

Aplicación de Tomografía Computarizada de Rayos X para Comprobar Experimentalmente la
Generación de Hidratos de Gas en Medio No Poroso

Johann Sebastián Parada Rodríguez, José Alberto Martínez Robles

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Andrés Felipe Ortiz Meneses

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector

Luis Alejandro Torres Doria

Ingeniero de Petróleos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Este trabajo es la culminación de años de esfuerzo, dedicación y sacrificios.

Está dedicado a DIOS, sin Él no soy nada y con Él lo puedo todo

A mi madre, la mujer que más amo en este mundo.

Porque me diste la vida, y me entregaste tu amor.

Porque me entregaste tu vida, y por ti soy lo que soy.

Porque velaste mis sueños, y moldeaste mi corazón.

Porque escuchaste mis dudas, y tu consejo me hizo mejor.

Porque hoy lucho y trabajo, y tu nombre me da valor.

También a mi familia y familiares, quienes siempre me apoyaron incondicionalmente.

A mi madre Yolanda por su amor infinito, a mi padre Gonzalo por su apoyo

incondicional.

A mi hermano Miguel por su gran amistad y compañía.

A Verónica, quien ha sido mi compañera desde que empecé esta travesía.

Gracias por ser la increíble mujer que eres, gracias por estar a mi lado.

A Dios padre todo poderoso, por ser mi guía y compañía

durante este proceso, gracias a su amor y misericordia,

es posible alcanzar este gran logro

Johann Parada

Dedicatoria

A Dios padre todo poderoso, por ser mi guía y compañía durante este proceso, gracias a su amor y misericordia, es posible alcanzar este gran logro.

*A mi padre José Del Carmen, por ser el ejemplo de constancia, trabajo y ética.
Gracias por ser el pilar fundamental a la hora de luchar por mis sueños.
Tu respaldo y confianza fue mi mayor motivación. Te quiero mucho.*

A mi madre Rita María, por ser sinónimo de amor y sacrificio. Te quiero agradecer por ese gran amor, compañía incondicional y por darme la vida.

A mi hermana Sandra Patricia, por ser mi compañera más leal e incondicional, incluso cuando a lo largo de este proceso no todo marchó bien. Gracias por alentarme y ser esa luz que siempre necesité. Te amo hermanita.

A mi hermana Mariana, porque desde que llegaste a nuestra familia, tu sonrisa me da la fuerza necesaria para afrontar cualquier situación. Te amo Mari.

En especial a mi abuela Maria Elicea, por su paciencia, comprensión y Confianza.

A mis demás familiares y amigos, por acompañarme y animarme a persistir durante estos años, gracias por estar en buenos y malos momentos a mí lado, a todos gracias.

José Martínez

Agradecimientos

*Agradecimiento Especial a los ingenieros **Andrés Felipe Ortiz Meneses** y **Luis Alejandro Torres Doria**, por dirigirnos en este proyecto. Por su calidad humana, consejos, confianza, tiempo, amistad, conocimientos transmitidos y recursos brindados para la realización de este proyecto.*

*Especial agradecimiento al **Grupo de Investigación de Tomografía para la caracterización de Yacimientos (GIT)** por acogernos, acompañarnos y apoyarnos en la realización de este trabajo. La profesionalidad de sus integrantes, la orientación al éxito conjunto y sin duda alguna su visión en la transformación y aporte nuevos conocimientos a la industria del Oil and Gas, fueron las razones que nos motivaron hacer parte de este magnífico grupo de personas.*

*Y finalmente, a los **profesores de la escuela de Ingeniería de Petróleos** de Universidad Industrial de Santander, por guiarnos en el camino del saber. Sus enseñanzas, sabiduría y experiencias serán nuestras armas para enfrentar esta nueva etapa de nuestras vidas.*

Contenido

	Pág.
Introducción	18
1. Objetivos	21
1.1 Objetivo General	21
1.2 Objetivos Específicos.....	21
2. Generalidades.....	22
2.1 Los hidratos tipo clarato.....	22
2.2 Historia de los hidratos	23
2.3 Los Hidratos de Gas Natural.....	25
2.4 El agua y su importancia en los hidratos de gas	29
2.4.1 La molécula del agua	29
2.4.2 Los enlaces de hidrogeno.....	30
2.5 Tipos y estructuras cristalinas de hidratos de gas	34
2.5.1 Estructura de hidrato tipo I	37
2.5.2 Estructura de hidrato tipo II.....	39
2.5.3 Estructura de hidrato tipo H.....	41
2.6 Condiciones para la formación de hidratos de gas.....	43
2.6.1 Tiempo	44

2.6.2 Turbulencia	44
2.6.2.1 Alta velocidad.....	44
2.6.2.2 Agitación.....	44
2.6.3 Lugares de nucleación.....	44
2.6.4 Agua libre	45
2.7 Tomografía axial computarizada de rayos X.....	45
2.7.1 Funcionamiento de la TAC.....	45
2.7.2 Número de atenuación CT.....	46
3. Estimación de los equilibrios de fase.....	47
3.1 Variables necesarias para el cálculo de los equilibrios de fases.....	47
3.2 Diagramas de fase de hidratos de gas.....	49
3.3 Métodos de cálculo de equilibrios de fase trifásicos.....	56
3.3.1 Método de la gravedad del gas.....	57
3.3.2 Método del valor K	59
3.4 Métodos computacionales.....	64
3.5 Predicción de las condiciones termodinámicas de formación de los hidratos de gas.....	65
3.5.1 Diagrama de equilibrio de fase trifásico según Sloan.....	66
3.5.2 Diagrama de equilibrio de fase trifásico según Carroll.....	68
3.5.3 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método de la gravedad.....	70
3.5.4 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método del valor K	72
3.5.5 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método computacional.....	75
3.5.6 Comparativa de las condiciones de equilibrio de fase trifásicas.....	77
4. Metodología para la generación experimental.....	82

4.1 Métodos experimentales para el estudio de la formación de hidratos	83
4.1.1 Método Isotérmico	84
4.1.2 Método Isobárico	85
4.1.3 Método Isocórico	86
4.2 Protocolo experimental propuesto para la generación de hidratos de gas	89
4.2.1 Objetivos del protocolo de laboratorio	90
4.2.2 Preparación de la solución dopante.....	91
4.2.3 Procedimiento	93
4.2.4 Precauciones	94
4.3 Aplicación del protocolo de laboratorio	94
5. Análisis de los resultados experimentales.....	102
5.1 Análisis experimental.....	103
5.1.1 Experimento 1	105
5.1.2 Experimento 2.....	108
5.1.3 Comparación entre las condiciones de formación con la revisión tecnológica	112
5.1.3.1 Experimento 1.....	113
5.1.3.2 Experimento 2.....	115
5.2 Verificación por medio de TAC de la formación de hidratos de gas.....	117
5.2.1 Análisis CT – Experimento 1.....	117
5.2.1.1 ImageJ.....	118
5.2.1.2 Validación Excel.....	121
5.2.2 Análisis CT – Experimento 2.....	124
5.2.2.1 ImageJ.....	124

COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE GAS POR TAC	8
5.2.2.2 Validación Excel.....	127
5.3 Comprobación de la generación experimental de hidratos de gas.....	130
5.3.1 Comprobación para el experimento 1.....	130
5.3.2 Comprobación para el experimento 2.....	134
6. Conclusiones.....	138
7. Recomendaciones.....	139
Referencias.....	140
Apéndices.....	145

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Claratos más comunes.</i>	23
Tabla 2. <i>Proporción entre las moléculas de algunos hidratos y sus nombres.</i>	27
Tabla 3. <i>Comparación de densidades energéticas de algunos combustibles.</i>	29
Tabla 4. <i>Comparación de propiedades del hielo y el hidrato de metano.</i>	34
Tabla 5. <i>Comparación entre las estructuras de los hidratos.</i>	36
Tabla 6. <i>Condiciones de formación de hidratos para varios componentes del gas natural.</i>	53
Tabla 7. <i>Condiciones de formación de hidratos para varios componentes del gas natural.</i>	55
Tabla 8. <i>Parámetros de la ecuación del método del valor K.</i>	62
Tabla 9. <i>Condiciones de formación de hidratos de metano según el diagrama de Sloan.</i>	67
Tabla 10. <i>Condiciones de formación de hidratos de gas metano según el diagrama de Carroll.</i> 69	69
Tabla 11. <i>Procedimiento para el método de la gravedad del gas.</i>	70
Tabla 12. <i>Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el método de la gravedad del gas.</i>	72
Tabla 13. <i>Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el método del coeficiente de distribución o valor K.</i>	74
Tabla 14. <i>Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el programa de computadora CSMHYD.</i>	77

Tabla 15. <i>Comparativa de las condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano. ..</i>	79
Tabla 16. <i>Comparativa de las condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano. ..</i>	80
Tabla 17. <i>Imágenes CT del experimento 1 a diferentes condiciones de temperatura y presión.</i>	118
Tabla 18. <i>Reporte de los valores Hounsfield para el experimento 1.....</i>	122
Tabla 19. <i>Imágenes CT del experimento 2 a diferentes condiciones de temperatura y presión.</i>	124
Tabla 20. <i>Reporte de los valores Hounsfield para el experimento 2.....</i>	128
Tabla 21. <i>Imágenes CT de los escaneos 6 y 11.....</i>	132
Tabla 22. <i>Imágenes CT de los escaneos 5 y 8.....</i>	136

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Moléculas de gas atrapadas en jaulas de agua formando un hidrato.</i>	26
Figura 2. <i>Hidrato de gas metano: la “bola de nieve ardiente”.</i>	28
Figura 3. <i>Volúmenes de gas y agua en un volumen de hidrato.</i>	28
Figura 4. <i>Estructura química de la molécula de agua. (a) Representación de las cargas inducidas, que resultan en la unión de hidrógeno; (b) Representación del ángulo entre las moléculas de hidrógeno.</i>	30
Figura 5. <i>Enlaces de hidrogeno. (a) Entre dos moléculas de agua; (b) Entre cuatro moléculas de agua.</i>	31
Figura 6. <i>Los enlaces de hidrógeno crean una estructura continua entre las moléculas de agua.</i>	32
Figura 7. <i>Estructura cristalina tridimensional para hielo Ih.</i>	33
Figura 8. <i>Estructuras cristalinas de hidrato.</i>	35
Figura 9. <i>Estructuras cristalinas básicas de hidratos que se repiten en el espacio.</i>	36
Figura 10. <i>Estructura sI del hidrato de clarato de gas metano.</i>	37
Figura 11. <i>Jaulas poliédricas de hidratos de tipo sI.</i>	38
Figura 12. <i>Estructura de hidrato sII.</i>	40
Figura 13. <i>Jaulas poliédricas de hidratos de tipo sII.</i>	41

Figura 14. <i>Estructura de hidrato H</i>	42
Figura 15. <i>Jaulas de hidratos de tipo H</i>	43
Figura 16. <i>Geometría básica emisor-detector de un dispositivo de Tomografía Axial Computarizada</i>	46
Figura 17. <i>Diagramas de fase para algunos formadores de hidratos de gas natural</i>	50
Figura 18. <i>Ejemplo de diagrama de fase para sistemas agua-hidrocarburos en equilibrio</i>	52
Figura 19. <i>Diagrama de fase para varios componentes presentes en el gas natural</i>	54
Figura 20. <i>Diagrama de fase para varios componentes presentes en el gas natural</i>	58
Figura 21. <i>Diagrama de valor K de equilibrio vapor-sólido para el metano, (a) en unidades de internacionales; (b) en unidades inglesas</i>	60
Figura 22. <i>Captura de pantalla de la biblioteca de formadores y no formadores de hidratos del software académico CSMHYD</i>	65
Figura 23. <i>Diagrama de fase trifásico para el metano según Sloan</i>	66
Figura 24. <i>Diagrama de fase trifásico para el metano según Carroll</i>	68
Figura 25. <i>Diagrama de fase trifásico para el metano según el método de la gravedad del gas</i>	71
Figura 26. <i>Diagrama de fase trifásico para el metano según el método del valor K</i>	73
Figura 27. <i>Diagrama de fase trifásico para el metano según el método computacional</i>	75
Figura 28. <i>Captura de pantalla del programa CSMHYD, utilizado para la predicción de las condiciones de formación de hidratos de gas metano</i>	76
Figura 29. <i>Gráfica comparativa de las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas metano</i>	78
Figura 30. <i>Proceso isotérmico de formación de hidratos</i>	85
Figura 31. <i>Proceso isobárico de formación de hidratos</i>	86

COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE GAS POR TAC	13
Figura 32. <i>Comportamiento típico de presión-temperatura para un sistema isocórico</i>	87
Figura 33. <i>Montaje experimental realizado para el presente proyecto investigativo</i>	95
Figura 34. <i>Extracción del aire de la celda de confinamiento</i>	96
Figura 35. <i>Ubicación de la celda de confinamiento dentro del sistema de refrigeración líquida</i>	97
Figura 36. <i>Montaje del sistema experimental antes de la inyección del gas metano</i>	98
Figura 37. <i>Presión de inyección de gas metano a la celda de confinamiento</i>	98
Figura 38. <i>Resultados del primer escaneo CT del sistema experimental</i>	99
Figura 39. <i>Diagrama presión-temperatura de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano</i>	103
Figura 40. <i>Diagrama presión-temperatura contra tiempo de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano</i>	104
Figura 41. <i>Diagrama presión-temperatura del primer experimento de generación de hidratos de gas metano</i>	106
Figura 42. <i>Diagrama presión-temperatura del segundo experimento de generación de hidratos de gas metano</i>	110
Figura 43. <i>Hidratos de disociación retardada observados en la finalización de la prueba y desarme de los equipos</i>	110
Figura 44. <i>Burbujas de gas metano presente en la fase acuosa después de finalizar los experimentos de generación</i>	111
Figura 45. <i>Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 1</i>	114

Figura 46. <i>Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 2.</i>	116
Figura 47. <i>Escala de Grises para interfase líquido-gas(izquierda) y líquido (derecha).</i>	120
Figura 48. <i>Perfiles de atenuación para el experimento 1. Superior para la interfase gas-líquido. Inferior para la fase acuosa para cada una de las distancias.</i>	123
Figura 49. <i>Escala de Grises para interfase líquido-gas(izquierda) y líquido (derecha).</i>	126
Figura 50. <i>Perfiles de atenuación para el experimento 2. Superior para la interfase gas-líquido. Inferior para la fase acuosa para cada una de las distancias.</i>	129
Figura 51. <i>Diagrama comparativo de presión-temperatura para el experimento 1 con los escaneos 6 y 11.</i>	131
Figura 52. <i>Escala de Grises para interfase líquido-gas y líquido para los escaneos 6 (arriba) y 7 (abajo).</i>	133
Figura 53. <i>Diagrama comparativo de presión-temperatura para el experimento 1 con los escaneos 5 y 12.</i>	135
Figura 54. <i>Escala de Grises para interfase líquido-gas y líquido para los escaneos 5 (arriba) y 8 (abajo).</i>	137

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Gráfica comparativa de las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.	145
Apéndice B. Diagrama presión-temperatura de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.	146
Apéndice C. Diagrama presión-temperatura contra tiempo de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.....	147
Apéndice D. Diagrama presión-temperatura del primer experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.	148
Apéndice E. Diagrama presión-temperatura del segundo experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.	149
Apéndice F. Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 1 en unidades de laboratorio.	150
Apéndice G. Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 2 en unidades de laboratorio.	151
Apéndice H. Metodología para el procesamiento de imágenes utilizando el software ImageJ..	152

Resumen

Título: Aplicación de tomografía computarizada de rayos X para comprobar experimentalmente la generación de hidratos de gas en medio no poroso. *

Autor: Johann Sebastián Parada Rodríguez, José Alberto Martínez Robles. **

Palabras Clave: Tomografía computarizada de rayos X, Hidratos de gas, Generación Experimental, Protocolo de Laboratorio, Estimación de Disparidad.

Descripción

Uno de los retos más importantes de la industria colombiana de los hidrocarburos es garantizar la autosuficiencia energética del país; no obstante, desde el 2012 se ha presentado una caída sostenida de las reservas de gas natural. De acuerdo con los estudios técnicos realizados por la Unidad de Planeación Minero-Energética, de no incorporarse nuevas reservas de gas natural, a comienzos de 2024 se presentaría un déficit energético. Por lo anterior, las empresas deben plantearse nuevos proyectos que suplan la creciente demanda.

Una de las alternativas para aumentar las reservas de gas son los hidratos de metano, considerados como una fuente prometedora para obtención de este recurso energético. Su importancia radica en los grandes volúmenes encontrados en las cuencas oceánicas de todo el mundo. Es sabido que los hidratos de gas son termodinámicamente estables bajo ciertas condiciones específicas de presión y temperatura. Así pues, estudiar cómo y bajo qué circunstancias se generan estos hidrocarburos, es crucial para identificar posibles reservas en aras de desarrollar estos yacimientos para su posible aprovechamiento y puesta en producción.

El desarrollo de esta tesis pretende generar experimentalmente hidratos de gas metano. Este estudio se hará con base en algunos modelos propuestos en la literatura que describen las condiciones termodinámicas de formación. A su vez, se establecerá un protocolo de laboratorio para futuros estudios en la que parte de la investigación sea generar hidratos de metano. También se pretende observar el proceso de formación por medio de la tomografía computarizada de rayos X, con el fin de comprobar la generación de las estructuras cristalinas. Esta investigación busca introducir nuevos conocimientos que ayuden a entender mejor este tipo de yacimientos no convencionales, usando nuevas herramientas tecnológicas con el fin de implementar estrategias para la transición energética y acceder a nuevas fuentes de energía.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Andrés Felipe Ortiz Meneses. Magister en Ingeniería de Hidrocarburos. Codirector: Luis Alejandro Torres Doria. Ingeniero de Petróleos.

Abstract

Title: X-ray Computed Tomography Application to Experimentally Check the Generation of Gas Hydrates in non-porous Medium. *

Author: Johann Sebastián Parada Rodríguez, José Alberto Martínez Robles. **

Key Words: X-ray computed tomography, Gas Hydrates, Experimentally Check, Laboratory Protocol, Disparity Estimation.

Description

One of the most important challenges for the Colombian hydrocarbon industry is to ensure the country's energy self-sufficiency; however, since 2012 there has been a sustained decline in natural gas reserves. According to the technical studies carried out by the Mining-Energy Planning Unit, if no new natural gas reserves are incorporated, an energy deficit would occur at the beginning of 2024. For this reason, companies should consider new projects to meet the growing demand.

One of the alternatives to increase gas reserves is methane hydrates, considered as a promising source of this energy resource. Its importance lies in the large volumes found in ocean basins around the world. Gas hydrates are thermodynamically stable under certain specific pressure and temperature conditions. Therefore, studying how and under what circumstances these hydrocarbons are generated, is crucial to identify possible reserves in order to develop these deposits for possible exploitation and production.

The development of this thesis aims to experimentally generate methane gas hydrates. This study will be based on some models proposed in the literature that describe the thermodynamic conditions of formation. In turn, a laboratory protocol will be established for future studies in which part of the research is to generate methane hydrates. It is also intended to observe the formation process by means of X-ray computed tomography, in order to check the generation of crystalline structures.

This research seeks to generate new knowledge that helps to better understand this type of unconventional deposits, using new technological tools in order to implement strategies for the energy transition and access to new sources of energy.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Andrés Felipe Ortiz Meneses. Master in Hydrocarbon Engineering. Co-director: Luis Alejandro Torres Doria. Petroleum Engineer.

Introducción

El gas natural es el combustible de la transición energética en Colombia y en el mundo. Según ExxonMobil (2019), el gas natural será un recurso esencial para satisfacer la demanda energética global. Ya que ayuda a mitigar los riesgos asociados al cambio climático, se poseen amplias reservas y representa un combustible confiable para generar energía eléctrica. Así mismo, en su revisión anual, World Energy Council (2017) menciona que el gas natural será el puente hacia un futuro de energías limpias.

Este hidrocarburo es la única fuente fósil que se prevé que crezca hasta el 2050 durante la gran transición energética. Un periodo en el que la demanda del petróleo y el carbón lleguen a su punto máximo. De hecho, el gas natural es la fuente de energía primaria que más crecerá durante los próximos 20 años, pasando del 23% del suministro mundial de energía en 2018, al 26% en 2040. (Outlook BP, 2019)

El gas natural en el panorama nacional será el recurso clave en la evolución de la matriz energética colombiana. Alineado con el desarrollo sostenible, la creciente demanda y siendo el combustible preferido para la generación termoeléctrica, este hidrocarburo gaseoso contribuye de forma fundamental al desarrollo del país. (Asociación Colombiana de Gas Natural - Naturgas, 2018)

Así pues, uno de los retos más importantes de la industria colombiana de los hidrocarburos es garantizar la autosuficiencia energética del país; no obstante, desde el 2012 se ha presentado una caída sostenida de las reservas de gas natural. De acuerdo con los estudios técnicos realizados por la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME, 2016), de no incorporarse nuevas

reservas de gas natural, a comienzos de 2024 se presentaría un déficit energético. Por lo anterior, las empresas deben plantearse nuevos proyectos que suplan la creciente demanda.

Una de las alternativas para aumentar las reservas de gas son los hidratos de metano, considerados como una fuente prometedora para obtención de este recurso energético. Su importancia radica en los grandes volúmenes encontrados en las cuencas oceánicas de todo el mundo. (Kvenvolden, 1988) presentó por primera vez una distribución de las ubicaciones donde se han recuperado o se infiere que existen hidratos de gas, modificándose cada vez que se identifican nuevos depósitos.

La literatura expone que existen dos ambientes donde es posible encontrar este tipo de yacimiento no convencional. El primero de ellos son las zonas de hielo perpetuo o permafrost, en las frías aguas de las regiones árticas, pero solamente representan menos del 5% de este recurso. Y su existencia se debe a la presión hidrostática causada por los cientos de metros de agua. (Koh, Sloan, Sum, & Wu, 2011)

La segunda ubicación donde es posible encontrar depósitos de este recurso son los sedimentos marinos, encontrados en los márgenes continentales. En esos lugares es donde se encuentran la mayor cantidad de hidratos de metano recuperados e inferidos, representando más del 90% de este recurso no convencional. Su formación se da gracias debido a las condiciones elevadas de presión, ya que las columnas de agua están entre los 1 y 4 Km. Además, las temperaturas presentes en los océanos son ampliamente menores, en comparación con las regiones de permafrost. (Vesga, 2013)

Estimaciones aproximadas de Ecopetrol en 2008 informan que Colombia tiene reservas potenciales entre 120 a 300 terapiés cúbicos (TPC) de gas provenientes de hidratos, comparados con los 3.7 TPC de reservas de gas convencional al cierre de 2018. Se cree que estos yacimientos

no convencionales se ubican en la Cuenca Colombiana del mar caribe y la Cuenca de Panamá en el Pacífico. (Vásquez, 2012)

Los hidratos de gas son termodinámicamente estables bajo ciertas condiciones específicas de presión y temperatura. Este recurso puede existir en situaciones de presión y temperatura mayores al punto de congelamiento del agua. Así pues, estudiar cómo y bajo qué circunstancias se generan estos hidrocarburos, es crucial para identificar posibles reservas en aras de desarrollar estos yacimientos para su posible aprovechamiento y puesta en producción.

Sin embargo, actualmente en Colombia, no hay estudios que contrastan las condiciones termodinámicas de formación de los hidratos de gas con lo presentado experimentalmente en la realidad. Bajo esta premisa, se establece este proyecto grado.

El desarrollo de esta tesis busca generar experimentalmente hidratos de gas metano. Este estudio se hará con base en algunos modelos propuestos en la literatura que describen las condiciones termodinámicas de formación. A su vez, se establecerá un protocolo de laboratorio para futuros estudios en la que parte de la investigación sea generar hidratos de metano. También se pretende observar el proceso de formación por medio de la tomografía computarizada de rayos X, con el fin de comprobar la generación de las estructuras cristalinas.

Aprovechando los medios tecnológicos que se tienen en la Universidad, se pueden llevar a cabo estudios de este tipo. Así mismo, por medio de un tomógrafo computarizado de rayos X, es posible observar indirectamente algunas propiedades que guían a la generación de las estructuras cristalinas. El objetivo de este estudio es introducir nuevos conocimientos que ayuden a entender mejor este tipo de yacimientos no convencionales, usando nuevas herramientas tecnológicas con el fin de implementar estrategias para la transición energética y acceder a nuevas fuentes de energía.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Aplicar la tomografía computarizada de rayos X para comprobar experimentalmente la generación de hidratos de gas en medio no poroso.

1.2 Objetivos Específicos

Establecer las condiciones termodinámicas de formación para generar los hidratos de gas en medio no poroso a partir de vigilancia tecnológica.

Diseñar un protocolo de laboratorio para generar los hidratos de gas en medio no poroso.

Generar experimentalmente los hidratos de gas en medio no poroso, validando su formación por medio de la tomografía computarizada de rayos X.

Estimar la disparidad de las condiciones de formación obtenidas experimentalmente con respecto a las encontradas en la vigilancia tecnológica.

2. Generalidades

2.1 Los hidratos tipo clarato

Los hidratos son sólidos cristalinos, semejantes al hielo, formados por moléculas de agua denominadas moléculas anfitrionas y otros compuestos conocidos como moléculas invitadas o huéspedes. Son un subconjunto de compuestos conocidos como claratos o compuestos de inclusión. (Carroll, 2020)

Según Max (Max, 2003), un compuesto de clarato es aquel en el que las moléculas de una sustancia son capturadas dentro de las cavidades de una estructura cristalina construida a partir de moléculas de otra sustancia. El nombre genérico, clarato, se toma de la palabra latina *clathratus*, que significa, encerrado por barras o rejillas. Una de las características más relevantes de los claratos es que no muestran ningún enlace químico entre las moléculas anfitrionas e invitadas.

Los claratos de agua se conocen como hidratos; así mismo, son llamados hidratos tipo clarato. Sin embargo, no son los únicos compuestos de tipo clarato. Algunos claratos pueden formarse sin que el agua esté presente, donde las moléculas no-acuosas forman la estructura molecular. Se conocen muchos tipos de claratos (Tabla 1), subdividiéndose en diferentes conjuntos o compuestos contenedores.

Los claratos pueden generarse de forma natural bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, para que las moléculas anfitrionas puedan cristalizarse en una estructura, es necesario que las moléculas invitadas posean el tamaño adecuado para encajar dentro de las cavidades de la red cristalina; de tal forma que complete toda la estructura del clarato. (Max, 2003)

Tabla 1.

Claratos más comunes.

Anfitrión	Invitado
Urea	Hidrocarburos de cadena recta
Tiourea	Hidrocarburos de cadena ramificada y cíclica
Dinitrofenilo	Derivados del difenilo
Fenol	Cloruro de hidrógeno, dióxido de azufre, acetileno
Agua (Hielo)	Halógenos, gases nobles, hexafluoruro de azufre, hidrocarburos de bajo peso molecular, CO ₂ , SO ₃ , N ₂ , etc.
Dicianobenceno de Níquel	Benceno, cloroformo
Minerales de Arcilla (tamices moleculares)	Sustancias hidrofílicas
Zeolitas	Amplia gama de sustancias absorbidas
Grafito	Oxígeno, hidrocarburos, metales alcalinos
Celulosa	Agua, hidrocarburos, tintes, yodo

Nota: Moléculas anfitrionas e invitadas de algunos claratos. Adaptado de Max, M. D. (2003). Natural Gas Hydrate In Oceanic and Permafrost Environments. Vol. 5. Springer. Países Bajos.

