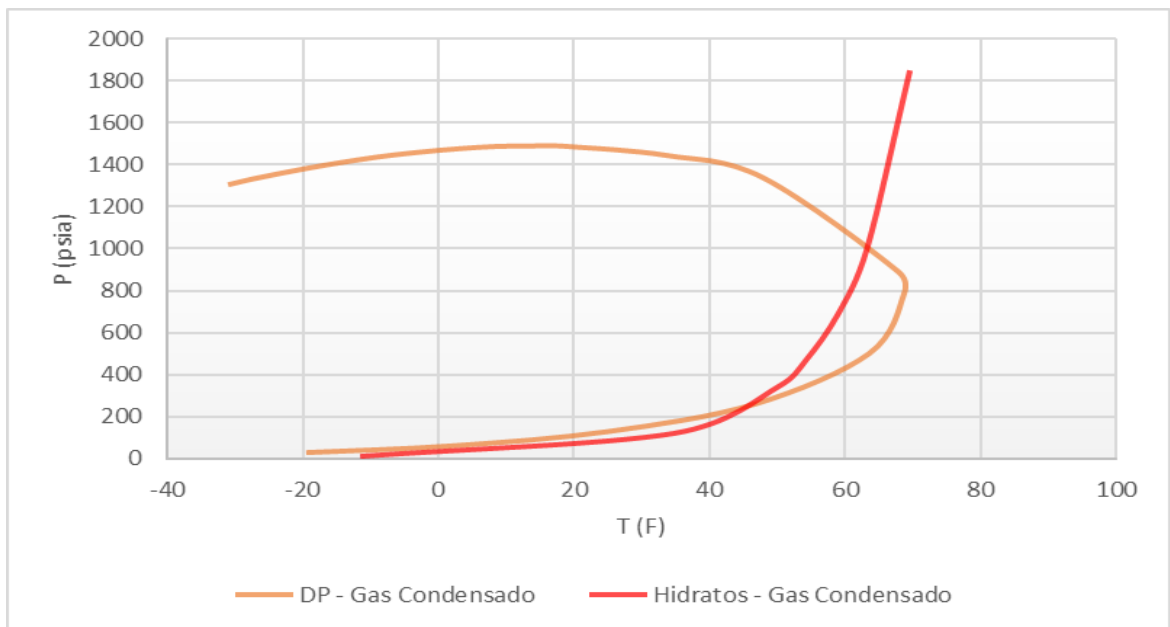
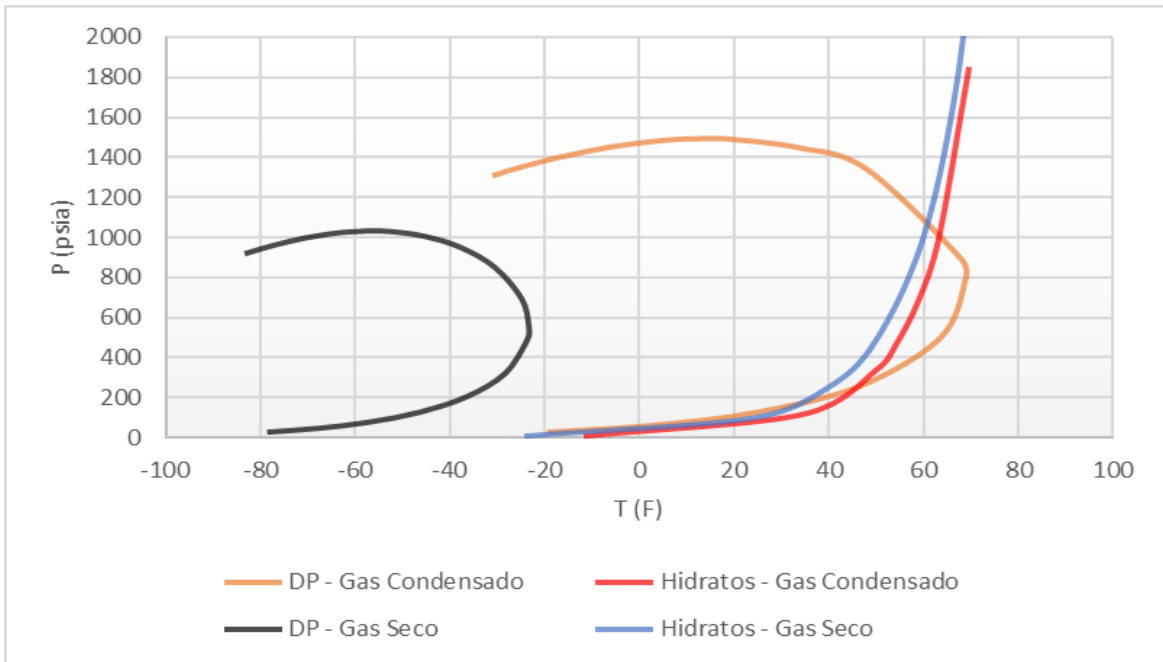


Figura 26. Curva límite de Formación de Hidratos – Comparación Gas Seco y Gas Condensado.