2.2 Historia de los hidratos

La evolución de los conocimientos del hombre sobre los hidratos empezó ya hace casi 250 años, cuando el científico británico Joseph Priestley en 1778 realizó experimentos en su laboratorio de Birmingham en las frías noches de invierno, alrededor de los 8 °C para estudiar el congelamiento del agua en presencia de algunos gases. (Giavarini & Hester, 2011)

Priestley encontró hielo formado por la mezcla de dióxido de azufre (conocido en esa época como aire vitriólico, SO_2), y agua. Tales experimentos fueron el comienzo de las investigaciones sobre los hidratos; sin embargo, en ese momento solo eran una curiosidad científica y no poseían nombre alguno. Según (Sloan., Koh, & Koh, 2008), los estudios y el desarrollo de los hidratos tipo clarato, desde su descubrimiento hasta nuestros días, puede clasificarse en tres fases.

La primera fase comenzó con los experimentos de Priestley, mencionados anteriormente. Sin embargo, no se conocen registros de la validación experimental de estas observaciones; por lo que no se le acredita el descubrimiento de los hidratos por parte de la comunidad científica. Esta fase sigue con la investigación documentada por primera vez por Sir Humphrey Davy en 1811, donde Davy observó un fenómeno similar en su laboratorio con el cloro (conocido como gas oximuriático) y el agua. Nombrándolo así hidrato de cloro. (Lal & Nashed, 2020)

Cabe resaltar las investigaciones de los franceses, Villard en 1888 y Forcrand en 1902. Villard determinó por primera vez la existencia de los hidratos de metano (CH_4), etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8). Además, este autor creó lo que se conoce como La Regla de Villard que establece “Todos los compuestos que forman hidratos cristalizan en formas regulares y tienen la misma constitución que pueden ser expresados por la ecuación: $M + 6H_2O$ ”, donde M es el formador del hidrato. Sin embargo, esta fórmula actualmente solo aplica para moléculas invitadas pequeñas que forman las estructuras sI y sII.

La segunda fase comenzó a mediados de la década de los treinta con el estudio de E. G. Hammersmidt, el cual sugería que los hidratos de gas tipo clarato eran la causa de los bloqueos de oleoductos y gasoductos en lugar del hielo (Hammersmidt, 1934). Este descubrimiento fue fundamental, dado que condujo a la regulación del contenido de agua en los gasoductos de gas natural.

La tercera fase comenzó a mediados de la década de los sesenta, cuando un grupo de geólogos soviéticos del Instituto Gubkin para la Industria Petroquímica y del Gas, descubrieron la existencia masiva de hidratos de gas natural en los sedimentos marinos oceánicos, tropicales y debajo de las zonas de permafrost. (Englezos, 1993)

De esta forma, los conocimientos sobre los hidratos fueron evolucionando, lo que permitió una comprensión más profunda de este tipo de compuestos cristalinos; particularmente desde la perspectiva de su potencial energético.

Una breve revisión de los conocimientos adquiridos por la humanidad sobre los hidratos y sus posibles aplicaciones se podría resumir en: propiedades físicas y químicas; mecanismos, condiciones, termodinámica y dinámica de formación/disociación; aseguramiento de flujo; potencial energético; capacidad de almacenamiento, transporte y procesamiento; técnicas de prospección e impacto ambiental, simulaciones computacionales; geología y geoquímica; captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CO_2); separación de gases mixtos; desalinización del agua de mar; la relación de los hidratos y el cambio climático global.

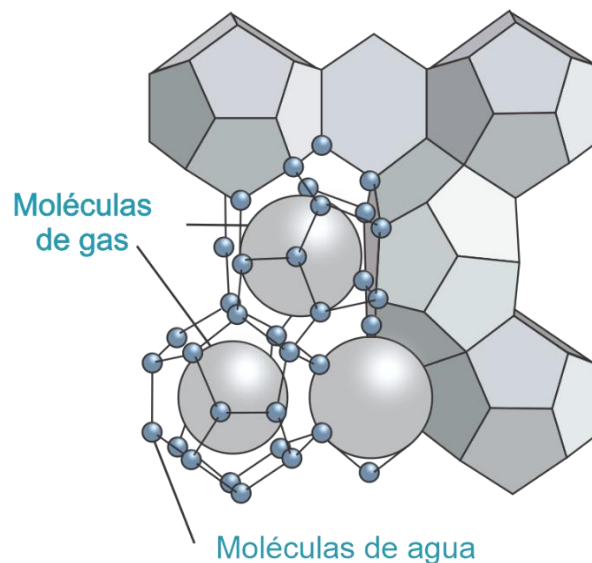
2.3 Los Hidratos de Gas Natural

Los hidratos de gas natural son sólidos cristalinos, semejantes al hielo, formados por moléculas de agua denominadas moléculas anfitrionas y componentes encontrados en el gas natural denominados moléculas invitadas o huéspedes. La formación de estas estructuras necesariamente se debe dar bajo ciertas condiciones de alta presión y baja temperatura; sin embargo, la estabilización termodinámica depende de la composición del gas. (Carroll, 2020)

Cuando se forman estos compuestos cristalinos, el agua se cristaliza alineando sus moléculas para crear una red de jaulas unidas por enlaces de hidrógeno, que atrapan las moléculas invitadas sin un enlace químico presente entre ellas (anfitrión/invitado); formando estructuras cristalinas tridimensionales altamente complejas (Figura 1).

Figura 1.

Moléculas de gas atrapadas en jaulas de agua formando un hidrato.



Nota: Adaptado de Giavarini, C., & Hester, K. (2011). Gas Hydrate Immense Energy Potential and Environmental Challenges. Springer.

Las moléculas invitadas también son conocidas como formadoras de hidratos. En el gas natural se incluyen el metano, etano, propano, dióxido de carbono, entre otras. La gran mayoría de los gases hidrocarburos tienen el potencial de formar hidratos; no obstante, los más abundantes y en los que se centrará la presente investigación son los hidratos de metano.

Los hidratos de clatrato de gas natural son no-estequiométricos, lo que significa que la proporción de moléculas *anfitrionas/invitadas* pueden variar según las condiciones de

formación (Giavarini & Hester, 2011). Por ejemplo, si todas las jaulas del hidrato de gas metano estuvieran llenas, la proporción sería de $5,75 H_2O:CH_4$; sin embargo, muchos estudios indican que se aproxima alrededor de $6 H_2O:CH_4$. Por lo cual, La Regla de Villard mencionada anteriormente nos permite presentar algunas fórmulas empíricas de los ciertos hidratos; no obstante, otros no siguen esta heurística.

Tabla 2.

Proporción entre las moléculas de algunos hidratos y sus nombres.

Proporción entre las moléculas del	
hidrato	Nombre del hidrato
$CH_4 \cdot 6H_2O$	Hidrato de Metano
$C_2H_6 \cdot 8H_2O$	Hidrato de Etano
$C_3H_8 \cdot 17H_2O$	Hidrato de Propano
$CO_2 \cdot 6H_2O$	Hidrato de Dióxido de Carbono

Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier (Fourth). Elsevier.

Los hidratos de gas natural son estables bajo ciertas condiciones específicas de presión y temperatura. Bajo la presión correcta, pueden existir a temperaturas significativamente superiores al punto de congelación del agua. (Demirbas, 2010)

A pesar de la apariencia similar del hielo con los hidratos de gas, estos se diferencian ampliamente en varios aspectos que expondrán más adelante. Por ejemplo, es posible quemar el metano dentro de hidrato de gas metano a presión atmosférica y sostener el compuesto con las manos en plena combustión (Figura 2).

Figura 2.

Hidrato de gas metano: la “bola de nieve ardiente”.

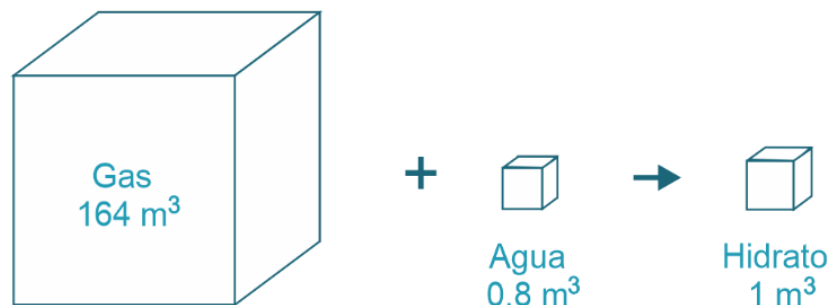


Nota: Adaptado de Institute of Petroleum Engineering - Heriot-Watt University: Centre for Gas Hydrate Research: What are Gas Hydrates? Recuperado diciembre 18, 2020, de <https://cutt.ly/MkGZutC>.

Los hidratos de gas natural actúan como yacimientos de gas a escala molecular. Para el metano, un volumen de hidrato contiene más de 160 volúmenes de gas (Figura 3) en condiciones de presión y temperatura, STP. (Giavarini & Hester, 2011)

Figura 3.

Volúmenes de gas y agua en un volumen de hidrato.



Nota: Adaptado de Giavarini, C., & Hester, K. (2011). Gas Hydrate Immense Energy Potential and Environmental Challenges. Springer.

Además, los hidratos de gas metano poseen una mayor densidad energética que el gas natural libre. La Tabla 3 muestra una comparación de la densidad energética de varios combustibles.

Tabla 3.

Comparación de densidades energéticas de algunos combustibles.

Combustible	Densidad (g/ml)	Densidad Energética (BTU/ft ³)	Densidad Energética (kJ/ m ³)
CH ₄ (gas)	6.66 × 10 ⁻⁴	1,012	37,706
CH ₄ (GNL)	0.42	570,000	21.2 × 10 ⁶
CH ₄ (Hidrato sI)	0.91	165,968	6.2 × 10 ⁶
Hidrogeno Liquido	0.07	229,000	8.5 × 10 ⁶
Gasolina	0.74	876,000	32.6 × 10 ⁶
Jet Fuel	0.78	910,000	33.9 × 10 ⁶
Diesel	0.78	995,000	37.1 × 10 ⁶

Nota: Adaptado de Giavarini, C., & Hester, K. (2011). Gas Hydrate Immense Energy Potential and Environmental Challenges. Springer.

2.4 El agua y su importancia en los hidratos de gas

Para comprender los hidratos tipo clarato de gas natural en profundidad, es necesario conocer la molécula del agua, sus características y algunas propiedades inusuales. De hecho, la estructura de la molécula del agua conduce a la posibilidad de formación de hidratos de gas.

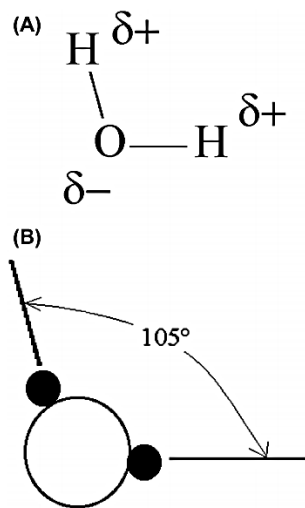
2.4.1 La molécula del agua

El agua tiene la fórmula química H₂O. La fase más común del agua es el estado líquido, seguido por el hielo. La molécula del agua tiene dos átomos de hidrógeno unidos por enlaces

covalentes a un solo átomo de oxígeno (Figura 4). Un enlace covalente es esencialmente un par de electrones compartidos (Carroll, 2020). El ángulo entre los dos átomos de hidrógeno (H-O-H) en la molécula de agua es aproximadamente 105 grados (Figura 4b). La longitud del enlace (O-H) es de 0.9584 Å. Se necesita 118 *kcal/mol* para romper uno de los enlaces del agua. (Demirbas, 2010)

Figura 4.

Estructura química de la molécula de agua. (a) Representación de las cargas inducidas, que resultan en la unión de hidrógeno; (b) Representación del ángulo entre las moléculas de hidrógeno.



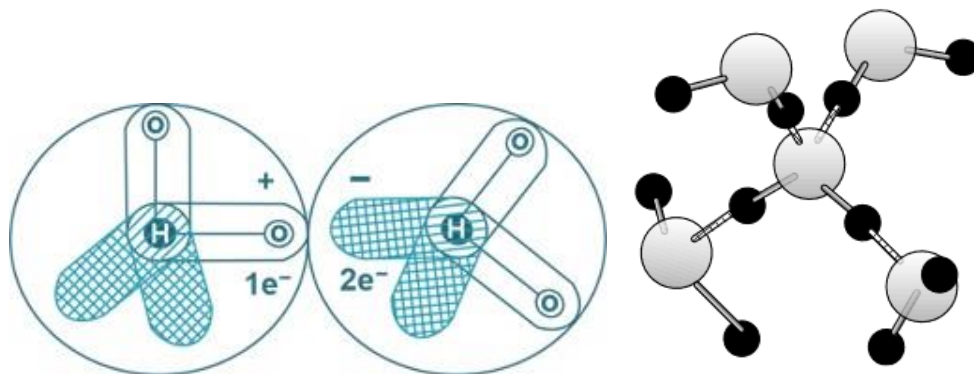
Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier (Fourth). Elsevier.

2.4.2 Los enlaces de hidrogeno

Carroll (2020) explica que en la molécula de agua existen dos pares de electrones no unidos en la "parte posterior" de la molécula de oxígeno (Figura 5a).

Figura 5.

Enlaces de hidrogeno. (a) Entre dos moléculas de agua; (b) Entre cuatro moléculas de agua.



Nota: Adaptado de Sloan., E. D., Koh, C. A., & Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases. In Clathrate Hydrates of Natural Gases.

Estos electrones inducen una carga electrostática negativa en la molécula de oxígeno y una carga electrostática positiva en los átomos de hidrógeno. Las cargas electrostáticas inducidas en la molécula (denotadas $\delta +$ para la carga positiva y para el $\delta -$ para la carga negativa) se muestran en la Figura 4a. Por lo tanto, las moléculas de agua tenderán a alinearse con una molécula de hidrógeno que se enfila con una molécula de oxígeno (Figura 5). Esta alineación entre los átomos de oxígeno e hidrogeno se denomina enlace de hidrogeno.

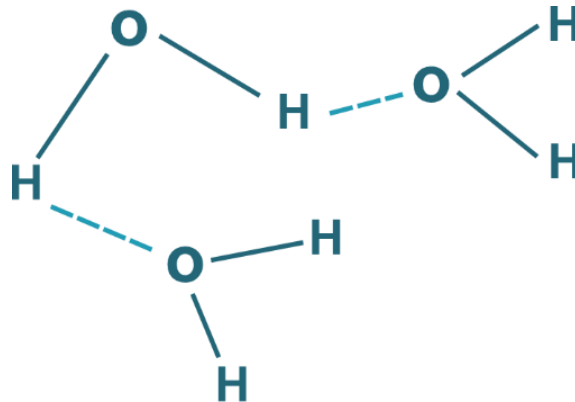
El enlace de hidrógeno del agua, mostrado en la (Figura 5a), es causado por la atracción del polo positivo en una molécula de agua a un polo negativo en otra molécula de agua vecina. En el hielo y en los hidratos, sólo un hidrógeno (o protón) se encuentra entre dos átomos de oxígeno con una distancia entre los núcleos de oxígeno de 2,76 Å. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

A través de este enlace de hidrógeno, cada molécula de agua se une a otras cuatro, donando dos y aceptando dos enlaces de hidrógeno (Figura 5b). De tal forma que, cada protón de la molécula de agua es atraído al polo negativo de una molécula vecina. Además, los dos polos

negativos en la molécula inicial atraen los polos positivos de otras dos moléculas de agua. La forma resultante de las cuatro moléculas es un tetraedro alrededor de una molécula central.

Figura 6.

Los enlaces de hidrógeno crean una estructura continua entre las moléculas de agua.

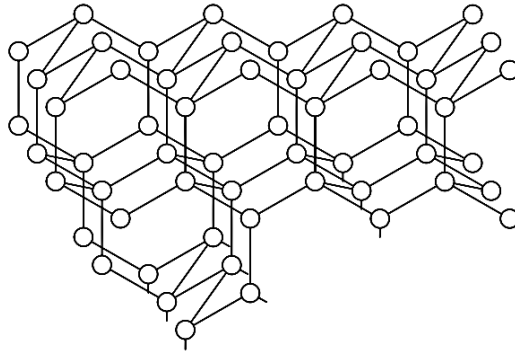


Nota: Adaptado de Giavarini, C., & Hester, K. (2011). Gas Hydrate Immense Energy Potencial and Environmental Challenges. Springer.

Los enlaces de hidrogeno son tan importantes que permiten explicar en su mayoría algunas propiedades inusuales del agua. Cuando las moléculas de agua se alinean formando el hielo, toman la forma de un patrón hexagonal; conocida como hielo Ih (hielo hexagonal). Esta es la estructura de cristal hexagonal de un copo de nieve (Sloan., Koh, & Koh, 2008). Ahora bien, el ángulo entre los lados de un hexágono regular es de 120 grados, que es mayor que el ángulo de 105 grados en la molécula de agua. Esta contradicción se puede resolver gracias a que el patrón hexagonal del agua no es plano (Figura 7).

Figura 7.

Estructura cristalina tridimensional para hielo Ih.



Nota: Adaptado de Sloan., E. D., Koh, C. A., & Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases. In Clathrate Hydrates of Natural Gases.

Los hidratos son el resultado de los enlaces de hidrogeno formador por el agua. Ya que los enlaces de hidrogeno hacen que las moléculas de agua se organicen en orientaciones regulares. Cuando se da este ordenamiento de moléculas, si se encuentran ciertos compuestos como el metano, la mezcla resultante se estabilizará generando así lo que se conoce como hidrato de gas metano. No obstante, la geometría que se genera en este caso no será hexagonal será más bien cúbica; en secciones posteriores se explicará mejor esto.

Como se ha mencionado anteriormente, el hielo y los hidratos tienen muchas similitudes, pero también algunas diferencias. La Tabla 4 muestra una comparación de algunas propiedades del hielo y el hidrato de metano. En concreto, el mayor contraste es que el hielo se forma como un componente puro, mientras que los hidratos no se formarán sin invitados del tamaño adecuado. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

Tabla 4.

Comparación de propiedades del hielo y el hidrato de metano.

Propiedad	Hielo	Hidrato de CH_4
Densidad (g/mL)	0.916	0.912
Calor de fusión ($kJ/mol H_2O$)	6	9
Conductividad térmica a 263 K ($W/(m K)$)	2.25	0.49
Constante dieléctrica a 273 K	94	~58
Módulo de Young a 273 K ($10^9 Pa$)	9.5	~8.4
Velocidad de sonido longitudinal (km/s)	3.8	80
Compresibilidad a 273 K ($10^{-11} Pa$)	12	14
Índice de refracción	1.3082	1.3485

Nota: Adaptado de Giavarini, C., & Hester, K. (2011). Gas Hydrate Immense Energy Potential and Environmental Challenges. Springer.

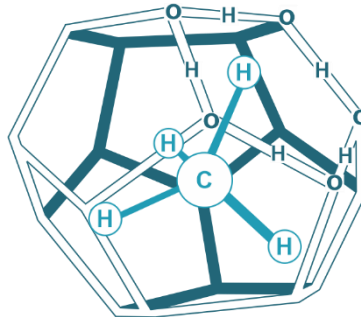
2.5 Tipos y estructuras cristalinas de hidratos de gas

Los hidratos de gas son estructuras cristalinas bien definidas, formadas a partir de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrogeno dispuestas en forma de jaulas tridimensionales. (Yuguang & Changling, 2013)

Estas jaulas atrapan en su interior las moléculas formadoras de hidratos (metano, etano, propano, etc.), que estabilizan la red cristalina (Figura 8). Sus estructuras requieren una cantidad mínima de moléculas formadoras de hidratos para encajar y estabilizar las jaulas sin formar enlaces covalentes o de hidrógeno con las moléculas de agua. Sin estas moléculas, las cavidades del hidrato colapsarían. (Demirbas, 2010)

Figura 8.

Estructuras cristalinas de hidrato.



Nota: Adaptado de Yuguang, Y., & Changling, L. (2013). *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications* (1st ed.). Springer Berlin Heidelberg.

Los hidratos son clasificados según varios autores en tres tipos de estructuras bien definidas formadas a partir de unidades básicas que se repiten, denominadas jaulas (Carolyn, Sloan, & Amadeu, 2011). Dependiendo del tamaño de la molécula invitada, los hidratos de clarato de gas natural pueden formarse en cualquier combinación de las tres estructuras cristalinas. La Figura 9 muestra las tres estructuras cristalinas de hidratos que se repiten en el espacio (a la derecha).

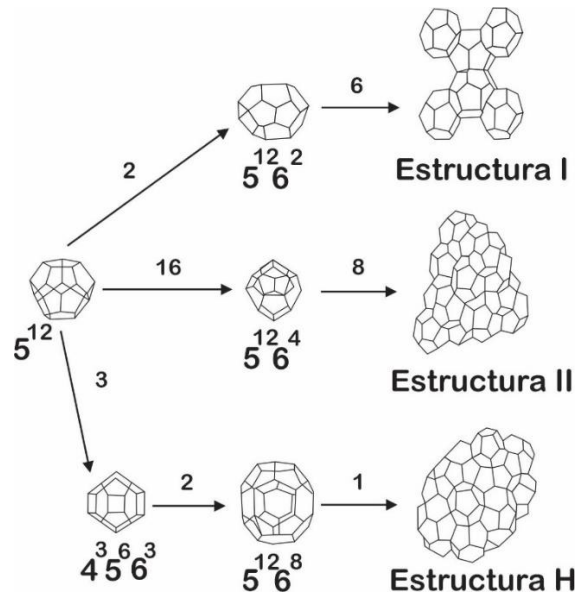
Las estructuras de hidratos más comunes en la industria de los hidrocarburos son el Tipo I y Tipo II, también conocidos como Estructura I (sI) y Estructura II (sII). (Carroll, 2020)

Estas fueron descubiertos por Von Stackelberg & Müller (1954) usando difracción de rayos X. Una tercera estructura conocida como Tipo H o estructura H (sH), pero no es común encontrarla naturalmente. Esta estructura fue descubierta por (Ripmeester, Tse, Ratcliffe, & Powell, 1987). La Tabla 5 compara algunas de las propiedades principales de las estructuras de los hidratos.

Cuando el agua líquida pura se congela, cristaliza con simetría hexagonal, pero cuando se congela como hidrato de gas, lo hace con simetría cúbica para sI y sII, volviendo a la simetría hexagonal para sH. (Demirbas, 2010)

Figura 9.

Estructuras cristalinas básicas de hidratos que se repiten en el espacio.



Nota: Adaptado de Carolyn, A. K., Sloan, D., & Amadeu, S. (2011). Natural Gas Hydrates in Flow Assurance - 1st Edition. Gulf Professional Publishing.

Tabla 5.

Comparación entre las estructuras de los hidratos.

	Tipo I (sI)	Tipo II (sII)	Tipo H (sH)
Moléculas de agua por cada estructura repetitiva	46	136	34
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Hexagonal
Celdas por cada estructura repetitiva			
Pequeña	2	16	3
Mediana	-	-	2
Grande	6	8	1
Formadores de hidratos típicos	CH_4, C_2H_6, H_2S, CO_2		$N_2, C_3H_8, i - C_4H_{10}$

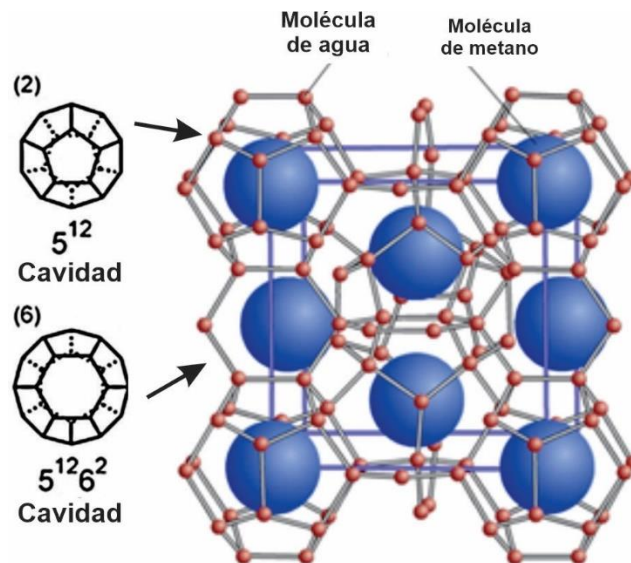
Nota: X son formadores sI y sII; Y son formadores sH. Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

2.5.1 Estructura de hidrato tipo I

La estructura sI (unidad de cristal repetitiva más pequeña) es una red cúbica centrada en el cuerpo compuesta por 46 moléculas de agua por 8 moléculas de gas invitado (Figura 10). Formada a partir de 2 jaulas pequeñas (5^{12}) y 6 jaulas grandes ($5^{12}6^2$). (Thakur & Rajput, 2011)

Figura 10.

Estructura sI del hidrato de clarato de gas metano.

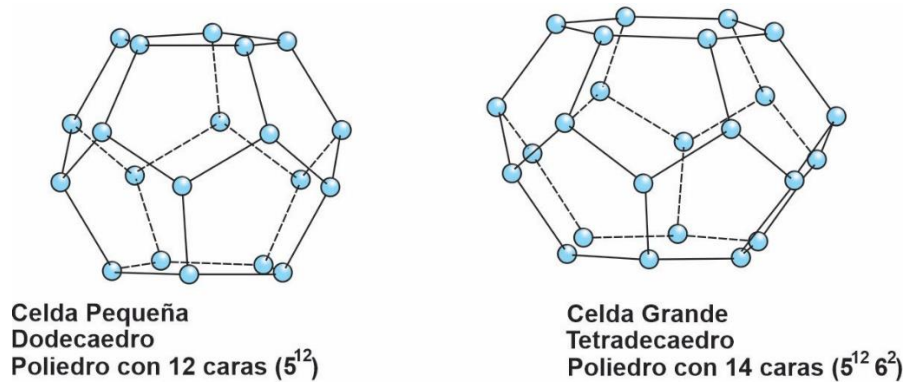


Nota: Adaptado de Thakur, N. K., & Rajput, S. (2011). Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques. (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

La jaula pequeña, denotada como 5^{12} (Figura 11a), es considerada como el bloque de construcción básico para todas las tres estructuras. La jaula pequeña en el hidrato sI es un dodecaedro con 12 caras de 5 lados, formadas por moléculas de agua que están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice. Dentro del diámetro libre de la jaula pequeña 5^{12} (5.1 Å) solo puede haber una molécula de gas del tamaño correcto como el metano (4.36 Å de diámetro).

Figura 11.

Jaulas poliédricas de hidratos de tipo SI.



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

Como se mencionó en secciones anteriores, entre las moléculas invitadas y las jaulas formadas por el agua, no existe enlaces químicos. La presencia de las moléculas de gas tiene como función mantener las jaulas abiertas, de tal forma que se logre llenar la mayor cantidad de estas; de lo contrario, las estructuras formadas por el agua y los enlaces de hidrogeno colapsarían por sí mismas. Sin embargo, las jaulas 5^{12} por si solas causan tensión entre los enlaces de hidrogeno. Esta tensión se alivia mediante la inclusión de una jaula adicional $5^{12}6^2$. (Carolyn, Sloan, & Amadeu, 2011)

La jaula grande, denotada $5^{12}6^2$ (Figura 11b), es un tetradecaedro de 14 lados. Este poliedro posee 12 caras de 5 lados y 2 caras de 6 lados, formadas por moléculas de agua que están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice.

Dentro el diámetro libre de la jaula grande $5^{12}6^2$ (5.86 Å) solo puede haber una molécula de gas del tamaño correcto como el etano (5.5 Å de diámetro). El metano también puede caber en esta jaula, cuando el hidrato es formado por metano puro. No obstante, el metano es muy pequeño para mantener abiertas las jaulas $5^{12}6^2$ eficientemente. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

Con una molécula invitada por jaula, el número teórico de hidrato de sI (n) para una estructura totalmente ocupada es 5.75 (46/8); también conocida como proporción entre moléculas. Sin embargo, en los hidratos de gas, casi siempre hay algunas jaulas que permanecen vacías. Por lo cual, resulta en un número ligeramente mayor de hidratación (Giavarini & Hester, 2011). Así pues, muchos autores mencionan que la relación entre las moléculas en los hidratos de clarato de metano es 1 de metano por cada 6 de agua; cómo se presentó en la Tabla 2.

Algunos de los formadores comunes de hidratos de tipo I incluyen: metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En los hidratos de CH₄, CO₂ y H₂S, las moléculas invitadas pueden ocupar tanto las jaulas pequeñas como las grandes. Por otro lado, la molécula de etano ocupa solo las jaulas grandes. Para un hidrato de etano puro, todas las jaulas pequeñas están desocupadas. (Carroll, 2020)

2.5.2 Estructura de hidrato tipo II

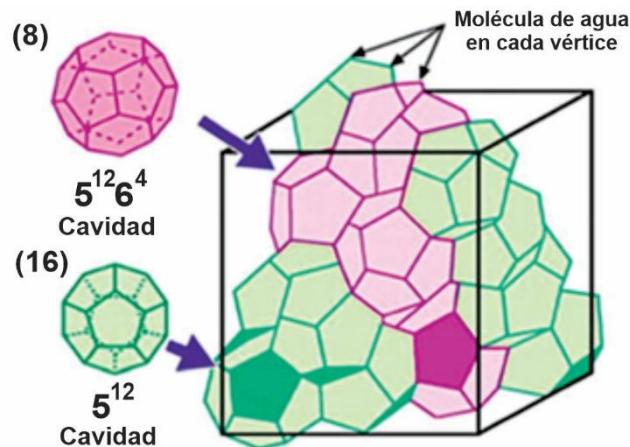
La estructura sII es una red cúbica centrada en la cara, compuesta por 136 moléculas de agua por 8 moléculas de gas invitado (Figura 12). Formada a partir de 16 jaulas pequeñas (5¹²) y 8 jaulas grandes (5¹²6²). (Thakur & Rajput, 2011)

La jaula pequeña es la misma de la estructura de hidrato tipo I (Figura 13a), dado que es la jaula básica de construcción de las estructuras de hidratos de gas. La jaula grande, denotada 5¹²6⁴ (Figura 13b), es un hexacaedro de 16 lados. Este poliedro posee 12 caras de 5 lados y 4 caras de 6 lados, formadas por moléculas de agua que están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice.

La jaula grande sII, es mayor a la jaula grande sI. La jaula $5^{12}6^2$, es la cavidad que alivia la tensión en los enlaces de hidrógeno cuando los bloques básicos de construcción 5^{12} se conectan entre sí a través de sus caras. (Carolyn, Sloan, & Amadeu, 2011)

Figura 12.

Estructura de hidrato sII.



Nota: Adaptado de Thakur, N. K., & Rajput, S. (2011). Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques. (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

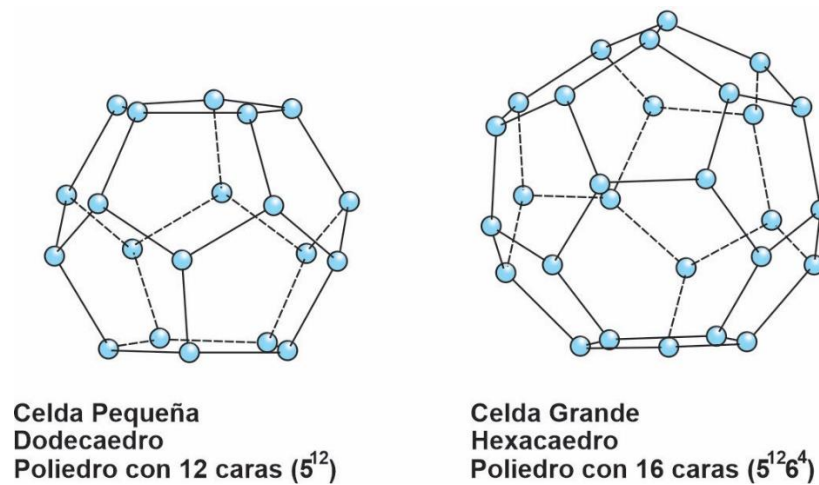
Cuando un hidrocarburo más grande que el metano o etano, como el propano o el i-butano (6.3 \AA y 6.5 \AA , de diámetro respectivamente) está presente en el gas formador de hidrato, la molécula es demasiado grande para ser atrapada en una jaula $5^{12}6^2$. Por lo cual, una jaula de mayor tamaño $5^{12}6^4$ (6.66 \AA de diámetro libre) se forma alrededor de estas moléculas. El número de hidratos para esta estructura con ocupación completa es 5.67 ($136/24$) (Giavarini & Hester, 2011). Los hidratos sII se encuentran típicamente en operaciones y procesos de gas y petróleo.

Entre los formadores comunes de Tipo II en el gas natural son: nitrógeno, propano e i-butano. Si una molécula huésped ocupa cada una de las jaulas, entonces la fórmula teórica para el

hidrato es: $X \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$, donde X es el formador de hidrato. Sin embargo, es más común que las moléculas invitadas ocupen solo las jaulas grandes, por lo cual la formula teórica sería: $X \cdot 17H_2O$. (Carroll, 2020)

Figura 13.

Jaulas poliédricas de hidratos de tipo sII.



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

2.5.3 Estructura de hidrato tipo H

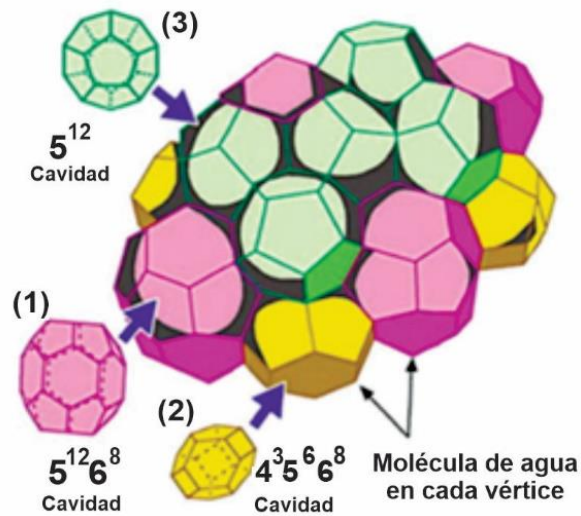
La estructura H es una red hexagonal compuesta por 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas invitado (Figura 14). Formada a partir de 3 tipos de jaulas: 3 jaulas pequeñas (5^{12}), 2 jaulas medianas ($4^3 5^6 6^3$) y una jaula grande ($5^{12} 6^8$). (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

La jaula pequeña es la misma de las estructuras de hidrato tipo sI y sII (Figura 15a). La jaula grande, denotada $5^{12} 6^8$ (Figura 15b), es un icosaedro irregular de 20 lados. Este poliedro posee 12 caras de 5 lados y 8 caras de 6 lados. Ahora bien, estructura posee una jaula mediana extra, denotada $4^3 5^6 6^3$ (Figura 15c), es un dodecaedro irregular de 12 lados. Este poliedro posee

3 caras de 4 lados, 6 caras de 5 lados y 3 caras de 6 lados. Todos estos poliedros están formados por moléculas de agua que están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, con un oxígeno en cada vértice. (Demirbas, 2010)

Figura 14.

Estructura de hidrato H.

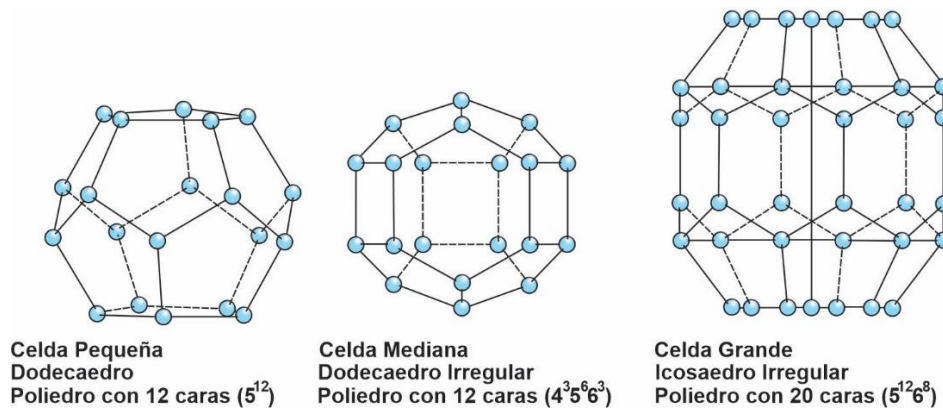


Nota: Adaptado de Thakur, N. K., & Rajput, S. (2011). *Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques*. (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Los hidratos de tipo H son mucho menos comunes que los hidratos de tipo I o tipo II y se forma a partir de moléculas huésped aún más grandes que los presentados hasta el momento; llamados formadores tipo H. (Carroll, 2020)

Figura 15.

Jaulas de hidratos de tipo H.



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

2.6 Condiciones para la formación de hidratos de gas

Carroll (2020) sugiere que para formar un hidrato es necesario tres condiciones, sin las cuales no sería posible la generación de estas estructuras cristalinas; estas condiciones son:

1. *La correcta combinación de presión y temperatura.* Dado que la estabilización en la generación de hidratos se da a bajas temperaturas y altas presiones.

2. *Un formador de hidrato.* También conocidos como moléculas invitadas o huéspedes. Por ejemplo, el metano.

3. *La cantidad suficiente de agua.* No debe existir en grandes cantidades, pero tampoco tener proporciones insuficientes de esta fase acuosa.

No obstante, existen otros factores que favorecen la formación de hidratos, son los siguientes:

2.6.1 Tiempo

Los procesos de formación en hidratos no son instantáneos. Es necesario que se cumplan ciertas fases en el proceso de nucleación para su generación. Algunas fases pueden durar lapsos tan cortos que no se pueden medir ni cuantificar; otras, son tan extensas como horas y días. Ahora bien, algunos factores tienen la capacidad de agilizar la formación.

2.6.2 Turbulencia

El movimiento desordenado de las moléculas mejora la formación de las estructuras cristalinas, dado que se logra un mejor contacto entre el agua y los formadores de hidratos; en comparación si estas mismas fases coexistieran en fases separadas y bien definidas.

2.6.2.1 Alta velocidad. En lugares donde existe altos índices de flujo, como las válvulas de estrangulamiento, la formación de hidratos se ve favorecida dado el efecto de Joule-Thomson y la caída de temperatura.

2.6.2.2 Agitación. Los lugares donde se da una mezcla de componentes mejoran la formación de hidratos. Las mezclas en tuberías, intercambiadores de calor, etc.

2.6.3 Lugares de nucleación

Un sitio de nucleación es un sitio que facilita la transición de fase, en este caso, de fase líquida a forma de sólido. Los sitios de nucleación para la formación de hidratos incluyen defectos en tuberías, puntos de soldadura, accesorios de tuberías (por ejemplo, codos, tes, válvulas), etc.

2.6.4 Agua libre

La formación de hidratos de gas se puede gracias a las partículas de agua presente en el gas natural; por lo cual, el agua libre no es necesaria para la formación de hidratos. No obstante, la existencia de agua libre indudablemente favorecerá la formación de hidratos. Además, la interfaz agua-gas es un buen sitio de nucleación para la formación de hidratos.

2.7 Tomografía axial computarizada de rayos X

La tomografía axial computarizada (TAC) de rayos X es una técnica potencial no destructiva aplicada en la industria de los hidrocarburos para determinar propiedades cualitativas y cuantitativas, como: porosidad, saturación y permeabilidad de la roca. Esta técnica permite visualizar la estructura interna de los objetos de forma detallada, determinada por variaciones en la densidad y composición atómica.

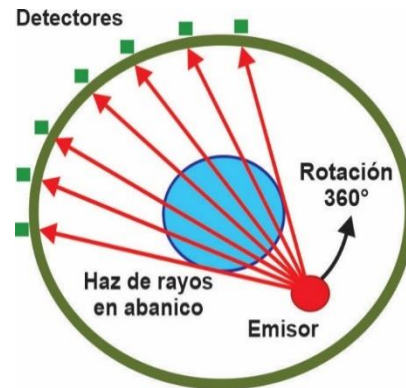
2.7.1 Funcionamiento de la TAC

Las imágenes de TAC registran diferencias en el grado de atenuación de los rayos X, que depende del material y la energía. Los fenómenos responsables de esta atenuación son principalmente la dispersión de Compton y la absorción fotoeléctrica. (Mees & et.al., 2003)

Mees & et.al., (2003) define los componentes básicos de los escáneres CT de rayos X como: una fuente de rayos X, un detector y un sistema de rotación. Idealmente, el haz de rayos X debería ser paralelo en lugar de tener forma de abanico o de cono (con un tamaño finito del origen), en cuyo caso la resolución solo está determinada por la calidad del detector (González, 2012). El funcionamiento de este equipo se observa en la Figura 16.

Figura 16.

Geometría básica emisor-detector de un dispositivo de Tomografía Axial Computarizada.



Nota: Adaptado de Gonzáles, A. (2012). Las matemáticas y la tomografía. Geocities.

2.7.2 Número de atenuación CT

El número de atenuación lineal representa la atenuación experimentada por el haz de rayos X al atravesar un material dado de cierta longitud. El coeficiente es específico para cada material. Después de la reconstrucción de la imagen, se conocen los valores relativos del coeficiente de atenuación lineal para cada píxel. La computadora convierte los coeficientes de atenuación en valores numéricos correspondientes, o números de CT, normalizándolos con el coeficiente de atenuación lineal del agua. (González, 2011), (Mees & et.al., 2003)

La correlación que representa los números CT con los coeficientes de atenuación es:

$$CT = 1000 * \frac{(\mu_{material} - \mu_{agua})}{(\mu_{agua})} \quad 1$$

Las unidades de la Ecuación 1 son las unidades de Hounsfield (H). Cada unidad Hounsfield representa un cambio de 0.1% en la densidad en comparación con la escala de densidad calibrada.

3. Estimación de los equilibrios de fase

En los procesos de formación de los hidratos de gas, el primer problema a resolver es predecir las condiciones de presión y temperatura a las cuales estos compuestos se van a generar, lo que técnicamente se conoce como los equilibrios de fase de los hidratos de gas.

Los equilibrios de fase de los hidratos son, sin duda alguna, el conjunto de propiedades más importante de las estructuras cristalinas. Los equilibrios de fase son unos métodos aproximados que proporcionan una comprensión de los fenómenos involucrados en la generación de los hidratos tipo claro de gas, que manifiestan los esfuerzos en los estudios teóricos y la aplicación de estos conocimientos en la realidad física. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

Los métodos de equilibrio de fase que se tratarán en esta sección son los más populares y serán usados en el apartado final de este capítulo para determinar las condiciones termodinámicas de formación del hidrato de gas metano.

3.1 Variables necesarias para el cálculo de los equilibrios de fases

Sloan., Koh, & Koh (2008) menciona que las cinco variables más usadas en los equilibrios de fase son: presión, temperatura, densidad, composición del hidrato y las cantidades en cada fase. El uso de cada una de estas variables y sus combinaciones depende del estudio en la cual serán aplicadas. Así pues, para el presente proyecto de grado, el equilibrio de fase de los hidratos de gas se dará en términos de la presión y la temperatura. Ahora bien, la elección de estas dos variables trae consigo una pregunta esencial, ¿estás variables son suficientes para obtener una única solución para el cálculo de equilibrio de fase?

Esta pregunta es importante, puesto que es posible tener un número infinito de soluciones a un sistema si se especifican muy pocas variables, o ninguna solución si se especifican demasiadas. La regla de Fase de Gibbs (1928) para sistemas que no reaccionan brinda una respuesta a esta pregunta.

$$F = C - P' + 2 \quad 2$$

Donde, F es el número de variables intensivas que se necesitan para especificar el sistema, C es el número de componentes en el sistema y P' es el número de fases en el sistema. Las variables intensivas como la temperatura, la presión y la densidad o las fracciones molares individuales de una sola fase como la fase hidrato, x_{si} ; la fase líquida, x_i ; y la fase vapor, y_i ; son definidas como variables que se miden independientemente de la cantidad de fase. Mientras que la masa o el volumen son variables extensivas que dependen de la cantidad de fase (Sloan., Koh, & Koh, 2008). Estas últimas no se tienen en cuenta en la Regla de Fase de Gibbs.

Considerando la finalidad de este proyecto, es decir, la generación de hidratos a partir de gas metano y agua libre. La pregunta que se debe responder es, ¿a qué presión se formarán los hidratos para una temperatura dada? Antes de hacer algún cálculo, es deber cuestionarse si hay una única o infinitas soluciones para esta interrogante. Para este caso, se cuenta con los componentes metano y agua ($C = 2$); y las fases ($P' = 3$) líquida (L_W), para el agua; sólida (H), para los hidratos; y vapor (V), para el gas metano. Aplicando la Regla de Gibbs (2), se obtiene una variable intensiva ($F = 1$). De modo que, si especificamos la presión o la temperatura como variable intensiva a calcular, se obtendría una única solución para la generación de hidratos. Esto

quiere decir que la elección de estas dos variables es suficiente para el cálculo de los equilibrios de fase de los hidratos de metano.

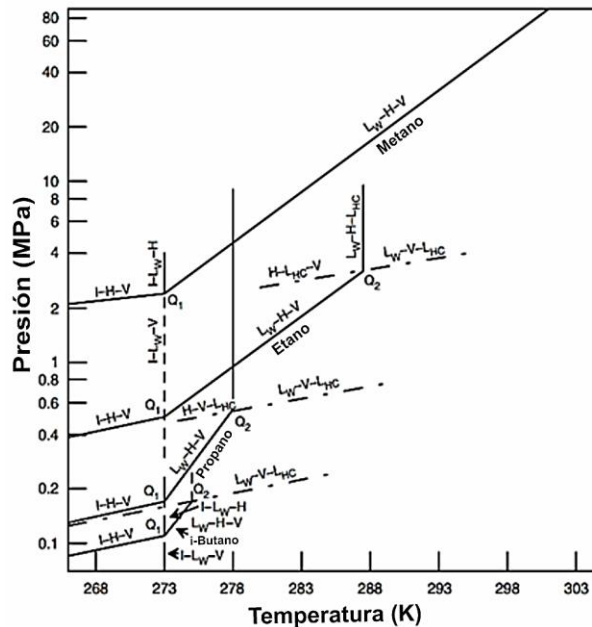
3.2 Diagramas de fase de hidratos de gas

Casi todos los componentes comunes del gas natural se han estudiado experimentalmente. Estas investigaciones han proporcionado con conocimiento empírico de las condiciones de formación de estos compuestos. Por lo cual, se conoce que el proceso de formación de los hidratos tipo clarato de gas natural depende en gran medida de la composición del gas de alimento, la fase en la que se encuentra el agua y las condiciones de termodinámicas. Habitualmente, se usa un diagrama de fase de sistemas heterogéneos para ilustrar las condiciones de formación (presión vs. temperatura) de los hidratos de gas. (Makogon, P.I., & F., 1997)

Roozeboom (1884) introdujo por primera vez un diagrama de equilibrio en su trabajo sobre los hidratos de clorina. Desde entonces la mayoría de los autores usan un diagrama para representar las condiciones de equilibrio de formación de hidratos de gas, no obstante, estas gráficas son válidas dentro de un intervalo de presión media. (Méndez, 2016)

Figura 17.

Diagramas de fase para algunos formadores de hidratos de gas natural.



Nota: Adaptado de Sloan., E. D., Koh, C. A., & Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases. In Clathrate Hydrates of Natural Gases.

La Figura 17 ilustra la curva ($\ln P$ vs. T) de fase para un sistema trifásico en equilibrio para cuatro componentes del gas natural (metano, etano, propano e iso-butano). En esta gráfica las fases: agua líquida, hidratos, vapor o gas, hielo e hidrocarburo líquido, se representan como L_w , H , V , I , L_{HC} , respectivamente.

La zona donde se forman los hidratos se ubica a la izquierda de las líneas trifásicas (L_w , H , L_{HC}), (L_w , H , V) y (I , H , V), para cada componente. Por el contrario, la zona donde no se forman los hidratos se ubica a la derecha de dichas líneas.

Sloan., Koh, & Koh (2008) explica que, según la Regla de Gibbs, un sistema de dos componentes como el metano y agua se representa como un área (diagrama de presión-temperatura); un sistema de tres componentes se representa como una línea (por ejemplo, la línea

trifásica L_W, H, V); y un sistema de cuatro componentes como un punto (por ejemplo, los puntos cuádruples Q_1), donde coexisten las fases L_W, H, V, I .

Para entender mejor los diagramas de equilibrio trifásicos, observe la Figura 18. Esta grafica muestra el comportamiento típico de un sistema agua-hidrocarburo gaseoso en equilibrio. La curva A-B-C-D representa el límite de formación de hidratos, a la izquierda de esta línea los hidratos se generarán, a la derecha de esta línea los hidratos no se generarán (Kumar, 2006). Sin embargo, se puede observar que existen otras subdivisiones en estas zonas.

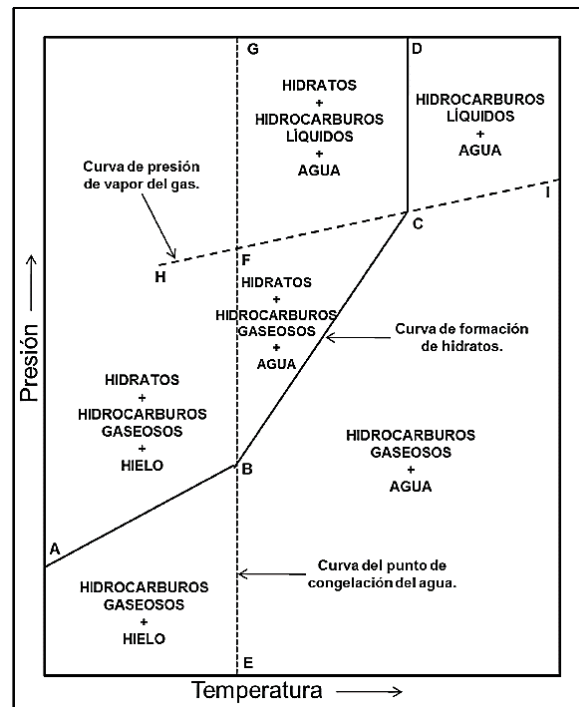
La región de generación de hidratos se divide por las curvas del punto de congelamiento del agua (G-E) y presión de vapor del gas (H-I), estas líneas permiten saber el estado en la cual se encontrarán el agua o el gas (líquido o gaseoso); en función del tipo de gas, la presión y la temperatura del sistema. Esto mismo sucede en la región de no generación de hidratos.

Los puntos C y B, son conocidos como los puntos cuádruples, y representan la condición termodinámica donde existen las cuatro fases posibles en el sistema; el punto C para las fases L_W, H, V, L_{HC} ; el punto B para las fases I, L_W, H, V .

Es necesario considerar que ni el metano ni el nitrógeno tienen el punto cuádruple Q_2 (L_W, H, V, L_{HC}). Esto se debe a que ninguno de estos gases se licua a las condiciones requeridas para formar tal punto cuádruple. (Carroll, 2020)

Figura 18.

Ejemplo de diagrama de fase para sistemas agua-hidrocarburos en equilibrio.



Nota: Adaptado de Kumar, S. (2006). Ingeniería en producción de gas. Editorial Prentice Hall.

Sloan., Koh, & Koh (2008) menciona que la Ecuación 3 permite predecir condiciones de presión y temperatura en las que se formarán los hidratos para las curvas (L_w , H , V) y (I , H , V) presentes en la Figura 17.

Ahora bien, esta expresión matemática se debe usar cuidadosamente dado que no se puede emplear para los límites de temperatura de las curvas anteriormente mencionadas. Por ejemplo, predecir las condiciones termodinámicas de formación para temperaturas más allá de los puntos cuádruples Q_1 y Q_2 sería un error, ya que en esas regiones no podría existir la fase de los hidratos. (Kamath, 1984)

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) \quad 3$$

Donde, P es la presión en kPa , T es la temperatura en K , a y b son coeficientes propios para cada componente encontrado en el gas natural. La Tabla 6 muestra los valores de las constantes dependiendo al intervalo donde es son válidas.

Tabla 6.

Condiciones de formación de hidratos para varios componentes del gas natural.

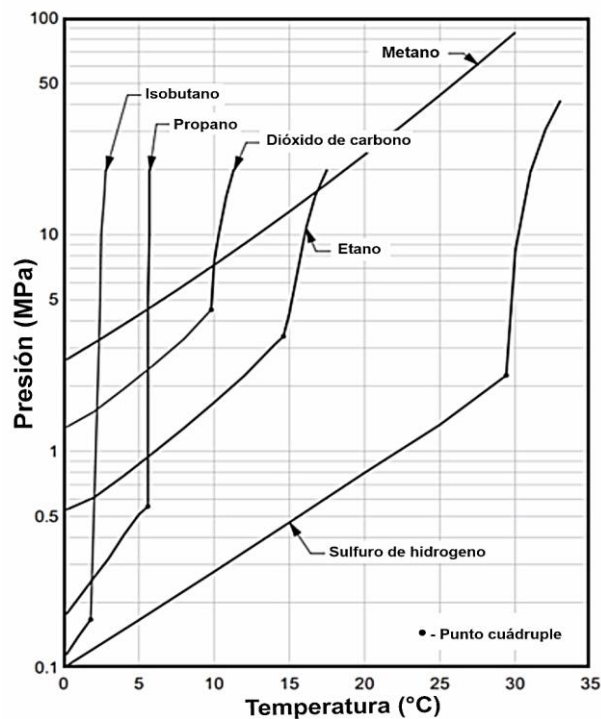
Componente	Fases	Rango de T (°C)	a	b
Metano	L_W, H, V	0 a 25	38.980	-8533.80
Metano	I, H, V	-25 a 0	14.717	-1886.79
Etano	L_W, H, V	0 a 25	44.273	-10424.25
Etano	I, H, V	-25 a 0	17.511	-3104.54
Propano	L_W, H, V	0 a 25	67.130	-16921.84
Propano	I, H, V	-25 a 0	17.156	-3269.65
i-Butano	L_W, H, V	0 a 25	61.740	-15571.43
i-Butano	I, H, V	-25 a 0	18.950	-3887.32
Dióxido de carbono	L_W, H, V	0 a 25	44.580	-10246.28
Dióxido de carbono	I, H, V	-25 a 0	18.594	-3161.41
Nitrógeno	L_W, H, V	0 a 25	37.808	-7688.63
Nitrógeno	I, H, V	-25 a 0	15.129	-1504.28
Ácido sulfhídrico	L_W, H, V	0 a 25	34.828	-8266.10
Ácido sulfhídrico	I, H, V	-25 a 0	16.560	-3270.41

Nota: Adaptado de Kamath, V. A. (1984). Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media. University of Pittsburgh.