7.4 PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE JOULE THOMSON Y CONDICIONES DE EXPANSIÓN

Habiendo realizado el cálculo del coeficiente de Joule-Thomson en espaciamientos de presión de 100 psi, se encuentran las temperaturas de enfriamiento isoentálpico para cada gas y se presentan en la tabla 8 y figura 25.

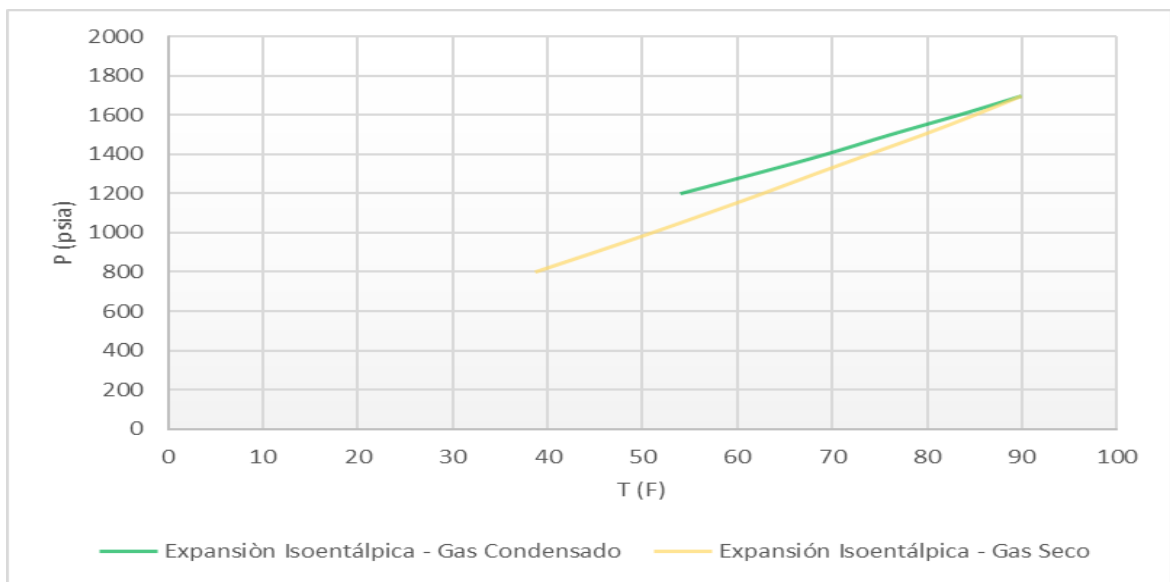
Tabla 8. Resultados de la Expansión Isoentálpica.

Gas Seco		Gas Condensado	
P (psia)	T (F)	P (psia)	T (F)
1700	90,00	1700	90,00
1600	84,90	1600	83,20
1500	79,50	1500	76,00
1400	73,80	1400	69,20
1300	68,10	1300	61,70
1200	62,60	1200	53,94
1100	56,80		
1000	50,95		
900	44,86		

Aunque el cálculo pudiera continuarse hasta temperaturas más bajas, en términos prácticos del caso en estudio, se limitó hasta temperaturas ligeramente inferiores a las temperaturas de manejo de gas en el Sistema de Transporte Colombiano.

Como se observa en los resultados, a medida que se expanden los gases, el cambio de temperatura es mayor en el gas seco que en el gas condensado. Se infiere que las diferencias están asociadas a la composición del gas, primordialmente a las fracciones pesadas y a la combinación de fases de vapor y líquido durante la expansión.

Figura 27. Curvas de Expansión Isoentálpica – Comparación Gas Seco y Gas Condensado.



7.5 ESTIMACIÓN DE FORMACIÓN DE HIDRATOS VERSUS EL ENFRIAMIENTO POR EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA

De acuerdo con los resultados obtenidos para el Gas Seco, puede expandirse isoentálpicamente en la unidad de Joule-Thomson sin formar hidratos hasta el límite de $P= 1182$ psi y $T= 61,6$ °F, condición en la que se cruza la curva de expansión con la curva de formación de hidratos (ver figura 26).