Por otra parte, (Carroll, 2020) presenta un diagrama de presión-temperatura para algunos formadores de hidratos de clarato (Figura 19).

Figura 19.

Diagrama de fase para varios componentes presentes en el gas natural



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

Esta grafica se diferencia de la anterior porque el autor limita arbitrariamente el diagrama desde 0 °C a 30 °C. Esto a razón de la escasez de datos en la región por debajo de 273.15 K (0 °C), ya que se evita industrialmente (por lo tanto, hay poca financiación) debido a los problemas que puede causar el hielo; además, la regla general de muchos gasoductos es operar el sistema por encima del punto de fusión del agua (Sloan., Koh, & Koh, 2008). Así mismo, para una temperatura de 303.15 K (30 °C) la presión de formación de los hidratos sería de 85.9 MPa (12460 psia).

Esta presión normalmente se encuentra en el límite de operaciones normales en la industria del petróleo.

Los datos experimentales que Carroll usó para generar el diagrama de fases fueron correlacionados usando la siguiente ecuación:

$$\ln P = A + BT + C/T + D \ln T \quad 4$$

Donde, T es la temperatura en K y P es la presión en MPa . Esta ecuación es semi-empírica basada en la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los coeficientes A, B, C Y D se presentan en la Tabla 7 para algunos componentes encontrados en el gas natural.

Tabla 7.

Condiciones de formación de hidratos para varios componentes del gas natural.

Componente	A	B	C	D
Metano	-146.1094	0.3165	16556.78	0
Etano	-278.8474	0.5626	33996.53	0
Propano	-259.0014	0.5778	27150.7	0
i-Butano	469.1248	-0.7523	72608.26	0
Propileno	63.2863	0	-17486.30	0
Acetileno	34.0727	0	-9428.80	0
Dióxido de carbono	-304.7103	0.6138	37486.96	0
Nitrógeno	26.1193	0.0103	-7141.92	0
Ácido sulfhídrico	-19.9874	0.1514	2788.88	-3.5786
Metanol	-24.111	0.1015	0	0

Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

3.3 Métodos de cálculo de equilibrios de fase trifásicos

Los métodos para calcular las condiciones de equilibrio de tres fases (L_W, H, V) son usados industrial y académicamente. Permiten predecir las condiciones termodinámicas de formación de hidratos en función del tipo de formador de hidrato y el agua libre presente en el sistema. En esta sección, se discutirán dos métodos de cálculo clásico para hidratos o también conocido como métodos de mano, ya que se pueden realizar con una hoja y un bolígrafo.

El primero de ellos es el método de gravedad específica del gas y el segundo es el método del valor K o K_{vsi} , ambos métodos son atribuidos a las investigaciones del profesor Katz y colaboradores. Ambos procedimientos permiten calcular la presión y la temperatura de formación de hidratos a partir de un gas o una mezcla de estos; no obstante, solo el método del valor K permite el hallar la composición del hidrato. El primer método, basado en los parámetros de gravedad del gas, es una técnica gráfica simple que proporciona estimaciones de precisión de primer orden de la formación de hidratos. La segunda técnica de predicción es más precisa y ligeramente más compleja que el método de la gravedad. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

Vale la pena mencionar que el alcance de esta investigación no prevé determinar la composición de los hidratos a generar; por lo cual, este último método solo será utilizado para determinar las condiciones termodinámicas de formación. Así mismo, estas dos técnicas de cálculo se deben considerar como aproximaciones sucesivas al equilibrio de fase del hidrato, debido a que estos métodos fueron desarrollados hace más de medio siglo; pero serán usados para corroborar cálculos computacionales más complejos. Para términos del actual trabajo de tesis, su precisión es suficiente y serán comparados con los demás procedimientos presentes en este capítulo.

3.3.1 Método de la gravedad del gas

El método de la gravedad del gas fue desarrollado por Katz (1945). Este procedimiento se basa en su simplicidad, ya que implica solamente un diagrama para su uso. Es el método más sencillo para determinar la temperatura y presión de un gas o una mezcla de gases en condiciones de tres fases (agua líquida, hidratos y vapor de gas). El diagrama (Figura 20) es simplemente una gráfica de presión y temperatura, con la gravedad como tercer parámetro. (Carroll, 2020)

El método es sencillo de usar. Primero se debe conocer la gravedad específica del gas, también conocida como densidad relativa del gas formador, por medio de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{M}{28.966} \quad 5$$

Donde, γ es la gravedad del gas, M es la masa molar (peso molecular) del gas dividida por la masa molar estándar del aire. Por ejemplo, la masa molar del metano puro es $M = 16.043$, por lo cual, la gravedad específica del gas sería $\gamma = 0.5539$.

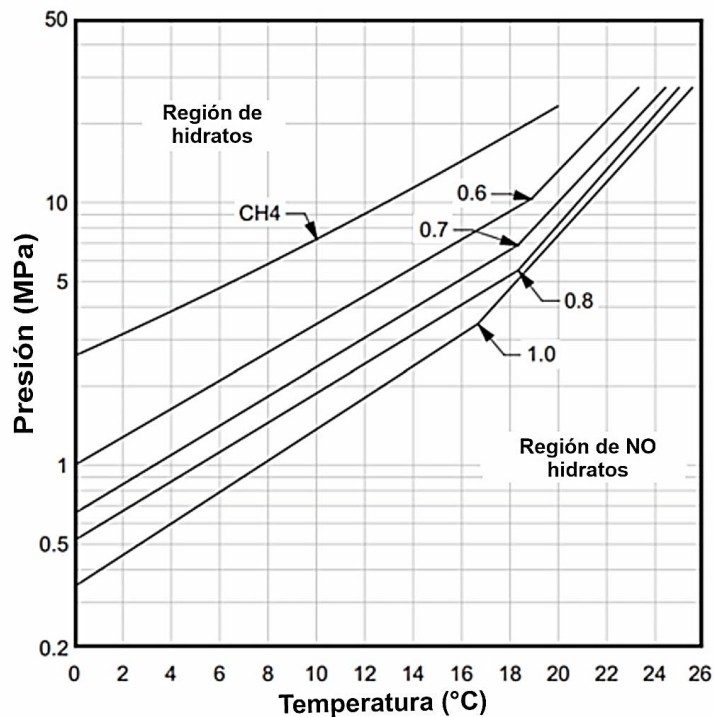
La primera curva en la gráfica corresponde al metano puro, que se atribuye al gas con la presión más alta. Así pues, si se conoce la presión, la temperatura y la gravedad del gas; y se quisiera determinar si el sistema se encuentra en la zona donde se formará un hidrato, se deberá ubicar el punto de presión-temperatura en el diagrama. Ahora bien, si el punto está a la izquierda y por encima de la gravedad del gas calculada, en este caso metano, entonces se puede decir que el sistema se encuentra en la zona de generación o estabilidad de hidratos. De lo contrario, el sistema se encuentra en la zona de no generación de hidratos.

Por otro lado, si se quiere conocer a que presión (variable intensiva a determinar) se formarán los hidratos en un sistema, y si se sabe la temperatura (variable intensiva especificada), es necesario ingresar a la gráfica por el eje de las abscisas. Después, es preciso subir verticalmente hasta llegar la curva de la gravedad del gas calculada.

Luego, se debe seguir horizontalmente hacia la izquierda; y de esta forma, se lee la presión en el eje de las ordenadas. Por último, si se requiere hallar la temperatura de formación, entonces se deberá seguir los pasos mencionados anteriormente, pero en sentido inverso.

Figura 20.

Diagrama de fase para varios componentes presentes en el gas natural.



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

Este método no indica la composición o el tipo de hidrato. Así mismo, el procedimiento se generó a partir de datos experimentales limitados y cálculos realizados con el método del valor K . Además, el gráfico original se creó para gases que únicamente contienen hidrocarburos; por lo que debe utilizarse con cuidado para mezcla de gases con componentes no hidrocarburos. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

3.3.2 Método del valor K

El método del coeficiente de distribución, comúnmente llamado método del valor K o K_{vsi} fue desarrollado por Carson & Katz (1942). Este procedimiento se define como la distribución de componentes entre el hidrato y el gas; es decir, la relación de fracción molar entre la fase de vapor e hidrato (Giavarini & Hester, 2011), por medio de la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{y_i}{s_i} \quad 1$$

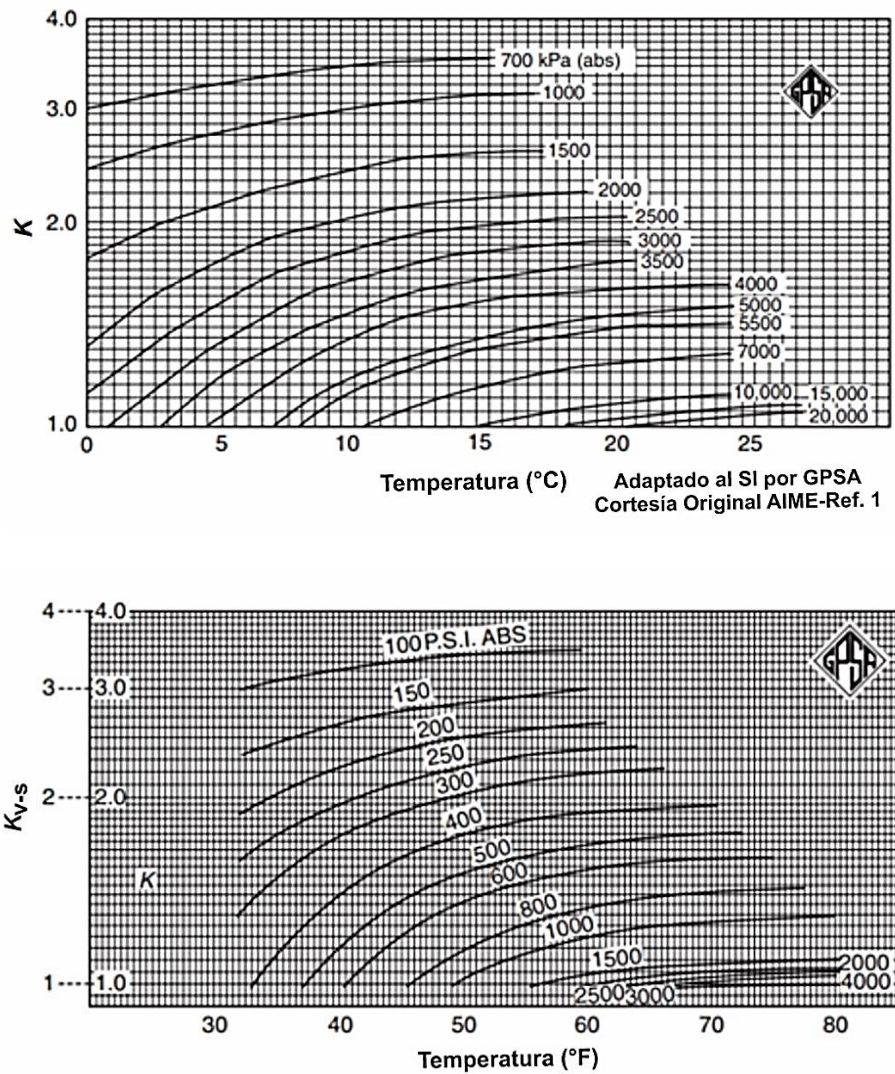
Donde, K_i es el valor K , y_i es la fracción molar del componente de vapor y s_i es la fracción molar del componente de hidrato sólido. Estas fracciones son libres de agua, ya que el método parte de la premisa que en el sistema existe la suficiente agua libre para formar hidrato; por lo cual, el componente de agua no está incluida en los cálculos. (Carroll, 2020)

En términos generales, si el valor $K > 1$, la distribución de componentes se concentra en la fase vapor y no en la fase hidrato; en tal sentido, un componente como el metano tiene valor K_{vsi} mayor que la unidad.

Este método se soporta con el uso de diagramas (Figura 21) y la Ecuación 6. Así pues, se puede determinar la presión o la temperatura de formación de hidratos en condiciones de tres fases (agua líquida, hidratos y vapor de gas).

Figura 21.

Diagrama de valor K de equilibrio vapor-sólido para el metano, (a) en unidades de internacionales; (b) en unidades inglesas.



Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

Sloan., Koh, & Koh (2008) menciona que la condición para la formación inicial de hidratos a partir de gas y agua libre se puede calcular con una expresión matemática análoga al punto de rocío en equilibrio líquido-vapor, mediante la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = 1.0 \quad 2$$

Para que exista la fase de hidrato en el sistema, a cierta presión, temperatura y composición de gas, la suma de cada fracción molar de cada componente de la fase vapor dividido por el valor K_{vsi} de cada componente debe ser igual a la unidad. Así mismo, los autores indican que siempre es necesario tener al menos un valor $K_{vsi} > 1$ y un valor $K_{vsi} < 1$, correspondientes a datos de presión tomados de forma arbitraria. Así pues, si se interpola o se extrapola la presión de manera iterativa con otros valores K_{vsi} leídos en las gráficas para cada componente presente en el gas, el método culminará cuando la ecuación 7 sea igual a 1 en el punto de formación de hidratos. En ese orden de ideas, esta es la forma manual de usar el método del valor K .

Además, Sloan introduce la Ecuación 8 que permite determinar los valores K_{vsi} y fue utilizada para ajustar los valores de las gráficas empleadas en el actual método.

$$\begin{aligned} \ln K_{vsi} = & A + BT + C\Pi + DT^{-1} + E\Pi^{-1} + F\Pi T + GT^2 + H\Pi^2 + I\Pi T^{-1} \\ & + J\ln(\Pi T^{-1}) + K(\Pi^{-2}) + L\Pi^{-1} + MT^2\Pi^{-1} + N\Pi T^{-2} + O\Pi^{-3} \quad 3 \\ & + QT^3 + R\Pi^3 T^{-2} + ST^4 \end{aligned}$$

Donde, K_{psi} es el coeficiente de distribución, Π es presión en psi , y T es temperatura en $^{\circ}F$. La Tabla 8 presenta los coeficientes de correlación de la Ecuación 8.

Tabla 8.

Parámetros de la ecuación del método del valor K.

Componente	A	B	C	D	E	F
Metano	1.63636	0.0	0.0	31.6621	-49.3534	-5.31E-6
Etano	6.41934	0.0	0.0	-290.283	2629.10	0.0
Propano	-7.8499	0.0	0.0	47.056	0.0	-1.17E-6
i-Butano	-2.17137	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n-Butano	-37.211	0.86564	0.0	732.20	0.0	0.0
Nitrógeno	1.78857	0.0	-0.001356	-6.187	0.0	0.0
Dióxido de carb.	9.0242	0.0	0.0	-207.033	0.0	4.66E-5
Ácido sulfhídrico	-4.7071	0.06192	0.0	82.627	0.0	-7.39E-6
Componente	G	H	I	J	K	
Metano	0.0	0.0	0.128525	-0.78338	0.0	
Etano	0.0	-9.0E-8	0.129759	-1.19703	-8.46E4	
Propano	7.145E-4	0.0	0.0	0.12348	1.669E4	
i-Butano	1.251E-3	1.0E-8	0.166097	-2.75945	0.0	
n-Butano	0.0	9.37E-6	-1.07657	0.0	0.0	
Nitrógeno	0.0	2.5E-7	0.0	0.0	0.0	
Dióxido de carbono	-6.992E-3	-2.89E-6	-6.223E-3	0.0	0.0	
Ácido sulfhídrico	0.0	0.0	0.240869	-0.64405	0.0	

Tabla 8. *Continuación*

Componente	L	M	N	O	Q
Metano	0.0	0.0	-5.3569	0.0	-2.3E-7
Etano	-71.0352	0.596404	-4.7437	7.82E4	0.0
Propano	0.0	0.23319	0.0	-4.48E4	5.5E-6
i-Butano	0.0	0.0	0.0	-8.84E2	0.0
n-Butano	-66.221	0.0	0.0	9.17E5	0.0
Nitrógeno	0.0	0.0	0.0	5.87E5	0.0
Dióxido de carbono	0.0	0.27098	0.0	0.0	8.82E-5

Componente	R	S	Coefficiente de relación
Metano	-2.0E-8	0.0	0.999
Etano	0.0	0.0	0.998
Propano	0.0	0.0	0.998
i-Butano	-5.4E-7	-1.0E-8	0.999
n-Butano	4.98E-6	-1.26E-8	0.996
Nitrógeno	1.0E-8	1.1E-7	0.999
Dióxido de carbono	2.55E-6	0.0	0.996
Ácido sulfhídrico	0.0	0.0	0.999

Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

El método del valor K_{vsi} fue el primer método desarrollado para predecir las condiciones termodinámicas de formación de los hidratos de gas, y se utilizó como base para la elaboración del método de la gravedad del gas, por lo que tiene sentido que el método del valor K sea más preciso. Este procedimiento, sin duda, es mucho más complejo que el presentado anteriormente;

sin embargo, en la sección final de este capítulo se utilizará para estimar las condiciones de formación de los hidratos de gas metano siguiendo los parámetros establecidos del presente trabajo de grado.

3.4 Métodos computacionales

Existen algunos programas de computadora dedicados a calcular propiedades de los hidratos, desarrollados con el fin de dar respuesta a situaciones reales en la industria del gas y los hidrocarburos. La mayoría de los programas populares de simulación de procesos propios de esta industria incluyen la capacidad de predecir la formación de hidratos y otros son exclusivos para las investigaciones de hidratos. Sin embargo, casi en su totalidad son comerciales; por lo cual, salen del alcance de esta investigación.

No obstante, existe un software desarrollado con carácter académico por el Colorado School of Mines Center for Hydrate Research en Estados Unidos, denominado CSMHYD. La versión lanzada el 5 de agosto de 1996 venía incluida en las primeras ediciones del libro de Sloan. Este paquete informativo cuenta con 11 componentes formadores de hidratos Tipo I y II (Figura 22). También incluye 19 componentes que forman hidratos Tipo H, como también 7 no formadores de hidratos; en su mayoría hidrocarburos. (Carroll, 2020)

Figura 22.

Captura de pantalla de la biblioteca de formadores y no formadores de hidratos del software académico CSMHYD.

```

sI and sII HYDRATE FORMERS
 1. Methane      2. Ethane      3. Propane
 4. i-Butane    5. n-Butane   14. Hydrogen Sulfide
15. Nitrogen    16. Carbon Dioxide 17. Xenon
18. Ethylene    19. Propylene

sH HYDRATE FORMERS
21. Isopentane(2-Methylbutane) 22. Neohexane(2,2-Dimethylbutane)
23. 2,3-Dimethylbutane        24. 2,2,3-Trimethylbutane
25. 2,2-Dimethylpentane       26. 3,3-Dimethylpentane
27. 2,3-Dimethyl-1-butene     28. 3,3-Dimethyl-1-butene
29. 3,3-Dimethyl-1-butyne    30. Cyclooctane
31. Cycloheptane             32. Methylcyclopentane
33. Ethylcyclopentane        34. Methylcyclohexane
35. cis-1,2-Dimethylcyclohexane 36. 1,1-Dimethylcyclohexane
37. Ethylcyclohexane         38. Cyclooctene
39. Cycloheptene

NON-HYDRATE FORMERS
 6. n-Pentane  7. Hexane  8. Heptane  9. Octane
10. Nonane    11. Decane 12. Toluene

Which Components are present? Please list Hydrate formers first

```

Nota: Adaptado de Carroll, J. (2020). Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. In Gulf Professional Publishing. (Fourth). Elsevier.

Este método computacional será usado como medio para corroborar los cálculos de fase trifásico realizados de manera manual; sin embargo, se tomará como un método más de predicción de las condiciones termodinámicas de formación de hidratos de metano.

3.5 Predicción de las condiciones termodinámicas de formación de los hidratos de gas

La vigilancia tecnológica permitió establecer cinco procedimientos posibles para determinar teóricamente las condiciones termodinámicas de formación de los hidratos. Se aplicará cada uno de los métodos de predicción de equilibrio de fase trifásica vistos en las secciones anteriores, en particular, para los hidratos de metano.

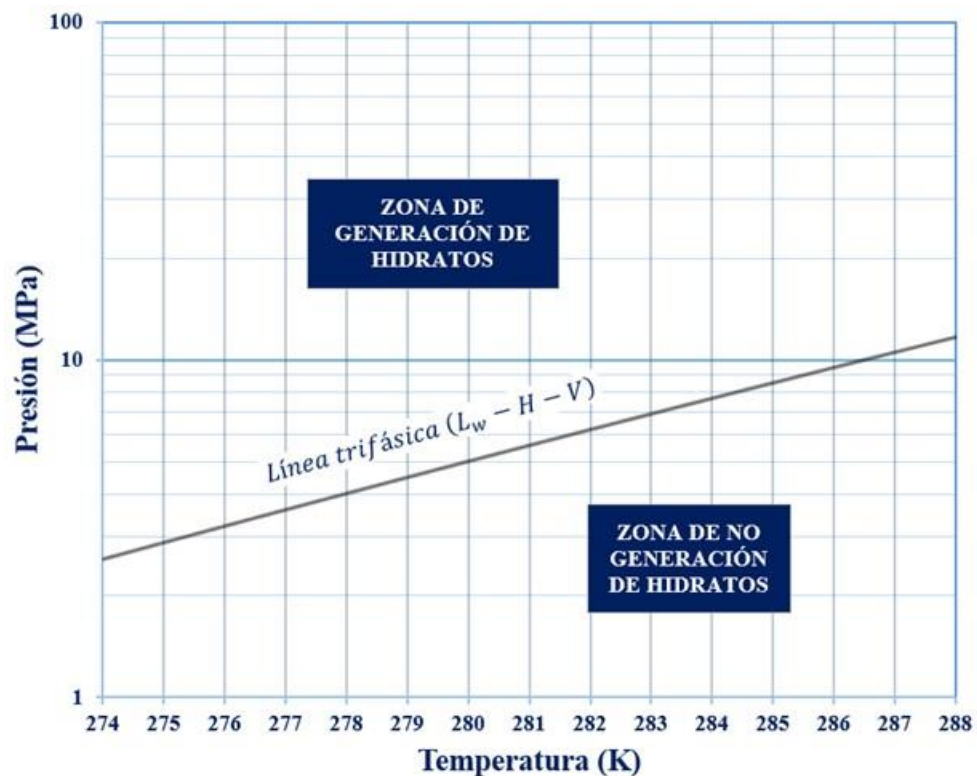
La metodología para completar con éxito el presente objetivo será la siguiente: se especifica la presión como variable intensiva a calcular, estableciendo la temperatura como variable base para obtener una única solución en la formación de hidratos.

Los autores en conjunto con los directores del presente proyecto establecieron que la temperatura inicial a la cual se dará comienzo a la generación experimental de los hidratos de gas metano será de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (288.15 K), hasta alcanzar una temperatura mínima de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (274.15 K) con intervalos de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así mismo, el gas formador que se utilizará en la generación será el gas metano de ultra alta pureza.

3.5.1 Diagrama de equilibrio de fase trifásico según Sloan

Figura 23.

Diagrama de fase trifásico para el metano según Sloan.



La Figura 23 es una curva $\ln P$ vs T generada a partir de la Ecuación 3 y la Tabla 6, particularmente para el metano en el rango de 0 a 25 °C, presentadas por Sloan., Koh, & Koh (2008). La Tabla 9 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados por este método.

Tabla 9.

Condiciones de formación de hidratos de metano según el diagrama de Sloan.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
288.15	11.66	280.65	5.29
287.65	11.08	280.15	5.01
287.15	10.52	279.64	4.74
286.65	9.99	279.15	4.49
286.15	9.48	278.65	4.25
285.65	9.00	278.15	4.02
285.15	8.54	277.65	3.81
284.65	8.10	277.15	3.60
284.15	7.69	276.65	3.41
283.65	7.29	276.15	3.22
283.15	6.91	275.65	3.04
282.65	6.55	275.15	2.88
282.15	6.21	274.65	2.72
281.65	5.89	274.15	2.57
281.15	5.58		

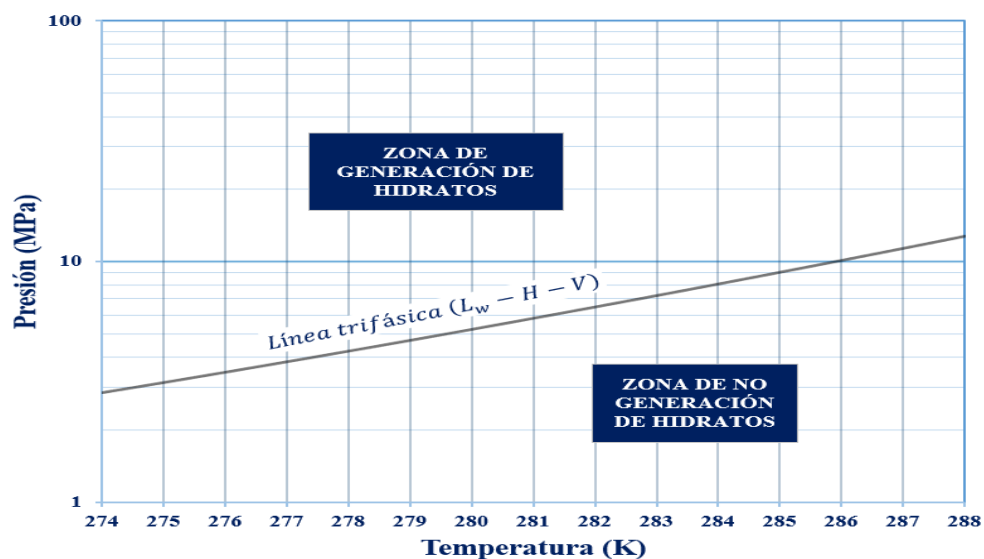
Se puede observar que la predicción de la presión para el rango de temperatura establecido varía desde los 11.66 MPa (1691.1 psi) hasta los 2.57 MPa (372.8 psi). Así mismo, se puede apreciar claramente la zona de generación de hidratos en la parte superior y la zona de no generación de hidratos en la parte inferior, esto es de esperar dado que la formación de los hidratos está favorecida por bajas temperaturas y altas presiones.

3.5.2 Diagrama de equilibrio de fase trifásico según Carroll

La Figura 24 es una curva $\ln P$ vs T generada a partir de la Ecuación 4 y la Tabla 7, presentadas por Carroll (2020). La Tabla 10 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados por este método. Se puede observar que la predicción de la presión para el rango de temperatura establecido varía desde los 12.8 MPa (1855.6 psi) hasta los 2.9 MPa (415.4 psi). También se observa el mismo comportamiento de la Figura 23.

Figura 24.

Diagrama de fase trifásico para el metano según Carroll.



Vale la pena mencionar que para el extremo superior del rango de temperatura ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$ o 288.15 K) existe una diferencia de 1.1 MPa . Esto es considerable y se debe ser tenido en cuenta al momento de correlacionar los datos teóricos con los experimentales. Ahora bien, para el rango inferior de temperatura ($1\text{ }^{\circ}\text{C}$ o 274.15 K) la diferencia es de 0.3 MPa . No es tan amplia como en el rango superior, pero igual debe ser considerada en el análisis de resultados. Por lo cual, se hace imperativo recurrir a otros métodos para disminuir el nivel de incertidumbre en las condiciones de formación.

Tabla 10.

Condiciones de formación de hidratos de gas metano según el diagrama de Carroll.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
288.15	12.79	280.65	5.53
287.65	12.07	280.15	5.25
287.15	11.39	279.64	4.98
286.65	10.75	279.15	4.73
286.15	10.15	278.65	4.49
285.65	9.59	278.15	4.26
285.15	9.06	277.65	4.05
284.65	8.57	277.15	3.85
284.15	8.10	276.65	3.66
283.65	7.66	276.15	3.48
283.15	7.25	275.65	3.31
282.65	6.86	275.15	3.16
282.15	6.50	274.65	3.01
281.65	6.16	274.15	2.86
281.15	5.84		

3.5.3 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método de la gravedad

La Tabla 11 presenta el procedimiento para determinar la gravedad específica del gas. El gas de alimento es metano puro (100 %mol) encontrado en el laboratorio 107 del parque tecnológico Guatiguará.

Tabla 11.

Procedimiento para el método de la gravedad del gas.

Componente	Fracción molar y_i	Peso molecular MW_g	$y_i \cdot MW$
Metano	1.0	16.043	16.043

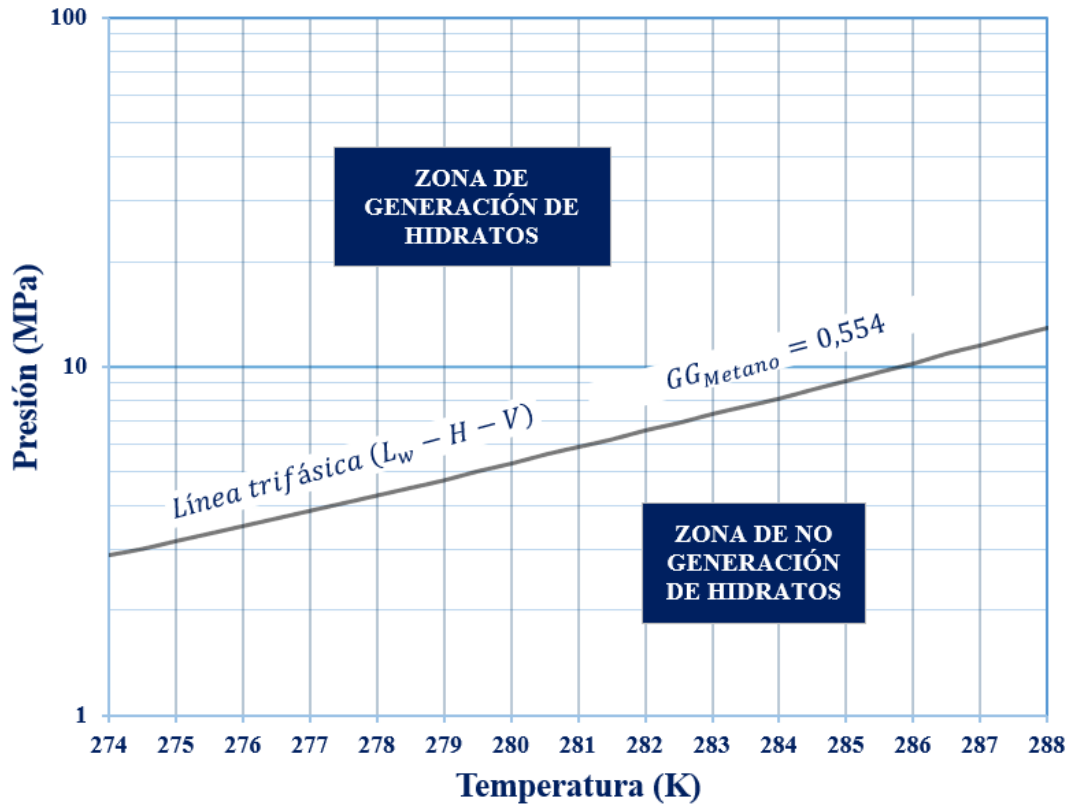
$$Gravedad\ del\ gas = \frac{y_i \cdot MW}{MW\ del\ aire} = \frac{16.043}{28.966} = 0.554 \quad 9$$

La Figura 25 es una curva $\ln P$ vs T generada a partir del método de la gravedad del gas presentado por Carroll (Carroll, 2020). La Tabla 12 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados por este método.

Dado que el metano se usará como gas formador para generar los hidratos, solo se tomaron los datos correspondientes a esta curva. Adicionalmente, se utilizó un software digitalizador de diagramas para determinar con el mayor grado de exactitud posible los valores de presión de acuerdo con el rango de temperatura establecido. No obstante, se alcanza a apreciar que la curva no es recta en su totalidad.

Figura 25.

Diagrama de fase trifásico para el metano según el método de la gravedad del gas.



Se puede observar que la predicción de la presión para el rango superior de temperatura es de 12.90 MPa (1871 psi) y para el rango inferior es de 2.8 MPa (315.3 psi).

Es importante mencionar que los valores establecidos son muy cercanos a los calculados por el método de Carroll. Por lo cual, como primera estimación, se podría decir que estas predicciones de las condiciones termodinámicas de formación son las más prometedoras.

Tabla 12.

Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el método de la gravedad del gas.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
288.15	12.90	280.65	5.60
287.65	12.20	280.15	5.28
287.15	11.50	279.64	5.02
286.65	10.90	279.15	4.73
286.15	10.20	278.65	4.50
285.65	9.65	278.15	4.28
285.15	9.10	277.65	4.07
284.65	8.60	277.15	3.87
284.15	8.10	276.65	3.68
283.65	7.70	276.15	3.50
283.15	7.32	275.65	3.33
282.65	6.90	275.15	3.17
282.15	6.57	274.65	3.01
281.65	6.19	274.15	2.89
281.15	5.89		

3.5.4 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método del valor K

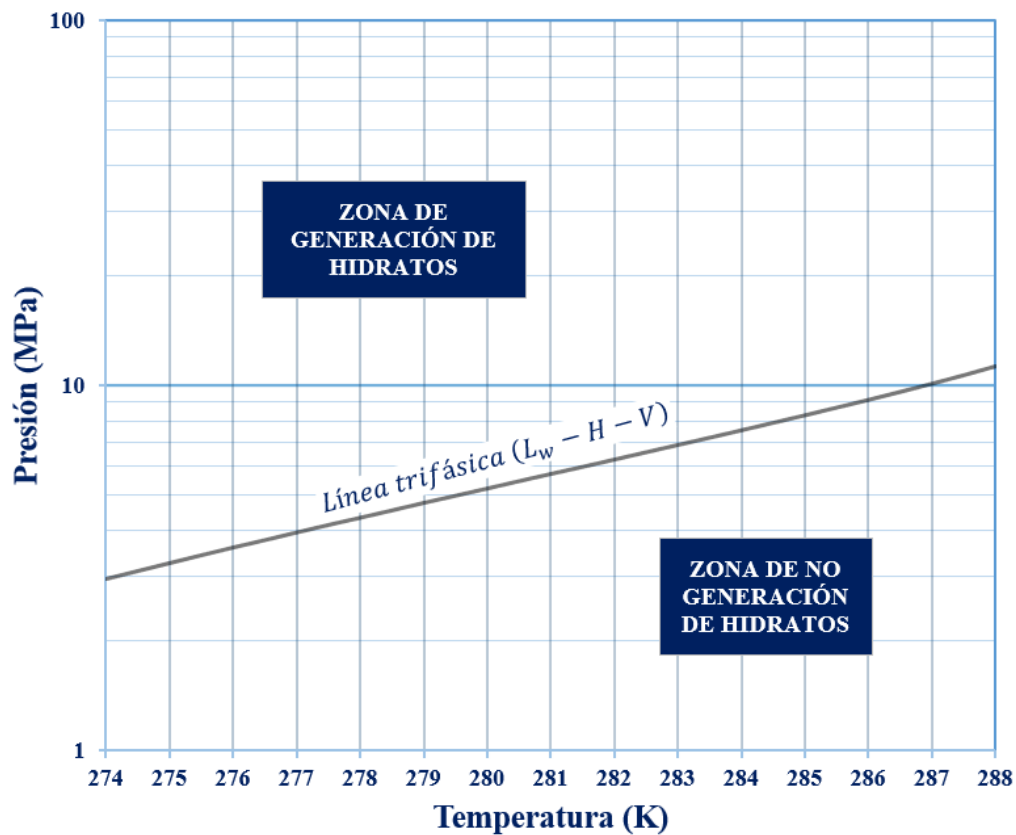
La Figura 26 es una curva $\ln P$ vs T generada a partir del método del valor K presentado por Sloan., Koh, & Koh (2008). La Tabla 13 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados por este método.

Como ya se había mencionado, este método es el más complejo para determinar las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas. Sloan explica que es posible dar solución

a este procedimiento de forma gráfica, apoyándose en el diagrama de valores K . Así mismo, también es factible resolver analíticamente el método por medio de la correlación 7 y la Tabla 7.

Figura 26.

Diagrama de fase trifásico para el metano según el método del valor K .



Para obtener los valores de presión se utilizó este último procedimiento dado a su practicidad. Vale la pena recordar que el método culminará cuando la Ecuación 7 de como resultado un valor de $K_{vsi} = 1.0$ para una presión y temperatura determinadas; es decir, cuando la distribución componentes esté en el punto de formación de hidratos.

Se puede observar que la predicción de la presión para el rango superior de temperatura es de 11.3 MPa (1641 psi) y para el rango inferior es de 2.95 MPa (428 psi).

Tabla 13.

Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el método del coeficiente de distribución o valor K.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
288.15	11.31	280.65	5.47
287.65	10.69	280.15	5.23
287.15	10.14	279.64	4.99
286.65	9.63	279.15	4.77
286.15	9.15	278.65	4.55
285.65	8.71	278.15	4.34
285.15	8.30	277.65	4.15
284.65	7.92	277.15	3.96
284.15	7.55	276.65	3.77
283.65	7.21	276.15	3.60
283.15	6.88	275.65	3.43
282.65	6.57	275.15	3.26
282.15	6.27	274.65	3.10
281.65	5.99	274.15	2.95
281.15	5.73		

Este método proporciona unas condiciones termodinámicas de formación cercanas a los procedimientos anteriormente tratados. No obstante, se evidencia una dispersión significativa en temperaturas más cálidas. En efecto, con estos datos es posible establecer rangos de generación y

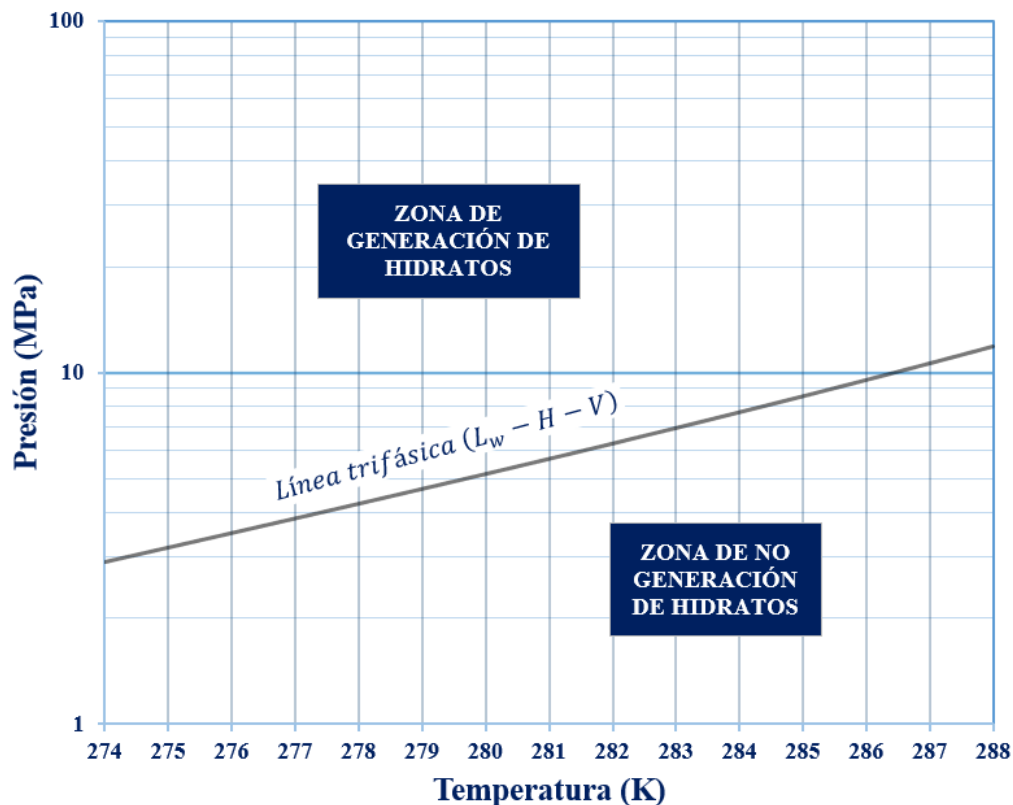
dictar un valor promedio para cada valor de temperatura en la formación de los hidratos de gas metano.

3.5.5 Diagrama de equilibrio de fase trifásico por el método computacional

La Figura 27 es una curva $\ln P$ vs T generada a partir del software CSMHYD presentado por Carroll (2020). La Tabla 14 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados por este método. Se espera que por medio de este programa de computadora se obtengan las mejores predicciones de las condiciones teóricas termodinámicas de formación de hidratos de gas metano.

Figura 27.

Diagrama de fase trifásico para el metano según el método computacional.



Se puede observar que la predicción de la presión para el rango superior de temperatura es de 11.9 MPa (1719 psi) y para el rango inferior es de 2.90 MPa (420 psi). Este programa funciona a partir de una programación establecida apoyada por un archivo en el cual se especifica la corriente de alimentación del gas (Figura 28).

Por lo que el software se programó para que solamente existirá metano en el flujo de gas formador con una fracción molar igual a la unidad. De esta manera es posible usar esta información como base para analizar los datos obtenidos de los métodos anteriores y así disminuir la incertidumbre.

Figura 28.

Captura de pantalla del programa CSMHYD, utilizado para la predicción de las condiciones de formación de hidratos de gas metano.

```
THREE-PHASE (Lw-H-V) EQUILIBRIUM CONDITION
Temperature : 284.150 K
Equilibrium PRESSURE : 7702.326 kPa

Press RETURN to Continue . . .

Equilibrium Hydrate : STRUCTURE I
Composition of Phases at Equilibrium (moles)

```

	FEED	WATER	VAPOR	HYDRATE
Methane	1.0000	0.0017	1.0000	1.0000

```
Press RETURN to Continue . . .
```

Tabla 14.

Condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano usando el programa de computadora CSMHYD.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
288.15	11.85	280.65	5.41
287.65	11.21	280.15	5.15
287.15	10.61	279.64	4.90
286.65	10.04	279.15	4.67
286.15	9.51	278.65	4.45
285.65	9.02	278.15	4.24
285.15	8.55	277.65	4.04
284.65	8.12	277.15	3.85
284.15	7.70	276.65	3.67
283.65	7.32	276.15	3.50
283.15	6.95	275.65	3.34
282.65	6.61	275.15	3.18
282.15	6.28	274.65	3.04
281.65	5.97	274.15	2.90
281.15	5.68		

3.5.6 Comparativa de las condiciones de equilibrio de fase trifásicas

Para finalizar este capítulo, se hace una comparativa entre las condiciones teórica de formación de hidratos de gas calculadas con los métodos mostrados en secciones anteriores. La Figura 29 es una curva $\ln P$ vs T que contiene todas las gráficas determinadas a partir de las condiciones de equilibrio de fase trifásica para los hidratos de gas metano.

La Tabla 15 contiene las condiciones de formación de hidratos de gas calculados, además de los valores de presión promedio para cada temperatura. Así mismo, la Tabla 16 contiene los rangos de presión máximo y mínimos observados; también, la diferencia entre los datos extremos.

Figura 29.

Gráfica comparativa de las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas metano.

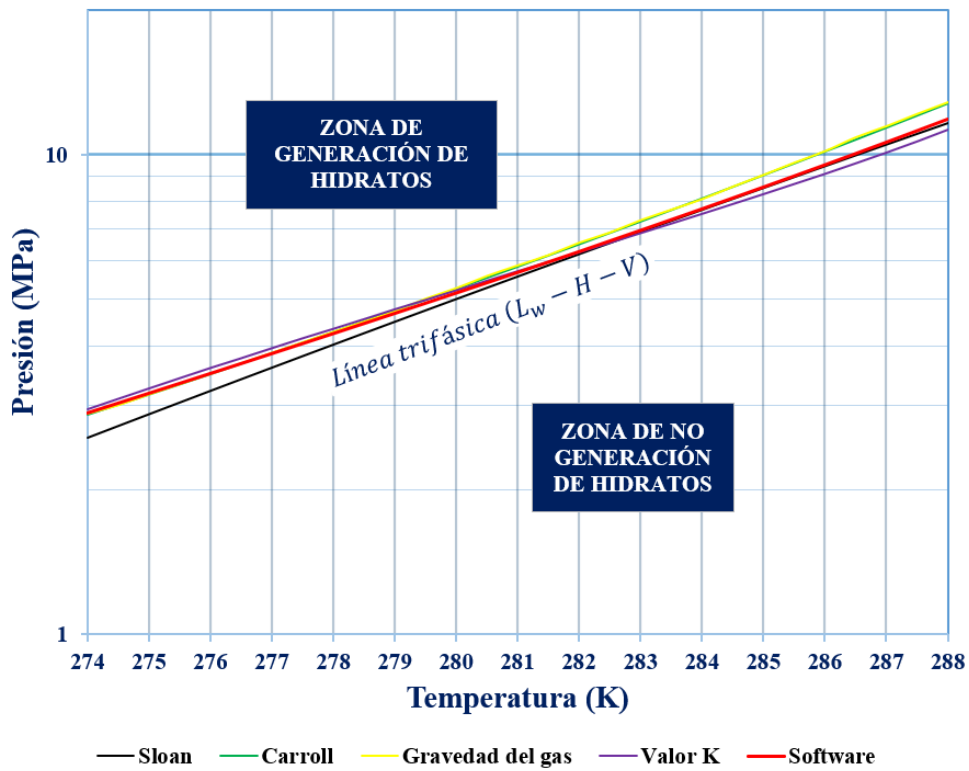


Tabla 15.

Comparativa de las condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano.

T (K)	P_{Stoan} (MPa)	$P_{Carroll}$ (MPa)	$P_{G.G}$ (MPa)	$P_{Valor\ K}$ (MPa)	P_{CSMHyd} (MPa)	$P_{Promedio}$ (MPa)
288.15	11.66	12.79	12.90	11.31	11.85	12,10
287.65	11.08	12.07	12.20	10.69	11.21	11.45
287.15	10.52	11.39	11.50	10.14	10.61	10.83
286.65	9.99	10.75	10.90	9.63	10.04	10.26
286.15	9.48	10.15	10.20	9.15	9.51	9.70
285.65	9.00	9.59	9.65	8.71	9.02	9.19
285.15	8.54	9.06	9.10	8.30	8.55	8.71
284.65	8.10	8.57	8.60	7.92	8.12	8.26
284.15	7.69	8.10	8.10	7.55	7.70	7.83
283.65	7.29	7.66	7.70	7.21	7.32	7.43
283.15	6.91	7.25	7.32	6.88	6.95	7.06
282.65	6.55	6.86	6.90	6.57	6.61	6.70
282.15	6.21	6.50	6.57	6.27	6.28	6.37
281.65	5.89	6.16	6.19	5.99	5.97	6.04
281.15	5.58	5.84	5.89	5.73	5.68	5.74
280.65	5.29	5.53	5.60	5.47	5.41	5.46
280.15	5.01	5.25	5.28	5.23	5.15	5.18
279.64	4.74	4.98	5.02	4.99	4.90	4.93
279.15	4.49	4.73	4.73	4.77	4.67	4.68
278.65	4.25	4.49	4.50	4.55	4.45	4.45
278.15	4.02	4.26	4.28	4.34	4.24	4.23

Tabla 15. *Continuación*

T (K)	P_{Sloan} (MPa)	$P_{Carroll}$ (MPa)	$P_{G.G}$ (MPa)	$P_{Valor K}$ (MPa)	P_{CSMHyd} (MPa)	$P_{Promedio}$ (MPa)
277.65	3.81	4.05	4.07	4.15	4.04	4.02
277.15	3.60	3.85	3.87	3.96	3.85	3.83
276.65	3.41	3.66	3.68	3.77	3.67	3.64
276.15	3.22	3.48	3.50	3.60	3.50	3.46
275.65	3.04	3.31	3.33	3.43	3.34	3.29
275.15	2.88	3.16	3.17	3.26	3.18	3.13
274.65	2.72	3.01	3.01	3.10	3.04	2.97
274.15	2.57	2.86	2.89	2.95	2.90	2.83

Nota: El término $P_{G.G}$ denota la presión determinada usando el método de la gravedad del gas para cada valor del rango de temperatura establecido.

De la Figura 29 se puede observar que en el rango de temperaturas desde los 9 °C (282.15 K) hasta los 7.5 °C (280.65 K), los métodos convergen hasta casi sobreponerse; lo cual es un buen indicador.

Tabla 16.

Comparativa de las condiciones teóricas de formación de hidratos de gas metano.

T (K)	$P_{Promedio}$ (MPa)	$Valor_{Max}$ (MPa)	$Valor_{Min}$ (MPa)	$Diferencia$ (MPa)
288.15	12.10	12.90	11.31	1.59
287.65	11.45	12.20	10.69	1.51
287.15	10.83	11.50	10.14	1.36
286.65	10.26	10.90	9.63	1.27

Tabla 16. *Continuación*

T (K)	$P_{Promedio}$ (MPa)	$Valor_{Max}$ (MPa)	$Valor_{Min}$ (MPa)	$Diferencia$ (MPa)
286.15	9.70	10.20	9.15	1.05
285.65	9.19	9.65	8.71	0.94
285.15	8.71	9.10	8.30	0.80
284.65	8.26	8.60	7.92	0.68
284.15	7.83	8.10	7.55	0.55
283.65	7.43	7.70	7.21	0.49
283.15	7.06	7.32	6.88	0.44
282.65	6.70	6.90	6.55	0.35
282.15	6.37	6.57	6.21	0.36
281.65	6.04	6.19	5.89	0.30
281.15	5.74	5.89	5.58	0.31
280.65	5.46	5.60	5.29	0.31
280.15	5.18	5.28	5.01	0.27
279.64	4.93	5.02	4.74	0.28
279.15	4.68	4.77	4.49	0.28
278.65	4.45	4.55	4.29	0.30
278.15	4.23	4.34	4.02	0.32
277.65	4.02	4.15	3.81	0.35
277.15	3.83	3.96	3.60	0.36
276.65	3.64	3.77	3.41	0.37
276.15	3.46	3.60	3.22	0.38
275.65	3.29	3.43	3.04	0.38
275.15	3.13	3.26	2.88	0.38
274.65	2.97	3.10	2.72	0.38
274.15	2.83	2.95	2.57	0.38

Nos obstante en los extremos de las curvas se nota una clara diferencia entre algunos métodos predictivos. Para el rango de temperaturas más cálidas, se observa que los procedimientos de Carroll y la gravedad del gas las presiones son próximas. Igual sucede entre los métodos de Sloan y CSYHYD. El método de valor K es el que fija las presiones más bajas.

Por otra parte, para el rango de temperaturas más frías, todos los procedimientos se aproximan a excepción del diagrama de Sloan. Todo lo mencionado se corrobora en la Tabla 6. De igual manera, se presenta el rango de presiones para determinada temperatura.

Vale la pena mencionar que el programa de computadora CSMHYD es el método que logra la mejor semejanza a los valores promedio. Por lo anterior, se reafirma la idea de utilizar la información obtenida por el software como referente principal en la estimación de la disparidad entre de las condiciones de formación teóricas y experimentales de generación de hidratos de gas metano.

4. Metodología para la generación experimental

Los métodos tradicionales para estudiar experimentalmente los hidratos de gas a lo largo de la historia han implicado mediciones de las fases de fluidos bajo condiciones controladas. Las herramientas para la investigación de hidratos pueden dividirse en tres escalas físicas: molecular, mesoscópica, y macroscópica. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

A nivel molecular (escala de nanómetros) se han usado herramientas como la resonancia magnética nuclear (RMN), la difracción de neutrones y por micro rayos X, la espectroscopía de

Raman; y varios métodos más para determinar las estructuras de los hidratos y propiedades moleculares de forma directa.

A nivel mesoscópico (escala de micrones) se han implementado herramientas tales como la tomografía axial computarizada de rayos X, la dispersión láser, y la microscopía electrónica, con el fin de estudiar la distribución de las fases de hidratos y la morfología de estos. A nivel macroscópico (escala de centímetros) se pone en práctica el típico aparato experimental estático o algunas herramientas cinéticas para medir, por ejemplo, los equilibrios de fase trifásicos.

Para la presente tesis, se implementarán dos herramientas para el estudio experimental de los hidratos de gas metano. La celda de generación estática enfriada, con el objeto de determinar las propiedades termodinámicas de formación (nivel macroscópico); y el tomógrafo computarizado de rayos X para establecer los valores de escala de grises CT (nivel mesoscópico), con la finalidad de corroborar la generación de las estructuras cristalinas.

4.1 Métodos experimentales para el estudio de la formación de hidratos

La literatura en estudios experimentales de hidratos de gas expone que existen varias metodologías para formar estas estructuras, algunos tan simples como un recipiente de vidrio, un gas formador, un poco de agua y una noche fría de invierno; otras tan complejas que requieren instrumentos muy precisos con precios de miles de dólares y grupos de trabajo altamente cualificados, teniendo en común estos métodos, el generar hidratos de gas.

En ese sentido, es posible mencionar que existen dos subdivisiones en los métodos experimentales organizados por el tipo de medición y por la mecánica de las partículas.

El primer conjunto son los métodos directos e indirectos. La metodología directa se refiere a la capacidad de identificar de manera visual la formación de los hidratos valiéndose de ventanas de observación o videocámaras instaladas dentro de los aparatos.

Como contraparte, la metodología indirecta indica la medición por medios no visuales, tales como la caída de presión en sistema, atribuido al atrapamiento de las moléculas de gas dentro de las jaulas de agua, ergo, la reducción fuerza en la superficie sobre la cual actúa el hidrocarburo. O el aumento de la temperatura del sistema, dado que la generación de los hidratos es una formación exotérmica. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

El segundo conjunto corresponde a los métodos estáticos y dinámicos. Esta clasificación fue introducida por Richon (1996) para establecer la información de equilibrio de fase para altas presiones. La metodología estática se refiere a la formación de las estructuras cristalinas en un sistema cerrado donde se determinan las condiciones de equilibrio sin movimiento entre fases. Este es el procedimiento clásico de generación a lo largo de la historia. Por otra parte, la metodología dinámica que involucra el desplazamiento de las fases, típico en sistemas industriales como tuberías de transporte de hidrocarburos.

Los métodos experimentales que se implementarán en esta investigación serán la medición indirecta en conjunto con la formación estática. Con la finalidad de no extender este capítulo, solo se dará una breve revisión de estas metodologías.