En cambio, para el Gas Condensado la expansión rápidamente se encuentra con el límite para la formación de hidratos a $P=1355$ psi y $T=65,8$ °F; por ello se entiende que el proceso de expansión para este tipo de gas requerirá del uso de inhibidor para desplazar a la izquierda la curva límite de formación de hidratos. Este caso particular muestra que, a condiciones de $P=900$ psi y $T= 30$ °F, se logran las condiciones de *Dew Point* o Punto de Rocío de Hidrocarburo inferiores a las requeridas para entregar el gas en condiciones RUT al sistema nacional de transporte ($T_{DP} < 45^{\circ}\text{F}$), como lo muestra la curva punteada.

Tabla 9. Resultados para condiciones críticas para la formación de hidratos en la expansión isoentálpica.

Gas Seco		Gas Condensado	
P (psia)	T (F)	P (psia)	T (F)
1182	61,6	1355	65,8

Figura 28. Curva Límite de Formación de Hidratos y Expansión Isoentálpica – Gas Seco.

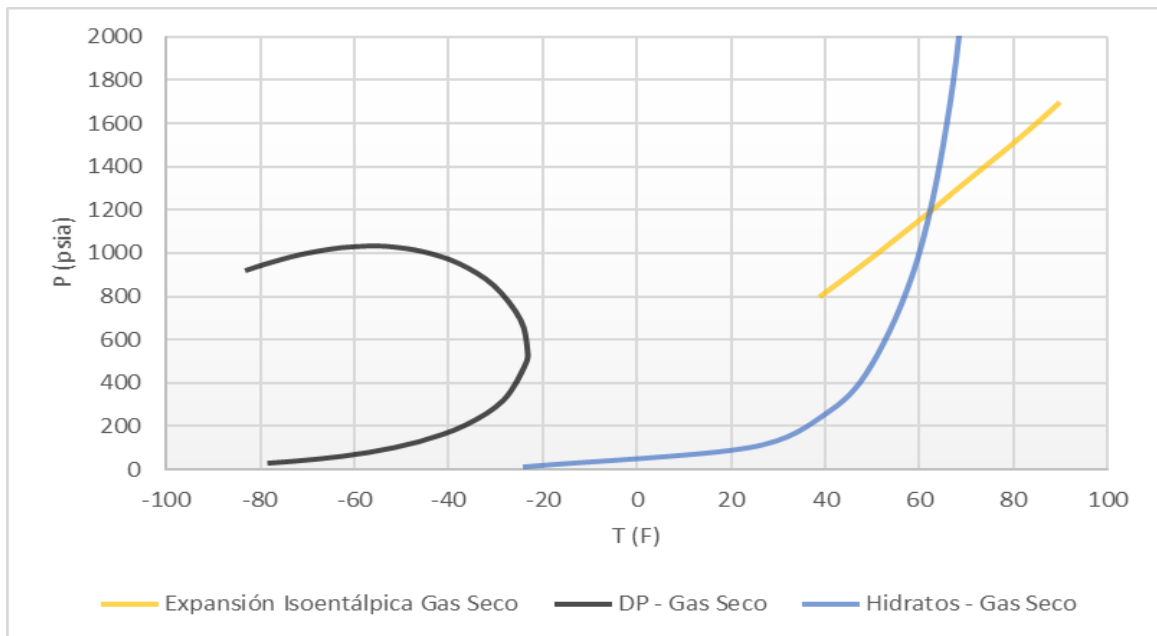
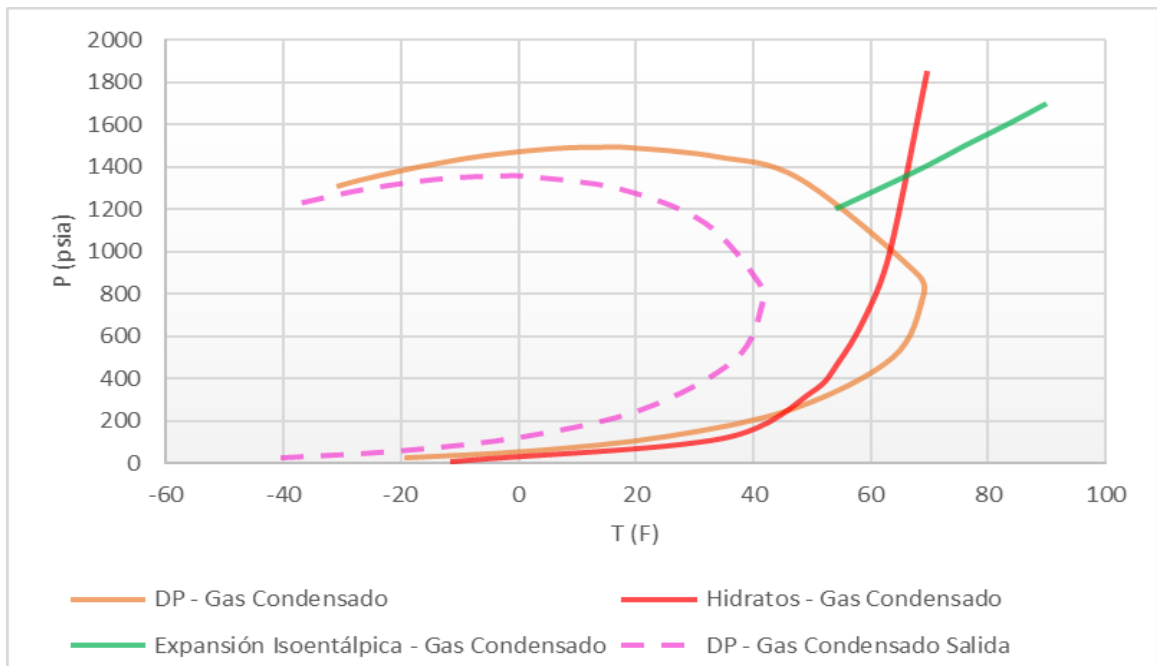
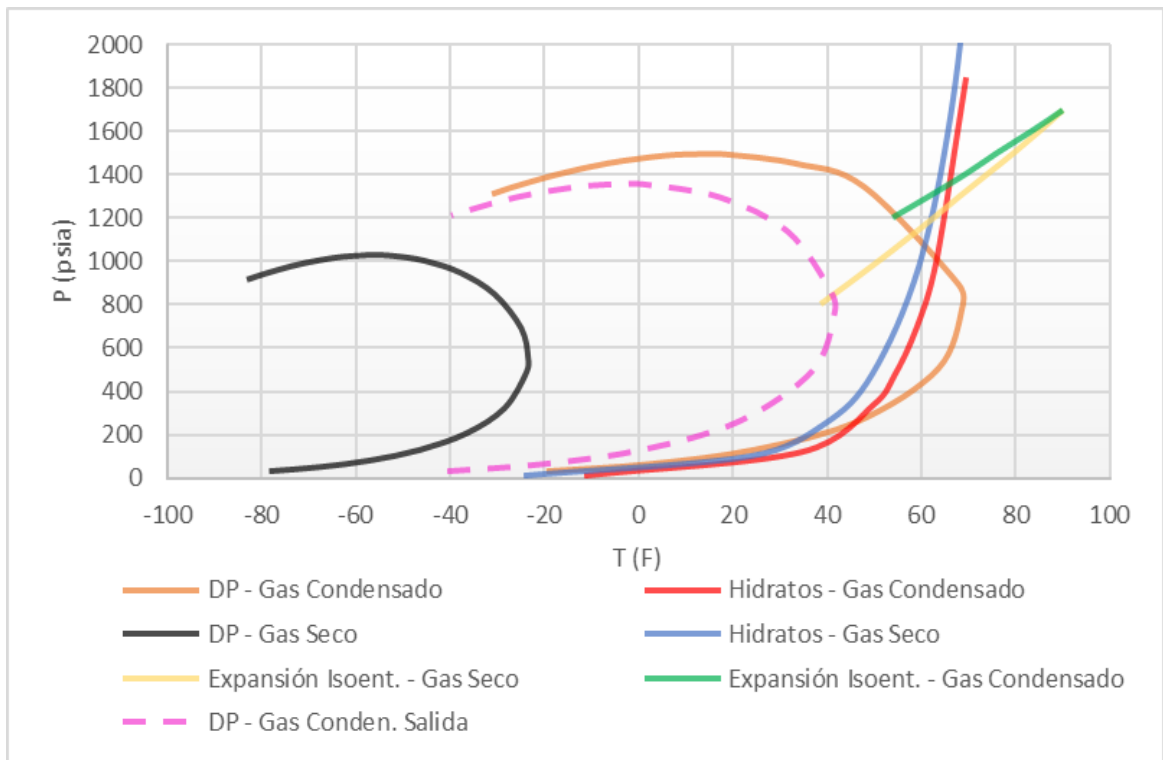


Figura 29. Curva límite de Formación de Hidratos y Expansión Isoentálpica – Gas Condensado.