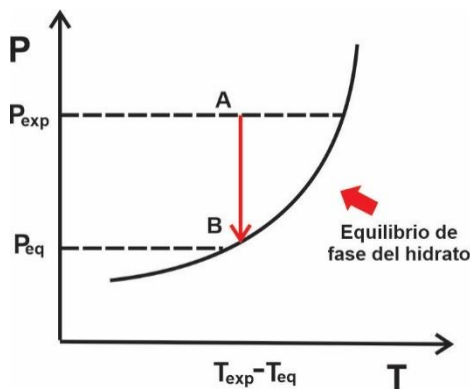
4.1.1 Método Isotérmico

Como su nombre lo indica, este procedimiento se basa en establecer el sistema a temperatura constante y una presión más alta (Figura 30) que la condición de formación teórica del hidrato de gas a esa temperatura (Karamoddin & Varaminian, 2014). Este método debe poseer

un mecanismo refrigerante capaz de regular apropiadamente el sistema, ya que a medida que generan las estructuras cristalinas, la temperatura se incrementa en la interface gas-líquido. Este fenómeno ocurre debido a que las moléculas deben disipar energía traslacional por convección o conducción a medida que pasan a un estado sólido (Sloan., Koh, & Koh, 2008). Después de haber estabilizado el sistema, la presión empieza a disminuir acercándose a los valores límite de fase trifásica a causa de la captura de las moléculas del gas formador.

Figura 30.

Proceso isotérmico de formación de hidratos.



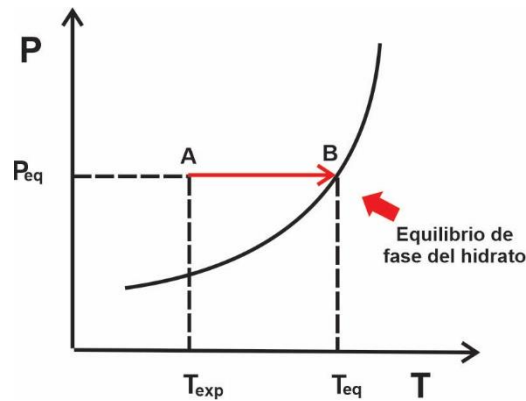
Nota: Adaptado de Karamoddin, M., & Varaminian, F. (2014). Study on the growth process of HCFC141b hydrate in isobaric system by a macroscopic kinetic model. *International Journal of Refrigeration*, 44, 66–72.

4.1.2 Método Isobárico

Similar a la metodología anterior, esta técnica se basa en establecer el sistema a una presión invariable, mediante la alimentación externa constante del gas formador (Figura 31). Este arreglo debe poseer un mecanismo capaz de suministrar regularmente los volúmenes de hidrocarburo necesario al sistema, ya que la tasa de generación de los hidratos es la misma tasa de gas inyectado al proceso. En la formación, la temperatura disminuye gradualmente hasta que se observa un consumo significativo de moléculas invitadas.

Figura 31.

Proceso isobárico de formación de hidratos.



Nota: Adaptado de Karamoddin, M., & Varaminian, F. (2014). Study on the growth process of HCFC141b hydrate in isobaric system by a macroscopic kinetic model. *International Journal of Refrigeration*, 44, 66–72.

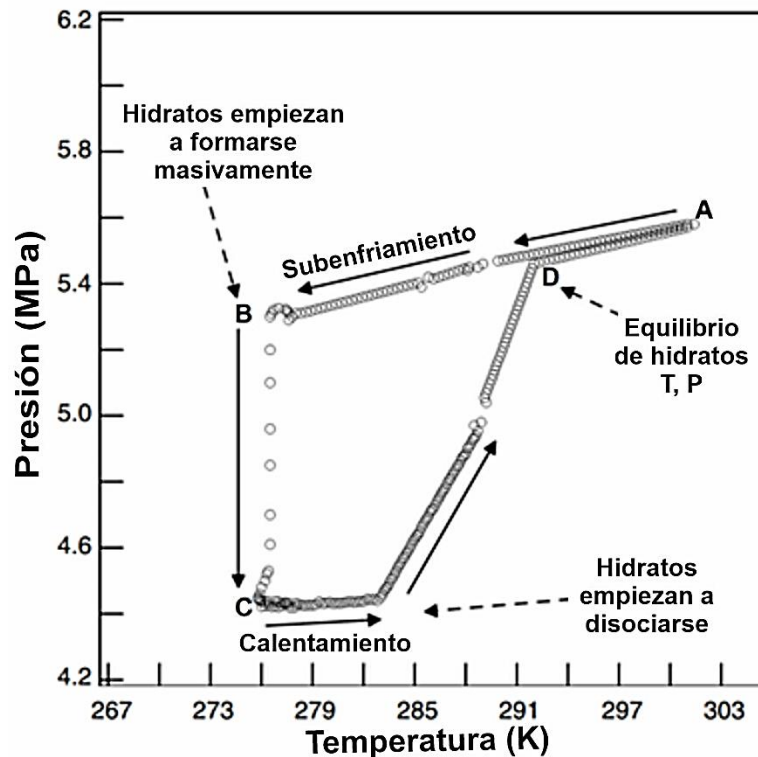
4.1.3 Método Isocórico

Este procedimiento se basa en establecer las fases vapor (gas formador) y líquido (agua) constantes durante toda la prueba. La temperatura del equipo de enfriamiento se va disminuyendo, acercándose a la región de vapor-líquido. La presión va disminuyendo ligeramente debido a la reducción de la temperatura en condiciones isocóricas; además, este fenómeno indica el inicio de la generación de los primeros cristales de hidrato (Sloan., Koh, & Koh, 2008). En este proyecto de grado se va a poner en práctica esta técnica para la formar los hidratos de gas metano.

El método isocórico es la metodología clásica de formación de hidratos de gas, no obstante, es necesario conocer algunos fenómenos documentados por gran parte de los investigadores cuando se generan las estructuras cristalinas implementando este procedimiento.

Figura 32.

Comportamiento típico de presión-temperatura para un sistema isocórico.



Nota: Adaptado de Sloan., E. D., Koh, C. A., & Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases. In Clathrate Hydrates of Natural Gases.

Para profundizar en este método observe la Figura 32, esta ilustración es una gráfica de presión-temperatura perteneciente a una prueba experimental de formación y disociación de hidratos de metano. Este experimento se realiza en una celda-cilindro estática con un sistema agitador de fases que contiene cantidades fijas de agua y gas formador, inicialmente presurizada a unos valores de alta presión y temperatura (Punto A).

Así pues, cuando se empieza a reducir gradualmente la temperatura, la presión disminuye en principio por la contracción del gas, así mismo por el aumento de la solubilidad del hidrocarburo debido al enfriamiento isocórico. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

Inminentemente, el proceso deberá entrar en la zona de generación de hidratos marcada por el punto de equilibrio de fase (Punto D), donde se atraviesa la línea de fase trifásica. Es de esperar entonces que todo el volumen dentro de la celda se convierta en hidratos. Sin embargo, la literatura explica que esto no sucede. Por el contrario, este punto indica el inicio de la generación de los primeros cristales de hidrato coexistiendo con las fases líquida y vapor.

El acontecimiento anterior es debido a la meta-estabilidad del sistema que impide la generación de las estructuras cristalinas inmediatamente en el punto de equilibrio termodinámico (Punto D). Por su parte, la presión sigue disminuyendo con la temperatura durante varias horas sin que se produzca una formación considerable de hidrato de gas. (Sloan., Koh, & Koh, 2008) denomina a esta fase el periodo de inducción (Punto A hasta el Punto B).

Cuando el sistema llega al Punto B, la presión cae súbitamente hasta el Punto C en un lapso corto casi a temperatura constante. En este periodo se da el crecimiento masivo de hidratos y con esto termina la formación de estas estructuras. Seguidamente, el proceso de disociación da inicio con el aumento gradual de la temperatura, en consecuencia, la presión del sistema sube levemente para luego elevarse rápidamente siguiendo la línea de disociación (entre los Puntos C y D).

El proceso de disociación finaliza cuando el sistema llega nuevamente al Punto D, concluyendo así el circuito de formación-disociación de los sólidos cristalinos; también llamado bucle de histéresis. La condición termodinámica de equilibrio de fase es la misma de disociación (Giavarini & Hester, 2011).

Sloan., Koh, & Koh (2008) menciona que la diferencia de temperatura entre el punto D y el punto B se denomina subenfriamiento ΔT_{sub} (subcooling, en inglés) donde:

$$\Delta T_{sub} = T_{equilibrio}(D) - T(B)$$

El fenómeno de meta-estabilidad es causado porque inicialmente las fases líquida y vapor se encuentran en un estado de desorden molecular. La termodinámica enseña que la entropía favorece el desorden sobre el orden, ergo, la formación se ve obstruida hasta que las moléculas se reorganicen en los bien ordenados cristales de hidratos y esto requiere un largo tiempo de meta-estabilidad, conocido como el periodo de inducción.

Se hizo énfasis en este método dado que se espera obtener un comportamiento similar en la generación experimental de hidratos de gas propuesto en este estudio. Así pues, servirá como base teórica en el desarrollo del protocolo de laboratorio y el posterior análisis de resultados, con el fin de comprender y correlacionar los datos obtenidos.

4.2 Protocolo experimental propuesto para la generación de hidratos de gas

En el marco del presente proyecto de grado, los autores presentan el proceso estándar de operaciones o protocolo de laboratorio utilizado en el desarrollo del componente práctico de este estudio. El propósito de este protocolo de laboratorio es formar hidratos de gas metano, implementando el método de generación isocórico en una celda de confinamiento estática en conjunto con un sistema de enfriamiento líquido. Reduciendo la temperatura del sistema gradualmente, midiendo la respuesta de la presión y observando todo el proceso por medio de escaneos CT del tomógrafo axial computarizado de rayos X.

Este compendio de instrucciones está motivado por la necesidad de guiar a futuros investigadores en el proceso de realización de un experimento de generación de hidratos de gas metano. Así mismo, este documento lista una serie de directrices necesarias para llevar a cabo estudios experimentales en hidratos tipo clatrato de gas metano bajo condiciones controladas de laboratorio.

Ha de mencionarse que este protocolo fue adaptado de acuerdo con las necesidades y circunstancias de esta investigación, por lo cual, no debe ser tomado como una heurística general, si no como un punto de partida para el estudiante o profesional de la disciplina que lo requiera. El presente protocolo de laboratorio pretende ser general, sencillo, y lo más claro posible sin entrar en lo específico; como rangos de temperatura, presión o tipo de herramientas particulares. En ese sentido, se nombrará los implementos y como fueron utilizados a manera de ejemplo de aplicación.

4.2.1 Objetivos del protocolo de laboratorio

El objetivo general de este protocolo de laboratorio es formar experimentalmente hidratos de gas metano. Para lograr lo anterior, se establecen tres objetivos específicos: el primero es disponer de todos los implementos, soluciones y reactivos necesarios; el segundo es realizar el montaje de todo el sistema de generación; y por último obtener las mediciones de presión, temperatura y las imágenes del proceso por medio de escaneos CT.

Materiales

De cara a facilitar el proceso de adquisición, se mencionan los equipos, implementos, soluciones y reactivos que serán necesarios para llevar a cabo el experimento:

Equipos

- Celda de confinamiento de titanio.
- Chiller intercambiador de calor.
- Termocupla y camisa termoaislante.
- Transductor de presión.

- Líneas y regulador de gas.
- Tomógrafo axial computarizado de rayos X.
- Computador.
- Probetas de 500 *ml* y 50 *ml*.
- Báscula digital.

Los equipos que se usaron se encontraron en su totalidad en laboratorios del parque tecnológico de Guatiguará.

Reactivos

4. Agua destilada

- Yoduro de Potasio (*KI*)
- Gas metano (CH_4)

La cantidad de reactivo que se debe usar dependerá de las condiciones propias de cada investigación. Los reactivos que se utilizaron se encontraron en su totalidad en laboratorios del parque tecnológico de Guatiguará.

4.2.2 Preparación de la solución dopante

Dado que el coeficiente de atenuación CT del agua es cero, sería más complejo diferenciar esta fase L_W de las otras (V , para el gas formador y H , para el hidrato) presentes en los escaneos. Por lo cual, se hace necesario dopar el agua con un componente salino para lograr captar esta fase y observar cómo varía en función de la formación de los hidratos. Es importante asegurar que el

agua esté en lo posible libre de cualquier tipo de impureza, dado que pequeños contaminantes pueden causar grandes cambios en las condiciones termodinámica de formación.

Para preparar la solución, se debe seguir el procedimiento estándar para el cálculo de concentraciones de soluciones químicas.

1. Elegir el soluto para la solución (de ser necesario).
2. Determinar el volumen del solvente necesario para preparar la solución de acuerdo con la concentración ideal.
3. Determinar el peso del soluto necesario para preparar la solución de acuerdo con la concentración ideal.
4. Disolver el soluto en el solvente.

Para el cálculo la concentración, y en consecuencia el peso del soluto necesario, se usará la unidad de medida partes por millón (*ppm*). La ecuación 11 permite determinar la concentración en *ppm* que poseerá la solución:

$$ppm = \frac{\text{Masa del componente (g)}}{\text{Masa total de disolución (g)}} \cdot 10^6 \quad 5$$

El reactivo elegido para realizar la solución dopante es el yoduro de potasio (*KI*), dado que esta sal permite diferenciar la densidad del agua respecto a otros fluidos presentes en la celda de confinamiento, aumentando la atenuación al observarla en el tomógrafo. Vale la pena mencionar que el dopante no causa alteraciones en el número atómico del agua por lo que se espera que no ocurra ninguna reacción.

4.2.3 Procedimiento

1. Ubicar la celda de confinamiento en el sitio de la generación.
2. Agregar el volumen de solución agua/dopante.
3. Cerrar la celda de confinamiento asegurando que no haya fugas de líquido.
4. Extraer el aire de la celda de confinamiento.
5. Ubicar la celda dentro el sistema de refrigeración líquido.
6. Conectar el transductor de presión al computador central y a la celda de confinamiento.
7. Unir las líneas y la termocupla a la celda de confinamiento.
8. Aislar térmicamente el montaje experimental.
9. Fijar la temperatura de inicio de la prueba experimental en el sistema de enfriamiento líquido.
10. Acoplar el depósito de metano al regulador de gas.
11. Conectar el regulador de gas a las líneas.
12. Inyectar el gas metano a la celda de confinamiento a la presión de inicio de la prueba experimental.
13. Cerrar la celda de confinamiento.
14. Descender la temperatura en sistema de refrigeración líquida de acuerdo con el intervalo establecido.
15. Realizar escaneos CT de celda de confinamiento de acuerdo con las temperaturas preestablecidas.

4.2.4 Precauciones

Para la generación de hidratos de gas metano es necesario introducir el hidrocarburo a presiones de inyección relativamente altas que podrían ocasionar accidentes si no se manejan con las condiciones de seguridad adecuadas. Por lo que se recomienda usar dispositivos de seguridad que permitan disminuir el riesgo asociado a la generación. Así mismo, se aconseja usar elementos de protección personal (EPP) como tapabocas por si se llegase a presentar fugas de gases, guantes para la manipulación de elementos, gafas industriales para la protección de los ojos, bata antifluido en caso de derrames y demás implementos que el investigador considere necesario.

Para finalizar y no menos importante, el uso de herramientas como el tomógrafo axial computarizado trae consigo riesgos debido a la exposición a la radiación ionizante por lo que se sugiere contar con la preparación adecuada, charlas de seguridad, condiciones y espacios propicios.

4.3 Aplicación del protocolo de laboratorio

Atendiendo al procedimiento mencionado anteriormente, se describirá de manera resumida como fue ejecutado el protocolo de laboratorio en este estudio experimental. Así pues, vale la pena recordar que la razón de ser de este párrafo es servir como ejemplo de aplicación para futuras investigaciones, aclarar posibles dudas surgidas, o con fines informativos.

Para el presente proyecto, la solución se preparó al 1% o 10.000 *ppm* de concentración usando el siguiente procedimiento:

1. Llenar la probeta con 250 *ml* de agua destilada.
2. Agregar 5 *g* de Yoduro de potasio (*KI*).

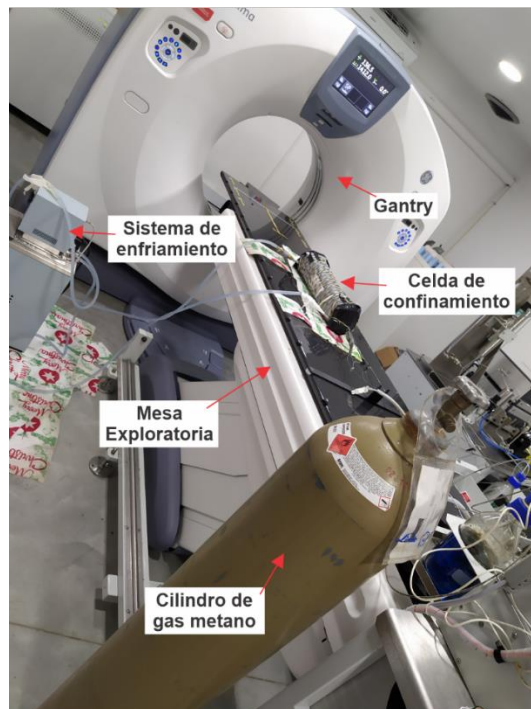
3. Agregar los 250 *ml* de agua destiladas restantes en la probeta de 500 *ml*.
4. Esperan 10 minutos sin agitar la solución para que se estabilice esta salmuera.

Es importante mencionar que esta fue la concentración usada para el presente proyecto y fue establecida porque se consideró suficiente para lograr los resultados deseados. Así pues, para otros estudios se deberá determinar la concentración necesaria para obtener el grado de atenuación idóneo.

Seguidamente se determinó que el lugar donde se hará la formación de los hidratos será en el mismo lugar del tomógrafo, es decir, la mesa de exploración del tomógrafo axial computarizado (Figura 33).

Figura 33.

Montaje experimental realizado para el presente proyecto investigativo.



Posteriormente, se agregó los 500 ml de solución agua/dopante a la celda de confinamiento previamente purgada para evitar contaminantes o elementos indeseados. Después, se procedió a extraer el aire de la celda (Figura 34), ya que los componentes de esta disolución de gases como el oxígeno y nitrógeno cambiarían las condiciones teóricas de formación de hidrato. En consecuencia, no se tendría hidrato de gas metano, si no hidrato de la mezcla de metano/aire.

Figura 34.

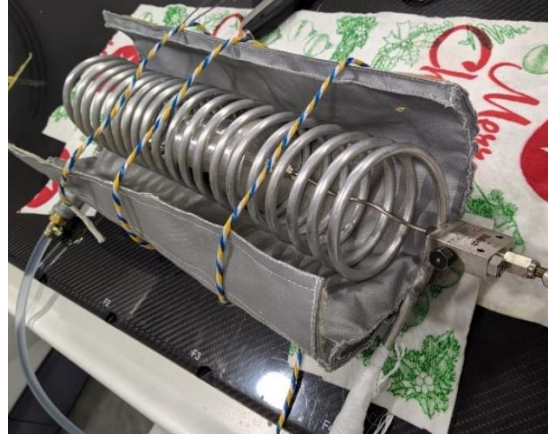
Extracción del aire de la celda de confinamiento.



Acto seguido, se ubicó la celda de confinamiento dentro del serpentín del sistema de enfriamiento líquido (Chiller), de tal manera que la base de la celda estuviera en dirección del Gantry del tomógrafo. Seguidamente, se conectaron el transductor de presión, las líneas de conducción del gas y la termocupla (Figura 35).

Figura 35.

Ubicación de la celda de confinamiento dentro del sistema de refrigeración líquida.



Después se procedió a aislar la celda de confinamiento con una camisa térmica a razón de evitar que entre energía al sistema procedente del ambiente. Vale la pena mencionar que se hicieron pruebas de aislamiento para determinar la efectividad de la camisa, y como resultado, se vio la necesidad de recubrir el tope y la base del sistema con cinta térmica para alcanzar el diferencial de temperatura deseado entre el panel de control del sistema de enfriamiento y la termocupla instalada a la celda de confinamiento (Figura 36). La diferencia de temperaturas no debía superar los dos grados centígrados.

De esta forma el montaje experimental estaba listo para acoplarlo al depósito de gas metano. Sin embargo, antes de esto se dio inicio al proceso de enfriamiento de la celda de confinamiento hasta llegar a la temperatura inicial de la prueba experimental preestablecida a 15 °C. Al mismo tiempo, se conectó el regulador de gas al cilindro de metano y después a las líneas de presión que conducen a la celda de confinamiento.

Figura 36.

Montaje del sistema experimental antes de la inyección del gas metano.



De esta manera, se procedió a inyectar el gas formador a la celda de confinamiento (Figura 37), verificando que las fases dentro del sistema estuvieran a la temperatura inicial prevista. Así pues, la presión de inicio establecida fue de 5.52 MPa (800 psi). Se determinó este valor ya que la celda de confinamiento tiene una presión de operación máxima de 6.9 MPa (1000 psi).

Figura 37.

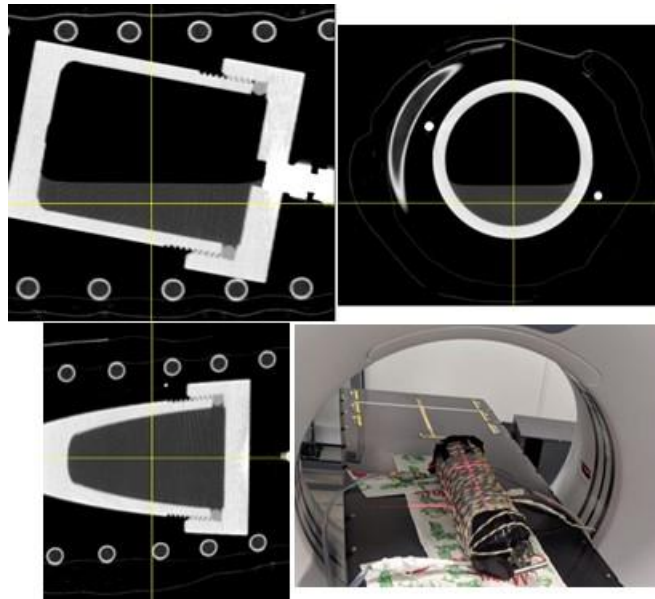
Presión de inyección de gas metano a la celda de confinamiento.



Posteriormente, se cerró el montaje experimental y se desacopló el depósito de metano a la celda de confinamiento. Por lo tanto, el sistema contaba con las condiciones de temperatura, presión y volúmenes de fase deseadas para iniciar la generación de hidratos de gas de metano.

Figura 38.

Resultados del primer escaneo CT del sistema experimental.



Nota: (Izquierda superior) Vista lateral del escaneo CT; (Izquierda inferior) Vista superior del escaneo CT; (Derecha superior) vista frontal del escaneo CT; (Derecha inferior) Sistema experimental después del escaneo CT.

Para dar comienzo a la formación experimental, se realizó el primer escaneo CT al montaje (Figura 38). Por lo que se obtuvieron las primeras imágenes que posteriormente se usarán para el análisis de resultados. Acto seguido, se procedió a disminuir la temperatura del sistema $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ cada hora a partir del inicio de la primera exploración CT y observar la respuesta de la presión. Cabe mencionar que primeramente se pretendía realizar escaneos en cada intervalo de disminución, no obstante, por motivos externos a la prueba no fue posible. Por lo cual, los siguientes escáneres fueron tomados de acuerdo con la disponibilidad del tomógrafo.

Los datos experimentales de la prueba se discutirán en la sección de análisis de resultados, donde se presentarán los diagramas termodinámicos, imágenes CT, los gráficos comparativos entre las condiciones de formación teóricas y experimentales; además, se intentará explicar algunos fenómenos exhibidos en las pruebas. En toda la realización del experimento, se siguieron todos los protocolos de seguridad previstos por el personal encargado del laboratorio, se usaron todos los elementos de protección personal necesarios y no se presentó ningún accidente o acontecimiento imprevisto.

Es imperativo realizar una aclaración correspondiente a la metodología de generación isocórica de hidratos de gas implementada en este trabajo. (Sloan., Koh, & Koh, 2008) asevera que la agitación vigorosa es necesaria para la transformación completa del agua y gas en hidratos.

Tal agitación es imprescindible por tres razones. Inicialmente proporciona una renovación de la superficie de hidratos generada en la interface agua-gas. Es decir, rompe la capa de hidrato formada en la superficie de la fase líquida dentro de la celda de confinamiento. Esto es importante porque da cabida a la segunda razón, si la capa de hidrato es lo suficientemente gruesa, el agua se ocluye.

En otras palabras, la fase acuosa se aísla de la fase vapor impidiendo el contacto entre las fases. Si no existen las partículas de gas al momento de empezar a formarse las jaulas en la solución acuosa, estas no podrán ser atrapadas y no se dará la creación de los cristales necesarios para desencadenar la etapa de crecimiento masivo de hidratos.

Y por último y no menos importante, la agitación disminuye en gran medida la metaestabilidad propia en la generación de estas estructuras. Algunos investigadores mencionan que este periodo puede llegar a extenderse hasta por 15 días sin que se logre la completa transformación de las fases en hidratos de gas.

Por lo anterior, gran parte de las investigaciones experimentales en hidratos de gas usan celdas con herramientas de agitación incorporadas dentro de las mismas, para así disminuir los tiempos entre experimentos de generación y lograr el crecimiento masivo de las estructuras cristalinas. Sin embargo, para este estudio experimental no fue posible contar con un método de agitación vigorosa.

En etapas tempranas de este proyecto, se contempló la idea de diseñar un aparato que permitiera generar hidratos y agitar las fases, en un arreglo diferente y más complejo que el presentado en el actual protocolo de laboratorio. Pero debido a la pandemia por la COVID-19 y todas las implicaciones que se presentaron posteriormente, se tuvo que rediseñar toda la metodología de generación; ya que no se contaba con los recursos financieros previstos, los espacios necesarios contaban con serias restricciones de bioseguridad y el tiempo disponible de los laboratorios fue limitado.

En consecuencia, se plantearon soluciones para llevar a cabo la investigación experimental con la mayor fidelidad posible a la metodología inicial. Así pues, se diseñó un esquema experimental con los implementos encontrados en el laboratorio donde se iba hacer la generación, la cantidad de experimentos se redujo a una sola prueba y se escogió como único gas formador el gas metano. De esta forma, se dio cumplimiento a las directrices establecidas por la universidad y se logró completar el presente proyecto de grado.

En ese orden de ideas, el sistema de agitación fue suprimido. No obstante, se optó por redireccionar el estudio. Ya no se buscaba generar una masa grande de hidratos de gas, sino más bien una película de estas estructuras cristalinas en la interface de las fases líquido-vapor. De esta manera se alcanza el objetivo de formar estos compuestos de inclusión, pero su análisis se centrará en estudiar la capa de hidratos creada.

En tal sentido, el siguiente capítulo de esta investigación tiene el objetivo de dar cumplimiento al último objetivo específico planteado y concluir este trabajo.

5. Análisis de los resultados experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales de la generación de hidratos de gas metano y determinación de las condiciones de equilibrio trifásicas formación.

La primera parte se centrará en el análisis de las pruebas, mostrando la información obtenida de cada uno de los experimentos realizados. Se tratará de dar explicación a los fenómenos encontrados con el apoyo de la literatura relacionada, así como las comparaciones entre las condiciones de equilibrio experimentales y las teóricas halladas en la revisión tecnológica.