Finalmente, en una misma figura se presentan los resultados para ambos gases en estudio, de manera que pueden observarse las diferencias entre el caso Gas Seco y Gas Condensado.

Figura 30. Curva límite de Formación de Hidratos y Expansión Isoentálpica – Comparación de Gas Seco y Gas Condensado.



8. CONCLUSIONES

Es relevante el estudio de las condiciones críticas de formación de hidratos desde etapas tempranas de los proyectos de gas.

De las correlaciones para predecir la formación de hidratos estudiadas, la Nueva Correlación es la que reproduce valores experimentales de presión y temperatura de formación de hidratos con mayor exactitud que las correlaciones tradicionales, y en un rango mucho más amplio. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la Nueva Correlación es limitada a gases dulces.

En particular para gravedades específicas bajas ($GE=0,55$) y para gravedades altas ($GE=0,90$), en general todas las correlaciones estudiadas tienen baja reproducibilidad de los datos experimentales.

En prácticamente todo el rango de gravedades específicas, la correlación de Hammerschmidt es la que más se aleja de los valores experimentales. Sin embargo, se reconoce su ventaja en que sólo depende de la presión y la temperatura, mientras que las demás correlaciones estudiadas dependen de la gravedad específica del gas.

Las Presiones Cricondenbáricas de los gases pueden calcularse de manera sencilla usando la correlación de Aimikhe, en especial porque sus resultados tienen una desviación relativa de 1,85% y una desviación absoluta del 5,3%, y porque sólo requiere como dato de entrada el peso molecular aparente de la mezcla.

Como se observa en los resultados, a medida que se expanden los gases, el cambio de temperatura es mayor en el gas seco que en el gas condensado. Se infiere que las diferencias están asociadas a la composición del gas, primordialmente a las fracciones pesadas y a la combinación de fases de vapor y líquido durante la expansión.

De la comparación entre los gases estudiados, se concluye que, para las mismas condiciones de operación, el gas con condensado forma hidratos a temperaturas más altas que el gas seco. Esto hace más crítico operar facilidades o equipos de superficie cuando el gas es gas condensado que si es seco.

Para el Gas Seco en estudio, se concluye que puede expandirse isoentálpicamente en la válvula de Joule-Thomson sin formar hidratos hasta el límite de $P= 1182$ psi y $T= 61,6$ °F. Mientras que el Gas Condensado al expandirse, rápidamente se encuentra con el límite para la formación de hidratos a $P=1355$ psi y $T=65,8$ °F.

De lo anterior se entiende que, el proceso de expansión para este tipo de gas condensado, requerirá el uso de inhibidor para desplazar a la izquierda la curva límite de formación de hidratos.

Finalmente se concluye que, es factible realizar estimados de las condiciones críticas para la formación de hidratos en una válvula Joule-Thomson realizando aproximaciones de la ecuación Virial, en una herramienta de cálculo moderadamente sencilla.

BIBLIOGRAFÍA

AIMIKHE, V. y JOEL, O. Predicting the cricondenbar of lean natural gas. SPE 184356-MS. En Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, August 2-4, 2016.

BERGE, B. Hydrate predictions in a Microcomputer. SPE 15306. En Symposium in Petroleum Industry Application of Microcomputers in SPE, SilverCreek, CO June 18 – 20 1986.

BOXALL, J., HUGHES, T., MAY, E., Direct electrical heating of liquid-filled hydrate. En Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.

CARRIZALEZ, M. Prevención de la formación de hidratos de gas durante las operaciones de perforación de pozos. En XVII Convención de Gas, AVPG, Caracas, Venezuela, 23-25 Mayo, 2006.

CUCHIMAQUE, J. Evaluación del efecto Joule-Thomson y el holdup de líquido en sistemas de transporte de gas natural. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2006.

DELGADO, J., Hidratos de Gas. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2013, p 6-8.

FONTEN, J. Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural. Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería de Petróleos, Núcleo Anzoátegui, Octubre 2009.

GANS, P. Joule-Thomson Expansion. Physical Chemistry I. 1993.

GARZON, E., HERRERA, R., Análisis composicional y de parámetros empíricos en la predicción de la condensación de líquidos hidrocarburos en las líneas de transporte de gas natural. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004, p 7.

GHAYYEM, M., IZADMEHR, M., y TAVAKOLI, R. Developing a simple and accurate correlation for initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases

using an eclectic approach. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Ahwaz, Iran, 4 August 2014.