La segunda sección trata acerca de la verificación por tomografía axial computarizada (TAC) de rayos X de la formación de hidratos de gas metano por medio de los escaneos CT, realizados para ciertos valores de temperatura y presión. Se expondrá algunas de las exploraciones obtenidas, así como el procesamiento digital mediante el software ImageJ. Esta herramienta permitió determinar los valores en escala de grises que serán necesarios para establecer si efectivamente se produjo el cambio de fase a hidrato dentro de la celda de confinamiento.

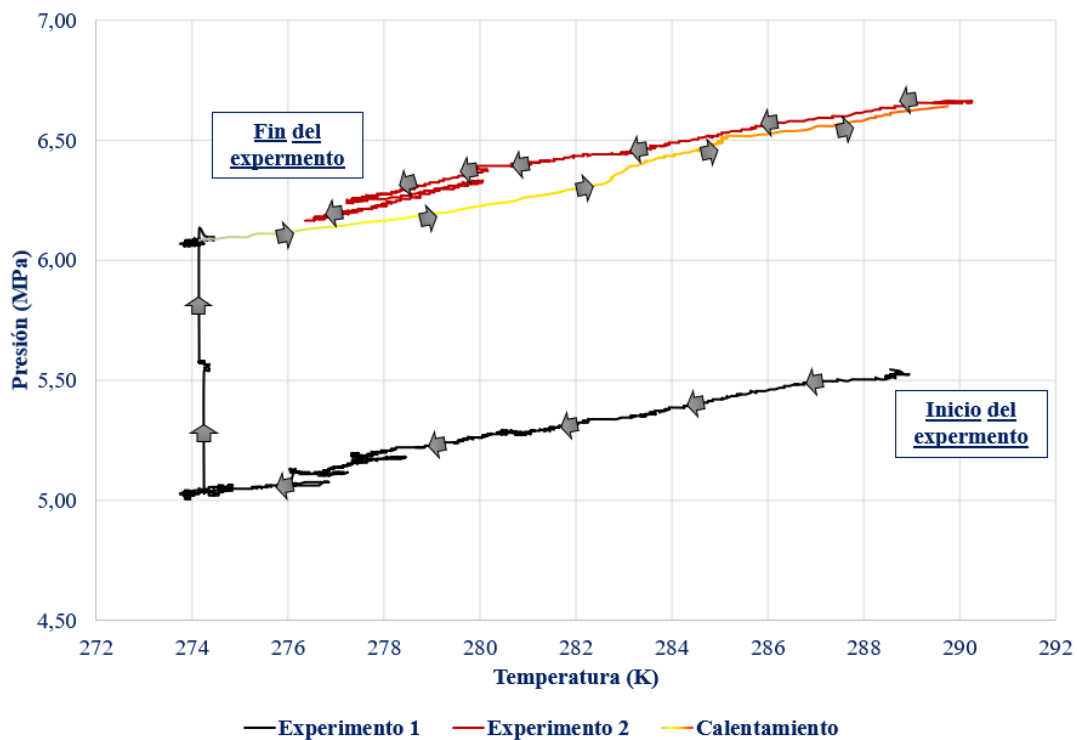
Para finalizar este apartado, con base en lo mencionado en las secciones de análisis experimental y verificación por TAC, se validará la formación de las estructuras cristalinas correlacionando toda la información experimental obtenida.

5.1 Análisis experimental

Se realizaron dos pruebas de generación de hidratos de gas metano usando el mismo montaje y protocolo experimental como se ve la Figura 39, pero variando las condiciones originales. Inicialmente se había planeado un solo ensayo de formación como se mencionó previamente en el apartado final de la sección 4.3, pero debido a algunos eventos que sucedieron en la ejecución de la prueba, se tomó la decisión de realizar una prueba más para tratar de adquirir más información y comprender mejor los acontecimientos observados.

Figura 39.

Diagrama presión-temperatura de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano.

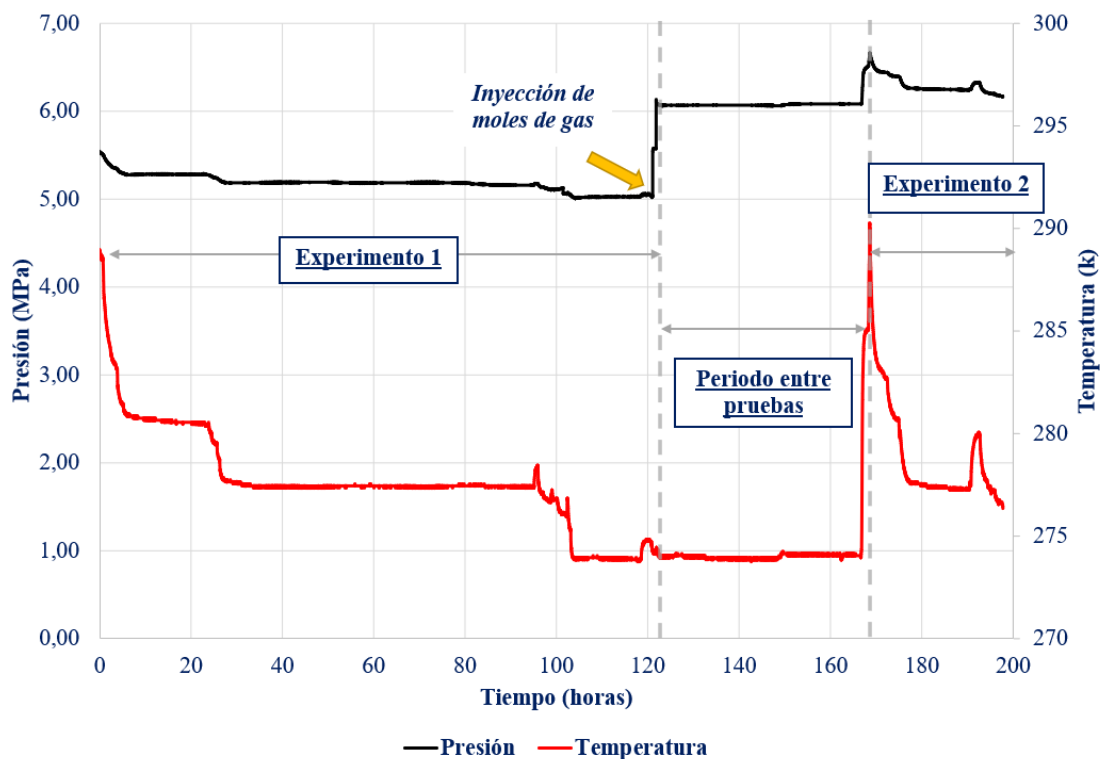


Las flechas demarcan la ruta desde el inicio de la prueba hasta el final. La sección en negro representa el experimento de generación 1, esta prueba se da a una baja presión en comparación con el experimento 2. La prueba experimental 2 está demarcada con color rojo, esta prueba se da a presiones relativamente altas y su duración es más corta en comparación con la prueba 1.

Entre el experimento 1 y 2, existe un periodo entre pruebas y posterior calentamiento en el cual se eleva la temperatura del sistema a los valores iniciales. Posteriormente, se vuelve a reducir gradualmente la temperatura iniciando la segunda generación. Esta sección del proceso experimental no será tomada en cuenta en las gráficas individuales de formación.

Figura 40.

Diagrama presión-temperatura contra tiempo de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano.



La Figura 40 muestra la gráfica de presión y temperatura a lo largo del tiempo de formación de la prueba experimental. La sección a la izquierda representa el experimento 1.

Es imperativo mencionar que aproximadamente a las 120 horas (5 días) de la prueba de generación, se decidió inyectar moles de gas metano al sistema. Esto se realizó con dos objetivos: el primero fue estimular la formación de las estructuras cristalinas gracias al aumento de cantidad de gas metano disponible; el segundo fue procurar romper la película de hidrato que posiblemente se estaba generando en la interface, que estaba impidiendo la caída abrupta de presión esperada para la producción masiva de hidratos de gas.

A continuación, se analizará las pruebas de generación experimental de manera individual de forma más detallada. Se pretender dar una explicación a los comportamientos obtenidos. Posteriormente, se examinará estas gráficas en conjunto con los diagramas de equilibrio trifásico. De esta forma, se establecerá una hipótesis solida que permitirá teorizar en que rangos de presión-temperatura se tiene presencia de hidratos, y después, comprobar la generación por medio de los escaneos CT.

5.1.1 Experimento 1

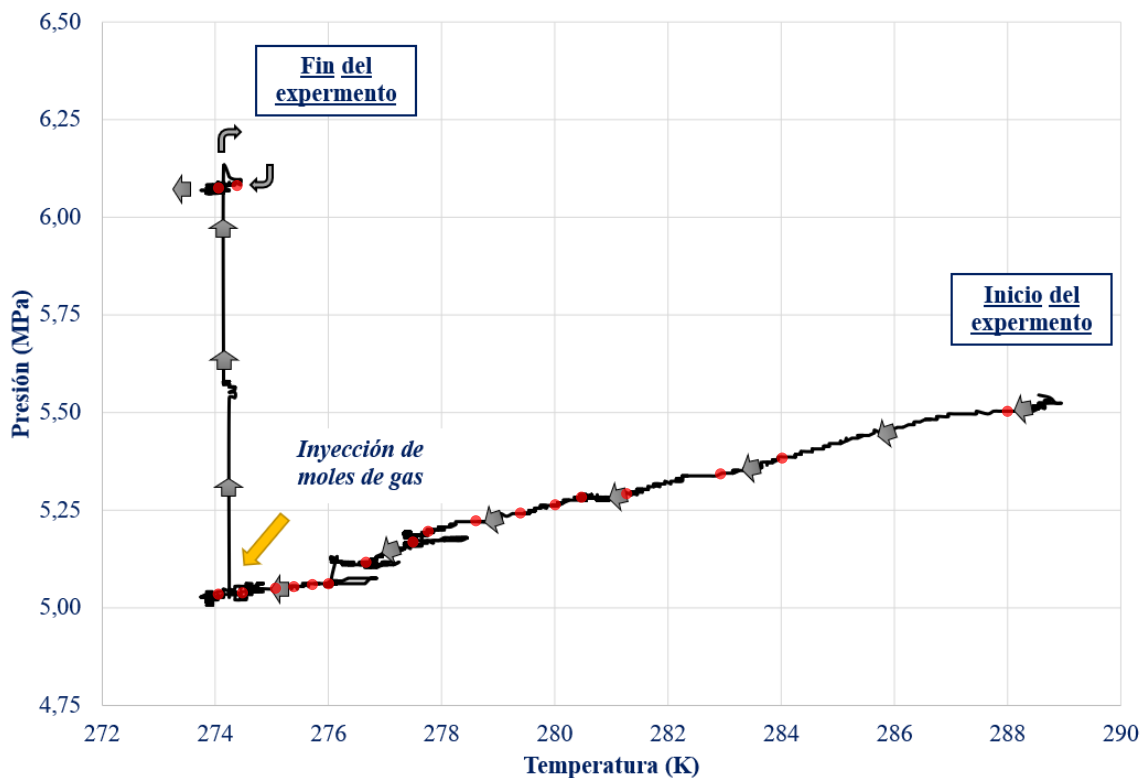
Para el primer experimento, las condiciones iniciales fueron 5.52 MPa (800 psi) a 288.15 K ($15 \text{ }^\circ\text{C}$) como se muestra en la Figura 41. La temperatura se fue reduciendo progresivamente de tal manera que se notara una respuesta en la presión, hasta llegar a una temperatura mínima de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ (274.15 K). No obstante, se hizo evidente que la caída de presión era bastante suave y lenta, teniendo en cuenta que el tiempo de la prueba fue aproximadamente 160 horas (6.7 días).

Se esperaba que la reducción en la presión fuera más pronunciada a medida que la temperatura se fuera acercando al punto de congelamiento del agua. Así mismo, se puede evidenciar que existen dos pequeños desplomes de presión y comportamiento irregular entre 5.25 MPa (761.4 psi) a 5.0 MPa (725.2 psi), lo cual es un buen indicativo de la formación de hidratos de gas metano.

Los puntos rojos representan los escaneos CT realizados durante este experimento, 19 exploraciones se realizaron en total para su posterior análisis en la sección final de este capítulo.

Figura 41.

Diagrama presión-temperatura del primer experimento de generación de hidratos de gas metano.



Cerca de los 274 K (1 °C), se decidió inyectar cierta cantidad de gas metano hasta alcanzar una presión de 6.12 MPa (890 psi). Como se mencionó anteriormente, los fines que motivaron esta decisión fueron estimular la formación masiva de hidrato gracias a la mayor cantidad de gas metano disponible. Esto es lo que hace que la gráfica tenga una apariencia particular y comportamientos erráticos mientras se da la inyección. Al final el sistema alcanza una nueva estabilidad, por lo cual se decide dar por terminado esta primera prueba.

El comportamiento de la gráfica antes de la inyección de moles de gas metano tiene similitud con la Figura 32, desde el punto A hasta el punto B. En la sección 4.1.3, se mencionó que esta fase se conoce como periodo de inducción y se caracteriza por la disminución de la presión con la temperatura durante varias horas sin que se produzca una formación considerable de hidrato de gas. Así pues, este experimento fue dominado por la meta-estabilidad; y, en consecuencia, no hubo formación masiva de hidratos.

Por otro lado, la literatura explica que el sitio de nucleación (lugar donde los hidratos se forman con mayor facilidad) más común es la interfase gas-líquido, es decir, que la generación inicial del hidrato ocurre preferentemente donde existe una alta concentración de moléculas de gas en el líquido. Y de forma contraria, a bajas concentraciones de gas formador en la fase acuosa, no se logran crear los núcleos base necesarios para empezar la nucleación. (Sloan., Koh, & Koh, 2008)

La solubilidad del gas en el agua es una variable crítica en la formación. (Nguyen, Galib, & Nguyen, 2020) asevera que los hidratos de gas nuclean en el lugar donde la solubilidad sea varios ordenes de magnitud superior en la fase líquida. Así pues, en condiciones estáticas como las que se tuvieron esta investigación experimental, la alta solubilidad conduce a la formación de una película de hidrato en la interfase, que luego impide que se mezcle aún más el gas en el líquido.

Por lo tanto, en pruebas de este estilo se observan películas de las estructuras cristalinas de micrómetros de espesor en la interfase vapor-líquido.

Cuando se emplea un método de agitación en la generación de los hidratos de gas, estas estructuras seguirán formándose en el mismo sitio de nucleación. Sin embargo, la turbulencia destruye la película de las estructuras cristalinas. Al fracturarse esta capa, los fragmentos se convierten en un sitio de nucleación dentro de la fase líquida. De esta forma, los pequeños cristales que se van formando se adhieren a los núcleos de fase de hidratos, creciendo a lo largo del experimento hasta alcanzar grandes masas. Este evento es lo que se conoce como generación catastrófica de hidratos, identificado por una caída abrupta de la presión y un aumento exotérmico de la temperatura.

Con base a lo anterior, se concibe la hipótesis de la creación de una capa de hidratos de gas metano en la interfase vapor-líquido en la celda de confinamiento. Se conjetura que esta película de estructuras cristalinas comenzó a establecerse en el instante del corte con el diagrama de equilibrio trifásico, donde el sistema entró en la zona de generación de hidratos.

No obstante, debido al periodo de inducción y a que se especula que el sistema estuvo dominado por la meta-estabilidad, se espera que la capa de hidratos se haya formado plenamente mucho después de haber sobrepasado el umbral de equilibrio fase.

5.1.2 Experimento 2

Para el segundo experimento, las condiciones iniciales fueron 6.65 MPa (965 psi) a 291.15 K ($17 \text{ }^\circ\text{C}$) como se muestra en la Figura 42. La temperatura se fue reduciendo progresivamente de tal manera que se notara una respuesta en la presión, hasta llegar a una temperatura mínima aproximada de $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (276.55 K). Los puntos azules representan los escaneos

CT realizados durante este experimento, 12 exploraciones se realizaron en total para su posterior análisis en la sección final de este capítulo.

Se decidió realizar este experimento debido que no se presentaba la caída brusca de presión propia de la generación masiva de hidratos. Así pues, la base teórica de esta medida se fundamenta en un fenómeno presente en las estructuras cristalinas denominado efecto memoria.

(Sloan., Koh, & Koh (2008) menciona que los hidratos retienen una memoria de su estructura molecular cuando se disocian. Es decir, las estructuras cristalinas se forman más fácilmente a partir de las fases vapor y líquidas obtenidas de un proceso de descomposición previo, que a partir de fases sin antecedentes de generación de hidratos de clarato. No obstante, este efecto solo ocurre si se tiene especial cuidado cuando se eleva la temperatura del sistema. Ya que, si en el proceso de disociación el hidrato se calienta lo suficiente llegando a superar de la temperatura de formación para cierta presión, el efecto memoria desaparecerá.

Ohmura, Ogawa, Yasuoka, & Mori, (2003) expone que las estructuras cristalinas de los hidratos perduran en la fase líquida después de la disociación en forma de cristalinas imperceptibles a simple vista. Estos cristales de hidratos se conocen como hidratos de disociación retardada o estructuras de largo alcance, y persisten durante un periodo de tiempo significativo después de que la fase hidrato se descompone.

Durante el desmonte de los equipos, se observó que ciertos cristales de hidratos seguían presentes en las paredes de la tapa de la celda de confinamiento luego de haber retirado todas las fases del sistema (Figura 43). Así pues, este estudio experimental evidencia los hidratos de largo alcance, donde se pudo observar directamente los cristales de hidratos persistentes y su lenta disociación.

Figura 42.

Diagrama presión-temperatura del segundo experimento de generación de hidratos de gas metano.

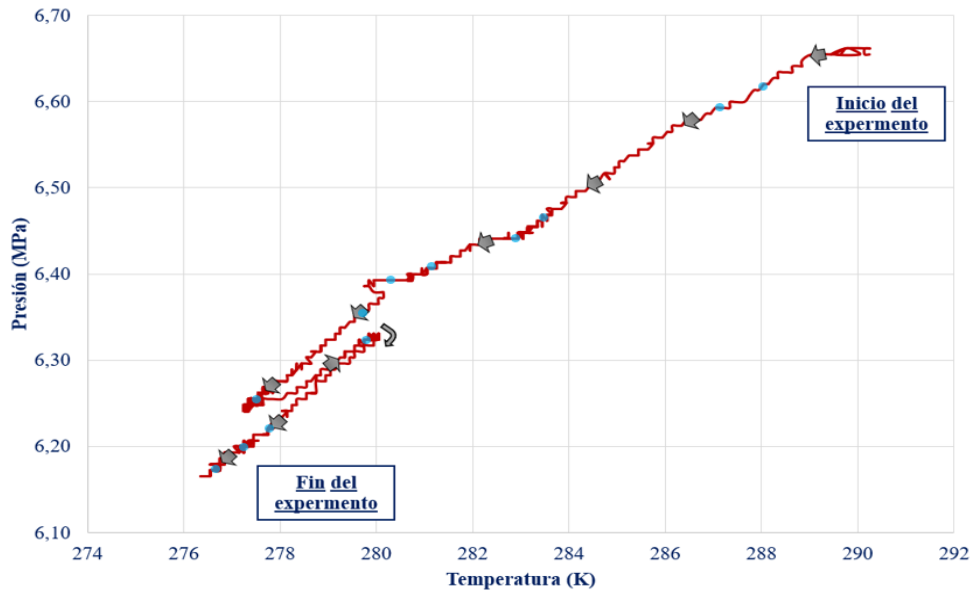


Figura 43.

Hidratos de disociación retardada observados en la finalización de la prueba y desarme de los equipos.

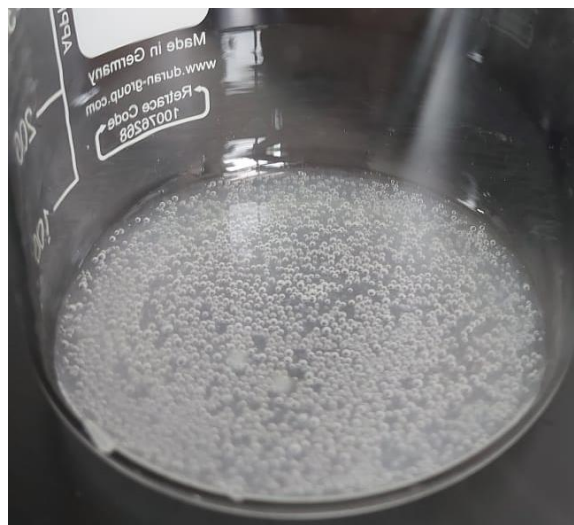


Maeda, Kelland, & Wood (2018) expresa que cuando las estructuras cristalinas se disocian, los gases escapan de la solución debido a la baja solubilidad del gas metano en el agua. Sin embargo, cierto gas residual en forma de nano-burbujas queda presente facilitando la regeneración de los hidratos cuando se restablezcan las condiciones experimentales iniciales. Este hidrocarburo residual se advirtió en la fase acuosa (Figura 44) cuando se finalizaron las pruebas experimentales.

Por otro lado, se hace evidente un comportamiento anómalo entre 280 K y 276 K. Esto es el resultado de una falla en el sistema de aislamiento térmico dado que se inclinó la celda de confinamiento causando un aumento en la temperatura que fue detectado y corregido. Fuera de este evento, el comportamiento registrado es el esperado en un proceso de generación. La pendiente de la curva obtenida es ligeramente más pronunciada en comparación con la curva del primer experimento.

Figura 44.

Burbujas de gas metano presente en la fase acuosa después de finalizar los experimentos de generación.



5.1.3 Comparación entre las condiciones de formación con la revisión tecnológica

Es posible aseverar que la generación ocurrió basándose en los criterios teóricos identificados en la revisión tecnológica. Numerosos autores fundamentan sus conclusiones en mediciones indirectas como los diagramas de equilibrios de fase obtenidos de los ensayos experimentales, analizando los comportamientos de la presión y temperatura. Otros optan por justificar sus investigaciones con mediciones directas, gracias a ventanas de observación que les permiten analizar claramente cuando se formaron las estructuras cristalinas.

Para este estudio experimental se optó por realizar las mediciones indirectamente dado que no se contaba con las herramientas suficientes para determinar visualmente la formación de los hidratos. Los diagramas de equilibrio de fase experimental y las imágenes por tomografía computarizada, serán el soporte que permitirá afirmar que efectivamente hubo generación de hidratos de cloruro de gas metano.

En ese orden de ideas, se hace necesario comparar las condiciones teóricas de formación obtenidas de los métodos de cálculo de equilibrios de fase trifásicos discutidos en el capítulo 3, con los resultados obtenidos de la prueba experimental. La finalidad de esta sección es determinar aproximadamente en que rango de temperatura de la prueba se formó la película de hidratos en la interfase gas-líquido.

Conociendo la zona de temperatura donde ocurre la transición de fases, se procederá a revisar detalladamente los escaneos CT para verificar por medio de esta técnica la generación experimental de los hidratos.

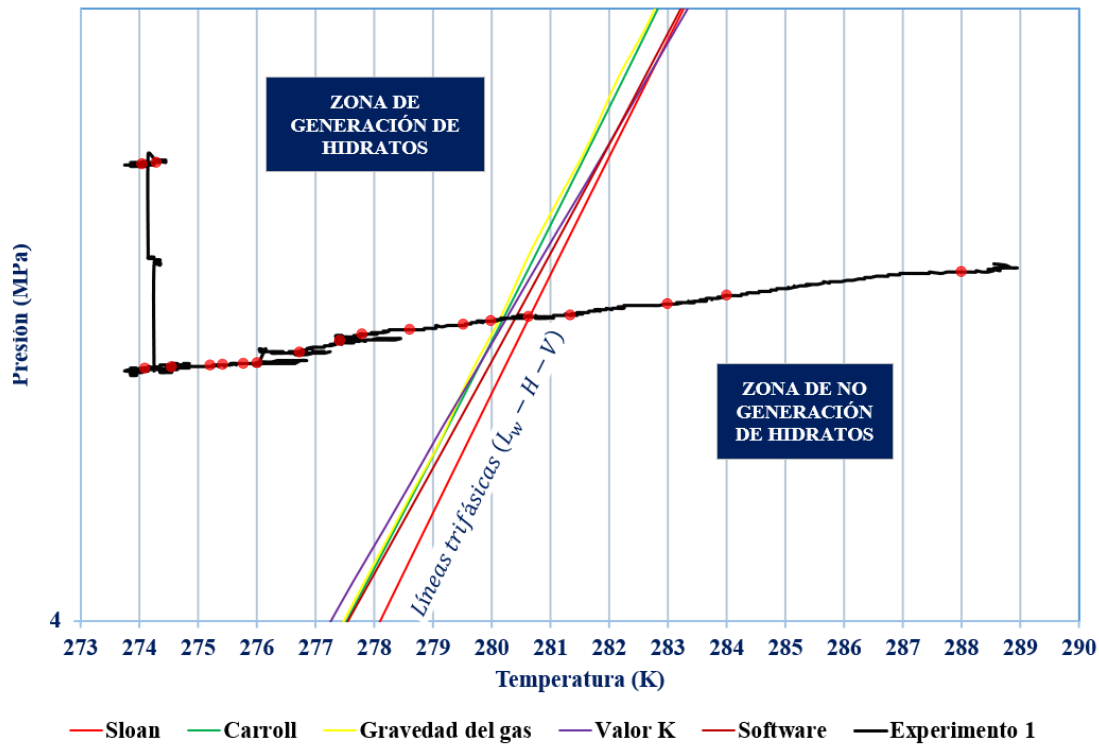
5.1.3.1 Experimento 1. Para la prueba experimental 1, los datos obtenidos se cruzaron con las líneas trifásicas ($L_W - H - V$) que delimitan las regiones de generación y no generación de hidratos. Ahora bien, como se mencionó en las secciones iniciales del capítulo 3, estas técnicas de cálculo se deben considerar como aproximaciones sucesivas al equilibrio de fase del hidrato; es decir, la precisión de estos métodos genera incertidumbre, por lo cual deben usarse con precaución.

La Figura 45, muestra la gráfica comparativa entre los equilibrios de fase teóricos y los resultados experimentales de la prueba 1. Es un diagrama semilogarítmico ampliado en el eje y (presión, en MPa) para apreciar mejor el corte entre las curvas. Las líneas de colores representan cada uno de los 5 métodos de cálculo tratados en el capítulo 3.

La línea roja, verde, amarilla, morada y negra representan los métodos de Sloan, Carroll, Gravedad del gas, valor K y el software CSMHYD, respectivamente. La línea negra corresponde a los datos del experimento inicial. Se realizaron cuatro escaneos CT antes del corte con la primera línea trifásica. Las exploraciones CT 5 y 6 son determinantes en el análisis de resultados para este experimento.

Figura 45.

Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 1.



Dado que estos escaneos (puntos rojos 5 y 6) permitirán determinar si hubo cambio de fase dentro de la celda de confinamiento, simbolizándose en una alteración en el número de escala de grises antes y después en estos escaneos. Y de esta manera, se validaría la generación experimental de los hidratos de gas metano.

Si no sucede esta variación numérica, puede significar que la meta-estabilidad del sistema siguió dominando la prueba y la formación de la capa de las estructuras cristalinas se presentó tiempo después, por lo cual se deberá analizar los escaneos CT posteriores.

Vale la pena recordar que la información obtenida por el software CSMHYD se estableció como referente principal en la estimación de la disparidad entre de las condiciones de formación teóricas y experimentales de generación de hidratos de gas metano. Por lo cual, a partir del corte con esta línea trifásica, se determinará el rango de transición superior e inferior donde hubo el cambio en las fases acuosa y vapor a la fase hidrato.