GPSA Gas Processors Suppliers Association. Engineering Data Book, Volumes I & II Twelfth Edition 2004.

KEGANG, L., XINGRU, W., ZHENG, S. A new method to detect blockage in gas pipelines. SPE 174751. En Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 28-30 September 2016.

LARA, A., TAPIA, C., LÓPEZ, R., et al. Problemario de Termodinámica Aplicada II. Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, México, 2009.

NAVARRO, M. y MORENO, F. Metodología para seleccionar el proceso más adecuado de deshidratación en corrientes de gas natural. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013.

SALAS, J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.

SALUFU, S, NWAKWO, P. New empirical correlation for predicting hydrate formation conditions. SPE 16757. En Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos Nigeria, 30 July – 1 August 2013.

SANTOS, N. Plantas Joule-Thompson Capítulo 5. Especialización en Ingeniería del Gas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2016.

SCHOU, K., CHRISTENSEN, P. y AZEEM, J. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. Second Edition. CRC Press, Florida, U.S., 2015

SLOAN, D. y KOH, C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press. 3th Edition. Colorado, U.S.A, 2008.

SPEIGHT, J. Natural Gas. A Basic Handbook. University of Trinidad & Tobago. Gulf Publishing Company Houston, Texas, 2007.

ANICOLAB. En línea. Consultado en: Enero 18 de 2017. Disponible en: https://anicolab.files.wordpress.com/2014/08/d00077_ph02-300x225.jpg

El Periódico de La Energía. En línea. Consultado en: Enero 20 de 2017. Disponible en: <http://elperiodicodelaenergia.com/wp-content/uploads/2015/08/hidrato-de-metano.jpg>

Joule Processing. “*JT Plant Flow Diagram*”. En línea. Disponible en: Enero 20 de 2017. Disponible en: <http://www.jouleprocessing.com/products/processing/jt-plants>

La historia del gas atrapado en una prisión molecular. En línea. Consultado en: Noviembre 26 de 2016. Disponible en: <https://cienciaescolar.wordpress.com>

Mac's Journal. “Diagrama de Fases P-T para sustancia pura”. En línea. Consultado en: Noviembre 25 de 2016. Disponible en: <http://ididitmywayfq.blogspot.com.co/>

Transferencia de Calor y Termodinámica. En línea. Consultado en: Noviembre 15 de 2016. Disponible en: <http://aprendiendoingenieriaguimica.blogspot.com.co>

ANEXOS

A. ECUACIÓN DE ESTADO VAN DER WAALS

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Para las condiciones:

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_T = 0 = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{d^2P}{dv^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

Ambas se anulan simultáneamente en el punto crítico:

$$v_c - b = \frac{2v_c}{3}$$

$$v_c = 3b$$

Resolviendo para la primera derivada:

$$27b^3RT_c = 2a * 4b^2$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Sustituyendo para hallar P:

$$P_c = \frac{8a/27b}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

B. MÉTODOS PARA CALCULAR EQUILIBRIOS TIPO FLASH

Se desarrolló el método particular en el que se tiene como dato conocido P, T, Z_i, F y se desea conocer la fracción vaporizada FV, L, V, X_i y Y_i.

1. Se asume un valor de FV, generalmente 0,5.
2. Con el dato de temperatura se determina la presión de vapor de cada componente.
3. Se calculan las constantes de equilibrio, como la relación entre la presión y la presión de vapor, o preferiblemente con la ecuación de Wilson, que depende del factor acéntrico, temperatura reducida y presión reducida para cada componente.

$$K_i = \frac{\exp[5,37 * (1 - w_i) * (1 - T_{ri}^{-1})]}{P_{ri}}$$

4. Se se comprueba el número de fases así:
 - Si $\sum (K_i Z_i)$ y $\sum (Z_i/K_i)$ son ambos mayores de 1, existen dos fases en la corriente.
 - Si $\sum (K_i Z_i)$ es menor de 1, la corriente es líquida.
 - Si $\sum (Z_i/K_i)$ es menor de 1, la corriente es vapor
5. Finalmente, se verifica si para la FV asumida la ecuación Rachford-Rice cumple la igualdad a cero:

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum \frac{Z_i(K_i - 1)}{FV(K_i - 1)} = 0$$

6. Si se cumple la condición, se calculan las composiciones de líquido y vapor con la fracción vaporizada, sino se asume una nueva fracción vaporizada.

$$X_i = \sum \frac{Z_i}{1 + FV(K_i - 1)}$$

$$Y_i = \sum \frac{Z_i K_i}{1 + FV(K_i - 1)}$$

$$V = FV * F$$

$$L = (1 - FV) * F$$

C. CORRELACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA APLICAR MÉTODO DE KATZ

Componente	Kv-s
C ₁	$= 1 - \left(0.014 + \frac{15.38}{P}\right) * [54.81 - 21.37 * \ln(P) + 2.95 * \ln(P)^2]$ $+ \left(0.014 + \frac{15.38}{P}\right) * T$ <p>Si resulta >1 debe usarse la siguiente ecuación</p> $= 1.01 + \frac{9.31}{T} - \frac{1614.16}{T^2} + \frac{(625.57 - 3.31 * T + 0.023 * T^2)}{P}$ $+ \frac{\left(-3.79 * 10^4 + \frac{2.09 * 10^6}{T} - \frac{9.82 * 10^7}{T^2} + \frac{1.54 * 10^9}{T^3}\right)}{P^2}$
C ₂	$= \exp\left(-29.91 + \frac{2779.25}{P} - \frac{60251.4}{P^2}\right) * T^{(6.94 - \frac{471.93}{P})}$
C ₃	$= -0.094 + \frac{21.76}{P} - \frac{4039.38}{P^2} + \frac{2.44 * 10^5}{P^3} + \frac{-3.5 + \frac{2191.45}{(P + 1021.19)}}{T + \left[-80.57 + \frac{9076.44}{(P + 166.9)}\right]}$
iC ₄	<p>Para P ≤ 600 psia:</p> $= \left(-2.22 * 10^{-6} + \frac{6.99 * 10^{-3}}{P} + \frac{0.74}{P^2}\right) * \exp\left(T * \left(0.14 + \frac{1.88}{P}\right)\right)$ <p>Para P ≥ 800 psia:</p> $= 6.66 * 10^{-6} * \exp(4.72 * 10^{-4} * P) * \exp\left(T * (0.16 - 1.24 * 10^{-5} * P)\right)$ <p>Para 600 < P < 800 psia:</p> $= 1.15 * 10^{-5} * \exp(T * 0.146) + \frac{P - 600}{200} + (9.72 * 10^{-6} * \exp(T * 0.145) - 1.15 * 10^{-5} * \exp(T * 0.146))$
nC ₄	<p>Para P ≤ 600 psia:</p> $= 0.25 - 1.7 * 10^{-3} * P + (-6.85 * 10^{-4} + 3.34 * 10^{-5} * P) * T$ <p>Para P ≥ 700 psia:</p> $= 1.67 - 0.092 * T + 1.25 * 10^{-3} * T^2$ <p>Para 600 < P < 700 psia:</p> $= -0.768 + 1.93 * 10^{-2} * T + \frac{P - 600}{100} * (2.44 - 0.11 * T + 1.25 * 10^{-3} * T^2)$
N ₂	$= 0.823 + \frac{530.65}{P - 478.637}$

CO ₂	$= -0.025 + \frac{194.99}{P} - \frac{1.08 * 10^5}{P^2} + \frac{-4.29 + \frac{269.82}{P} - \frac{2.38 * 10^6}{P^2}}{T + (-57.03 - 4.99 * 10^{-3} * P)}$
H ₂ S	$= \exp(11.28 - 4.34 * \ln(P)) * T^{(-2.15 + 0.914 * \ln(P))}$

D. DATA EXPERIMENTAL DE PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE GASES DE DIFERENTES GRAVEDADES ESPECÍFICAS

GE	0,555	0,6	0,65	0,70	0,80	0,90	1,0
T(F)	Presiones (psia)						
30			110	120	72		
35	458				95		60
40	600	250			140	110	
45	800				195	230	
50	1200	480	390	340	280	330	195
55	1500			470		490	280
60	2000	980		690	590	800	440
65	2600			1000	800	1450	750
70		2625	2050	1850		2600	1350
75				3400			2600

Fuente: FONTEN, J. Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural. Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería de Petróleos, Núcleo Anzoátegui, Venezuela, Octubre 2009.

E. COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON USANDO LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS Y VIRIAL

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H$$

El cambio total de entalpía puede escribirse como:

$$dH = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{dH}{dP} \right)_T dP$$

Para un proceso isoentálpico $dH=0$ entonces:

$$0 = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{dH}{dP} \right)_T dP$$

Al dividir toda la expresión por dP a H constante y luego despejando:

$$0 = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \left(\frac{dT}{dP} \right)_H + \left(\frac{dH}{dP} \right)_T$$

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = - \frac{\left(\frac{dH}{dP} \right)_T}{\left(\frac{dH}{dT} \right)_P}$$

Conociendo que la derivada de la entalpía con respecto de la temperatura a presión constante es la capacidad calórica C_p :

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = - \frac{\left(\frac{dH}{dP} \right)_T}{C_p}$$

Finalmente, conociendo que la derivada de la entalpía con respecto de la presión a temperatura constante es:

$$\left(\frac{dH}{dP} \right)_T = v - T \left(\frac{dv}{dT} \right)_P$$

Usando la ecuación Virial que tiene el factor Z explícito con aproximación a sus dos primeros términos como una aproximación de la ecuación de Van de Waals:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \dots$$

Se sustituye $Z = Pv/RT$ para tenerla escrita en v y así luego derivar para sustituir en la ecuación del coeficiente de Joule-Thomson:

$$v = \frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \dots$$

Al derivar se obtiene:

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} + \dots$$

Al multiplicarse por T y sustituir:

$$T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} + \dots$$

$$T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P - v = \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} + \dots - \frac{RT}{P} - \left(b - \frac{a}{RT}\right) - \dots$$

Finalmente:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{\left[T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P - v\right]}{C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} + \dots$$

F. DATOS DE PROPIEDADES POR COMPONENTES Y COEFICIENTES PARA CORRELACIONES

Componente	Tc (K)	Pc(MPa)	w	M (g/mol)	Tb (K)	Zc
C1	191,555	4,641	0,0080	16,042	111,671	0,289
C2	305,555	4,894	0,1064	30,068	184,531	0,282
C3	369,944	4,257	0,1538	44,094	231,091	0,278
iC4	408,167	3,648	0,1825	58,120	261,431	0,276
nC4	425,160	3,797	0,1954	58,120	272,661	0,274
iC5	460,999	3,330	0,2104	72,150	301,011	0,270
nC5	469,777	3,375	0,2387	72,150	309,233	0,269
C6	507,888	3,033	0,2972	86,172	341,901	0,266
C7+	540,166	2,732	0,3403	100,200	371,589	0,261
H2S	373,555	9,008	0,0868	34,082	212,820	0,283
CO2	304,220	7,381	0,1770	44,010	194,681	0,273
N2	122,944	3,398	0,0206	28,016	77,361	0,289

Coeficientes de la capacidad calórica del vapor:

Componente	A	B	C	D	E
C1	3,84E+01	-7,37E-02	2,91E-04	-2,64E-07	8,01E-11
C2	3,38E+01	-1,55E-02	3,77E-04	-4,12E-07	1,39E-10
C3	4,73E+01	-1,31E-01	1,17E-03	-1,70E-06	8,19E-10
iC4	5,29E+01	-1,07E-01	1,38E-03	-2,07E-06	1,01E-09
nC4	6,67E+01	-1,86E-01	1,53E-03	-2,19E-06	1,05E-09
iC5	4,20E+01	7,45E-02	1,03E-03	-1,61E-06	7,79E-10
nC5	8,31E+01	-2,42E-01	1,95E-03	-2,81E-06	1,35E-09
C6	4,27E+01	1,99E-01	7,89E-04	-1,28E-06	5,92E-10
C7+	4,50E+01	2,67E-01	8,15E-04	-1,37E-06	6,39E-10
H2S	3,45E+01	-1,76E-02	6,77E-05	-5,32E-08	1,41E-11
CO2	1,90E+01	7,96E-02	-7,37E-05	3,75E-08	-8,13E-12
N2	2,94E+01	-3,01E-03	5,45E-06	5,13E-09	-4,25E-12

Coeficientes de la capacidad calórica del líquido:

Componente	A	B	C	D	E
C1	-5,707	1,026	-0,00167	-0,000020	0,00000
C2	20,688	0,949	-0,00598	0,000013	0,00000
C3	33,751	0,746	-0,00365	0,000007	0,00000
iC4	38,706	0,747	-0,00290	0,000005	0,00000
nC4	51,858	0,657	-0,00253	0,000004	0,00000
iC5	28,114	0,869	-0,00251	0,000004	0,00000
nC5	65,496	0,629	-0,00190	0,000003	0,00000
C6	31,421	0,976	-0,00235	0,000003	0,00000
C7+	33,882	1,071	-0,00226	0,000003	0,00000
H2S	21,824	0,774	-0,00420	0,000007	0,00000
CO2	11,042	1,160	-0,00723	0,000016	0,00000
N2	14,714	2,203	-0,03521	0,000180	0,00000

G. HOJAS DE CALCULO*

*Ver anexo en la carpeta adjunta en CD.