El corte entre las curvas del software y la prueba 1, se da para una temperatura de 280,45 K (7,3 °C) y una presión de 5.28 MPa (765.8 psi). El rango de estudio para su posterior validación por tomografía va desde los 283.15 K (10 °C) hasta los 274.15 K (1 °C). Para el rango inferior, se analizarán todos los escáneres CT después de la temperatura de referencia, debido al periodo de inducción de los hidratos como consecuencia de la meta-estabilidad del sistema. Además, a causa de la inyección adicional de moles de gas metano cerca del final del ensayo experimental, es imperativo examinar detenidamente que sucedió con la capa de hidratos prevista en la celda de confinamiento.

5.1.3.2 Experimento 2. Los datos obtenidos del experimento 2 de igual manera fueron cruzados con las líneas trifásicas ($L_W - H - V$). La Figura 46, muestra la gráfica comparativa entre los equilibrios de fase teóricos y los resultados experimentales de la prueba 2. Es un diagrama semilogarítmico ampliado en el eje y (presión, en MPa) para apreciar mejor el corte entre las curvas. La línea morada, vinotinto, azul, verde y amarillo representan los métodos de Sloan, Carroll, Gravedad del gas, valor K y el software CSMHYD, respectivamente. La línea roja corresponde a los datos del segundo experimento.

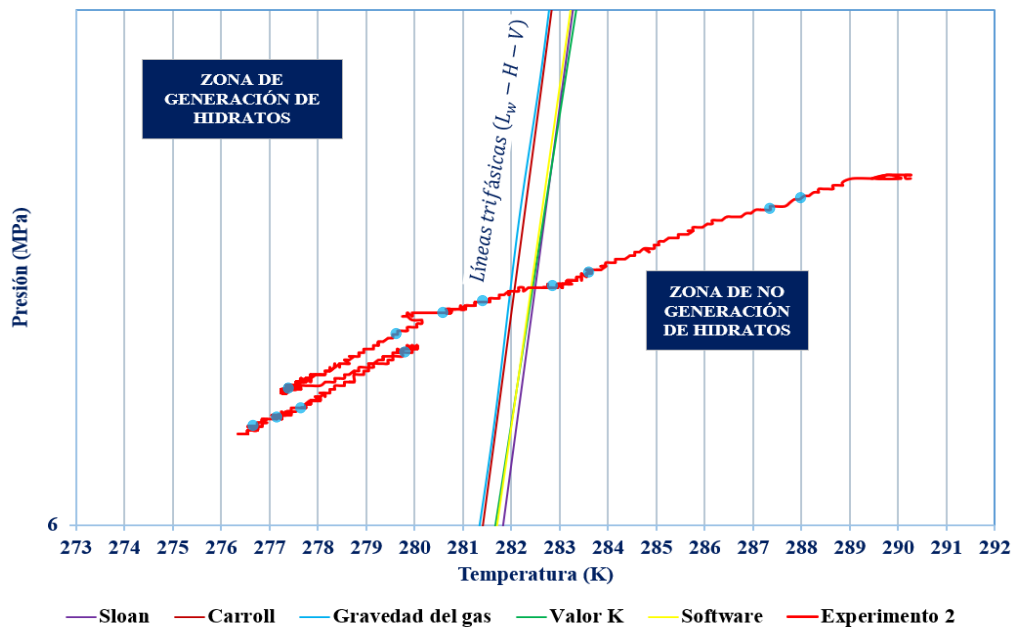
El corte entre las curvas del software y la prueba 2, se da para una temperatura de 282,45 K (9,3 °C) y una presión de 6.44 MPa (934 psi). El rango de estudio para su posterior validación

por tomografía va desde los 287.15 K (14 °C) hasta los 276.65 K (3.5 °C). Se realizaron cuatro escaneos CT antes del corte con la primera línea trifásica. Así pues, como sucedió en la sección del experimento 1, las exploraciones CT 4 y 5 son determinantes en el análisis de resultados para este segundo experimento.

Este ensayo experimental se fundamenta en el efecto memoria de los hidratos, por lo cual, se debe tener especial atención en el rango superior antes de que el sistema ingresara a la zona de generación de hidratos. Ya que cabe la posibilidad que la película se hidratos se generara antes de la presión y temperatura de referencia. Para el rango inferior, a causa del incidente en el sistema de aislamiento térmico, se realizaron escaneos CT durante y después la eventualidad. Así pues, se aprovechará este imprevisto para indagar que ocurrió con la capa de estructuras cristalinas.

Figura 46.

Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 2.



5.2 Verificación por medio de TAC de la formación de hidratos de gas

Como se mencionó en la sección anterior, se validó la formación de hidratos de metano para el experimento 1 y 2 mediante el apoyo de Tomografía Axial Computarizada de Rayos X (TAC), con el objetivo de determinar mediante un método indirecto la generación de hidratos en un medio no poroso.

La metodología utilizada se describe a lo largo de este capítulo, inicialmente se recopilan los escaneos proporcionados por TAC para las diferentes condiciones termodinámicas en la formación isocórica de hidratos de metano.

Posteriormente se procesaron estas imágenes con el software libre ImageJ con el fin de determinar los números Hounsfield para cada escaneo. Finalmente, se elaboraron los perfiles CT de atenuación para el rango de estudio para ambas pruebas experimentales.

5.2.1 Análisis CT – Experimento 1

Vale la pena recordar que, para el primer experimento, las condiciones iniciales fueron de 288.15 K (15 °C) y 5.52 MPa (800 psi), y se redujo la temperatura de manera progresiva durante 120 horas hasta alcanzar 274.15 K (1 °C) y 5.04 MPa (731 psi). Los escaneos CT muestran el comportamiento de los fluidos durante el tiempo de la prueba, en la que es importante aclarar que la caída de presión no se da de manera pronunciada debido al efecto de la meta-estabilidad.

Los escaneos obtenidos fueron analizados con el software de visualización ImageJ, que permite obtener los valores de Hounsfield para corroborar la formación de los cristales de hidratos de acuerdo con el comportamiento descrito en la sección 5.1.1, proceso que se realizó según la metodología expuesta en el Anexo H.

5.2.1.1 ImageJ. A lo largo de las 120 horas de la prueba, se realizaron escaneos a 16 condiciones diferentes de temperatura y presión, de las cuáles se escogieron 14 dentro del rango de generación de cristales establecido en la sección 5.1.3.1 y que se especifican en la Tabla 17. Para cada valor de temperatura y presión, el tomógrafo realizó 181 cortes en diferentes distancias a lo largo de la celda mostrada en la Figura 38. Además, se seleccionaron 8 distancias a partir de un extremo de la celda, con el fin de evidenciar los cambios de los valores de CT en esos puntos específicos.

Tabla 17.

Imágenes CT del experimento 1 a diferentes condiciones de temperatura y presión.

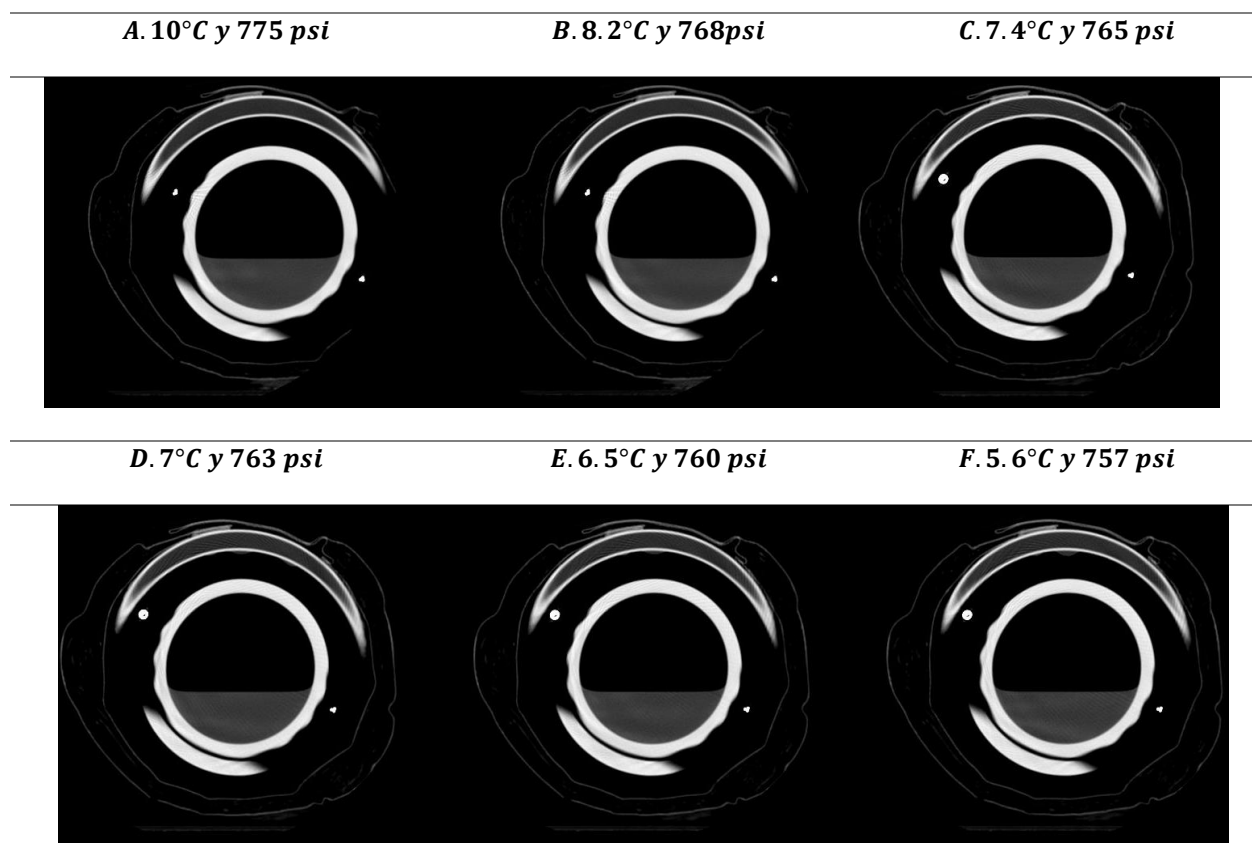
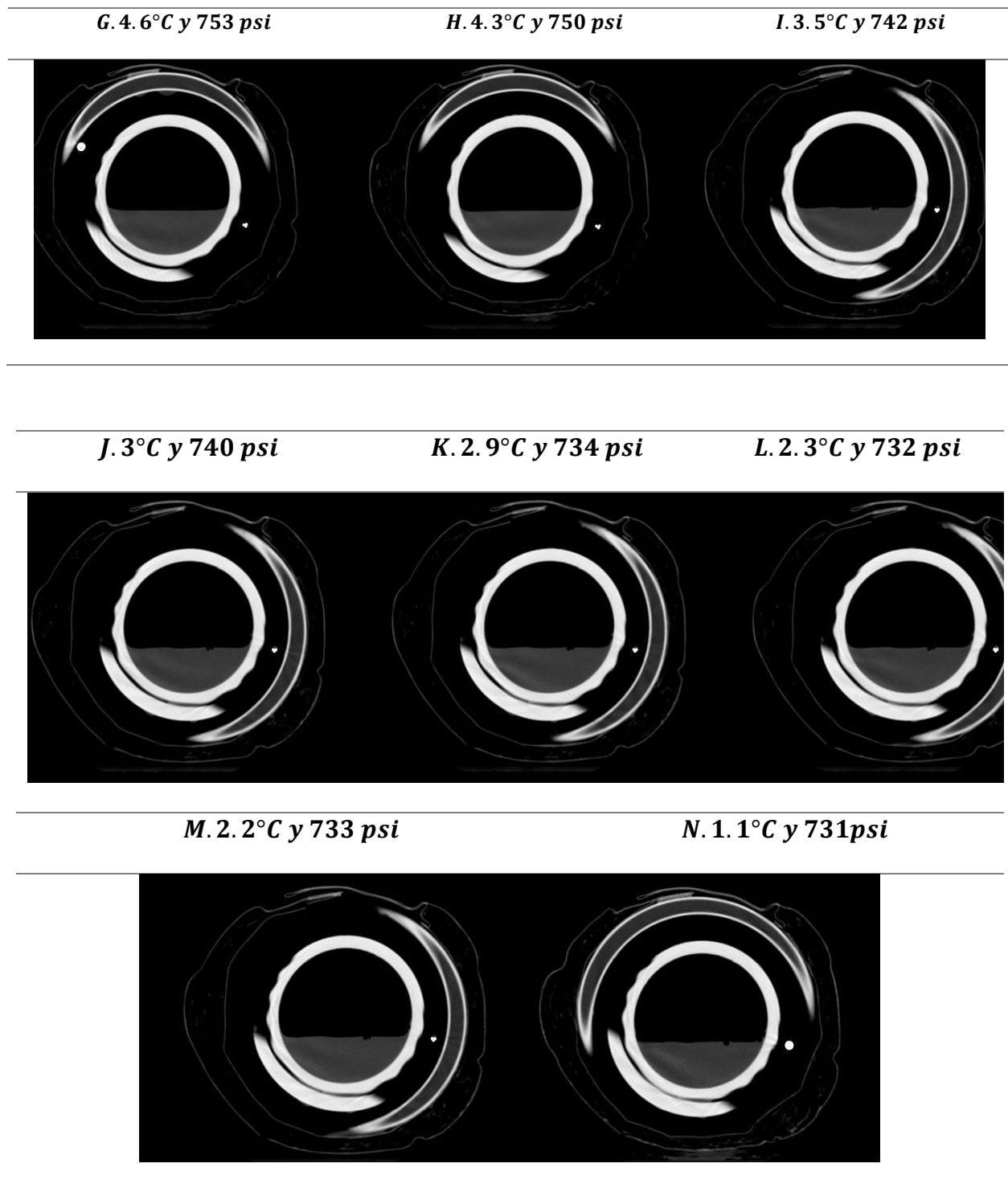


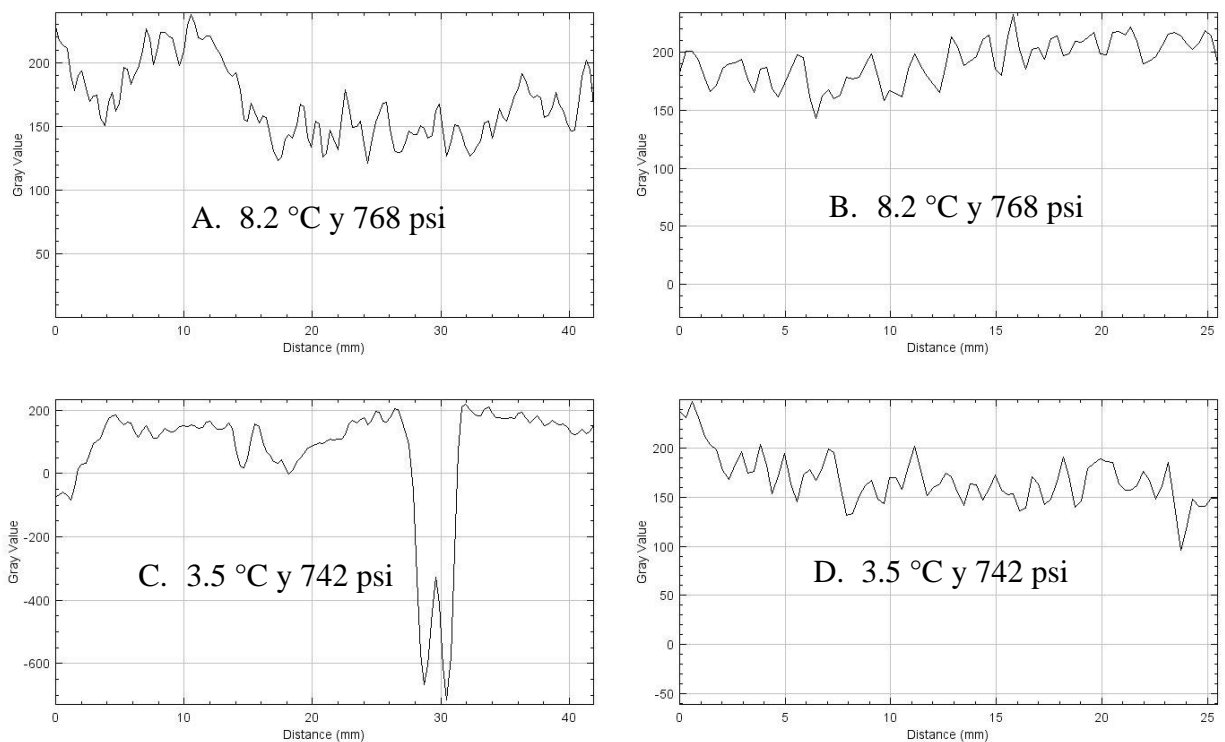
Tabla 17. *Continuación*

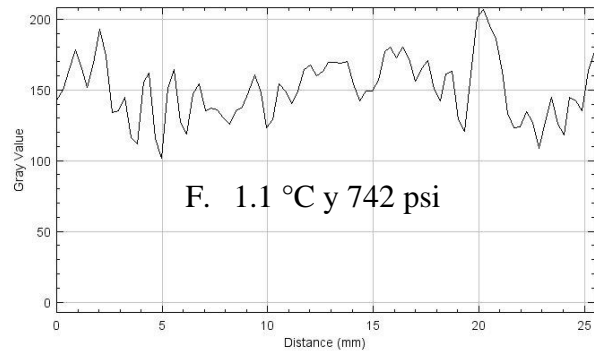
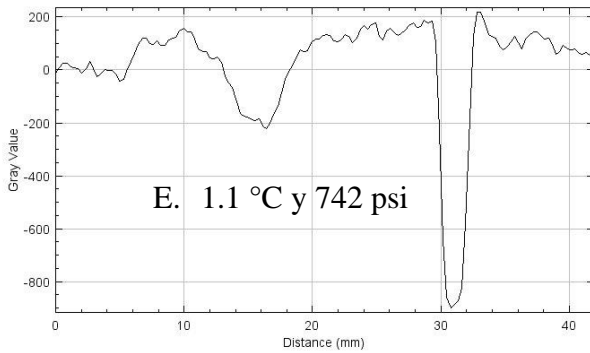
Una vez establecido el rango a analizar, se procedió a obtener los valores promedio de los números Hounsfield para cada una de las condiciones y distancias. Lo cual se logró utilizando una región de interés lineal (Linear ROIs, por sus siglas en inglés) para observar el comportamiento de la interfase en la zona del líquido y en la zona de formación de cristales de hidratos que, como se mencionó en secciones anteriores, se forman en la interfase liquido-gas.

Finalmente, se generaron las gráficas de escala de grises mostradas en la Figura 47, donde se pudo observar el cambio significativo en el número CT a medida que se forman los cristales de hidratos.

Figura 47.

Escala de Grises para interfase líquido-gas(izquierda) y líquido (derecha).





A partir de la comparación de los valores obtenidos para cada una de las regiones, se demostró que, en la zona de líquido no se obtienen valores con cambios significativos de CT. Mientras que en la interfase líquido-gas, el valor de CT para una misma distancia disminuye de manera proporcional a la temperatura. Razón por la cual, se realizó un contraste utilizando la herramienta Excel entre la región de líquido y la interfase, que se detallará en la siguiente sección.

5.2.1.2 Validación Excel. Con el fin de observar gráficamente el comportamiento del CT, se utilizó la herramienta Excel, donde se recopilaron los datos numéricos para cada distancia en las 14 condiciones de temperatura y presión que se obtuvieron mediante el software ImageJ. En la Tabla 18, a manera de ejemplo, se observa la forma en la cual se reportaron los datos arrojados por el programa para cada una de las distancias analizadas, con el objetivo de construir el perfil de atenuación.

Tabla 18.

Reporte de los valores Hounsfield para el experimento 1.

3.375 cm							
	Condiciones	Área	Promedio	Min	Max	Angulo	Longitud
1	10°C y 775 psi	12.36	152.103	90.216	226.143	0	41.895
2	8.2°C y 768 psi	12.36	158.929	88.105	214.233	0	41.895
3	7.4 y 765 psi	12.36	131.91	12.277	261.586	0	41.895
4	7°C y 763 psi	12.36	137.561	-7.854	249.977	0	41.895
5	6.5°C y 760 psi	12.36	116.411	-35.688	320.562	0	41.895
6	5.6°C y 757 psi	12.36	123.279	-22.719	221.117	0	41.895
7	4.6°C y 753 psi	12.36	113.304	-10.695	243.68	0	41.895
8	4.3°C y 750 psi	12.36	115.935	-193.944	246.479	0	41.895
9	3.5°C y 742 psi	12.36	77.456	-282.279	173.396	0	41.895
10	3°C y 740 psi	12.36	66.562	-351.311	162.814	0	41.895
11	2.9°C y 734 psi	12.36	64.234	-385.953	163.668	0	41.895
12	2.3°C y 732 psi	12.36	41.435	-360.688	165.062	0	41.895
13	2.2 °C y 733 psi	12.36	45.095	-467.375	133.875	0	41.895
14	1.1°C y 731 psi	12.36	21.575	-158.105	161.652	0	41.895

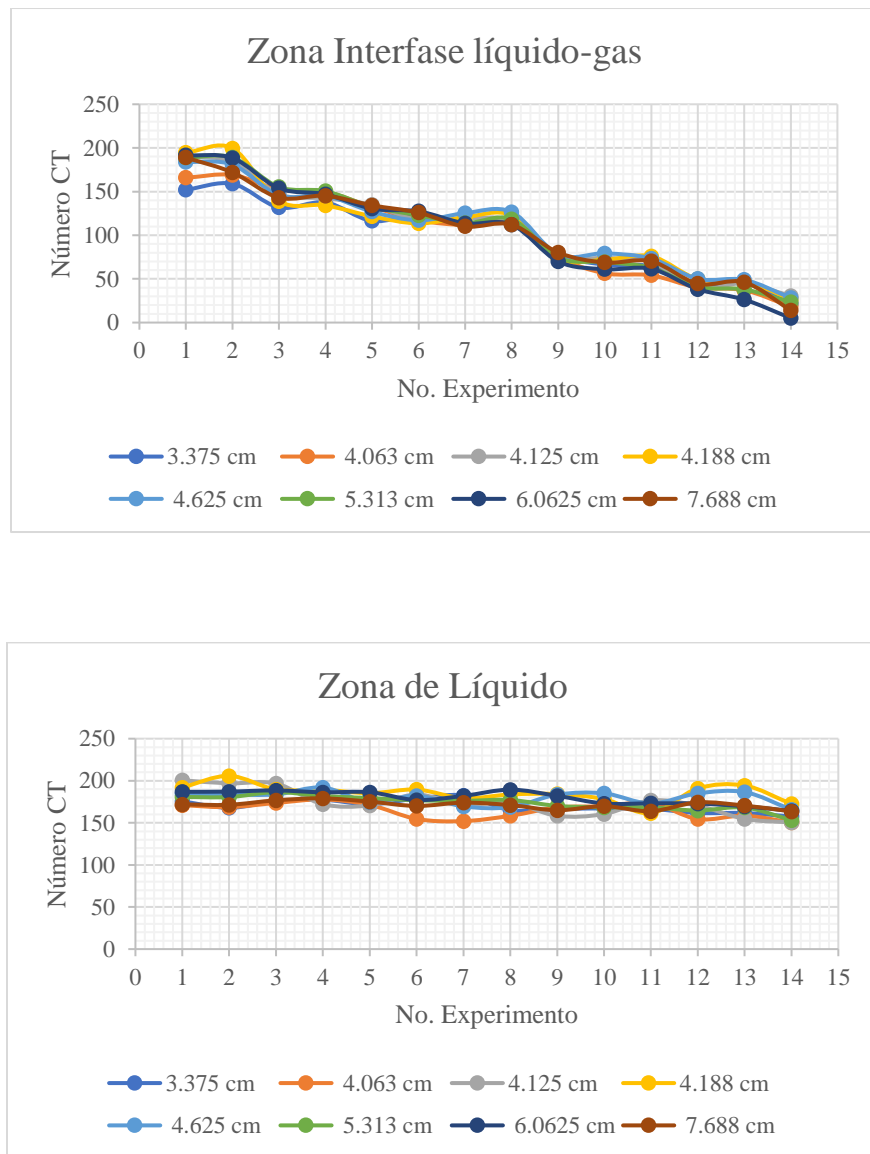
De la Figura 48 se puede concluir que existe la formación de cristales de hidratos; ya que, de acuerdo con la literatura, se puede evidenciar los valores teóricos de los números de Hounsfield para el agua y los componentes con contenido de carbono. Es importante aclarar que el valor CT del agua para este caso es mayor debido a que se preparó una salmuera de KI, con el objetivo que actuara como dopante.

El valor promedio del número CT a las condiciones iniciales en la interfase de líquido-gas es de 165 y para la zona de líquido es de 182. Así mismo, en la condición final de la prueba el

valor promedio de la escala de Unidades Hounsfield en la película de líquido-gas es 21 y en la zona líquido de 167.

Figura 48.

Perfiles de atenuación para el experimento 1. Superior para la interfase gas-líquido. Inferior para la fase acuosa para cada una de las distancias.



5.2.2 Análisis CT – Experimento 2

Para el experimento 2 se ejecutó el mismo procedimiento que en el experimento 1, con el objetivo de comprobar si una vez agregadas las moles de gas al sistema, era posible romper el efecto de meta-estabilidad, de modo que se formaran más rápido los cristales de hidratos. El análisis se realizó para los datos obtenidos entre 287.15 K (14 °C) hasta los 276.65 K (3.5 °C).

5.2.2.1 ImageJ. Este experimento se realizó por **30 horas**, en las cuales se obtuvieron escaneos a 13 condiciones diferentes de temperatura y presión. Para el cuál se escogieron 10 condiciones establecidas en la sección 5.1.3.2, esto con el objetivo de analizar su comportamiento a lo largo de la celda, con ayuda del software ImageJ como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 19.

Imágenes CT del experimento 2 a diferentes condiciones de temperatura y presión.

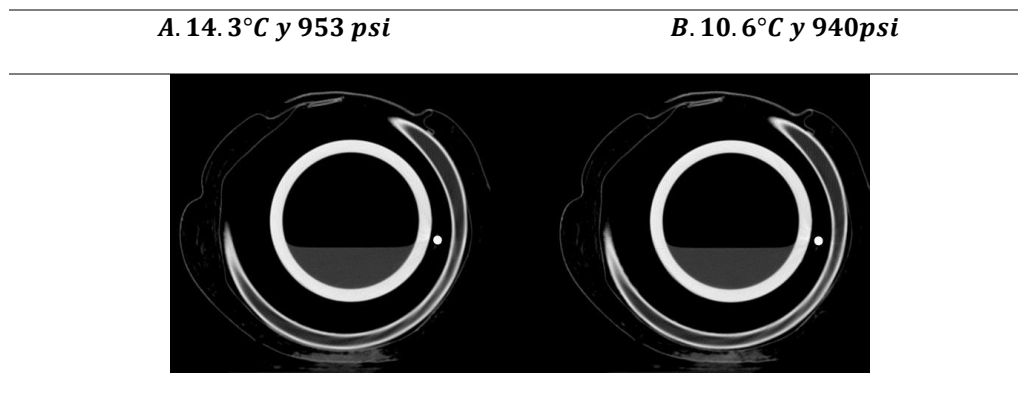


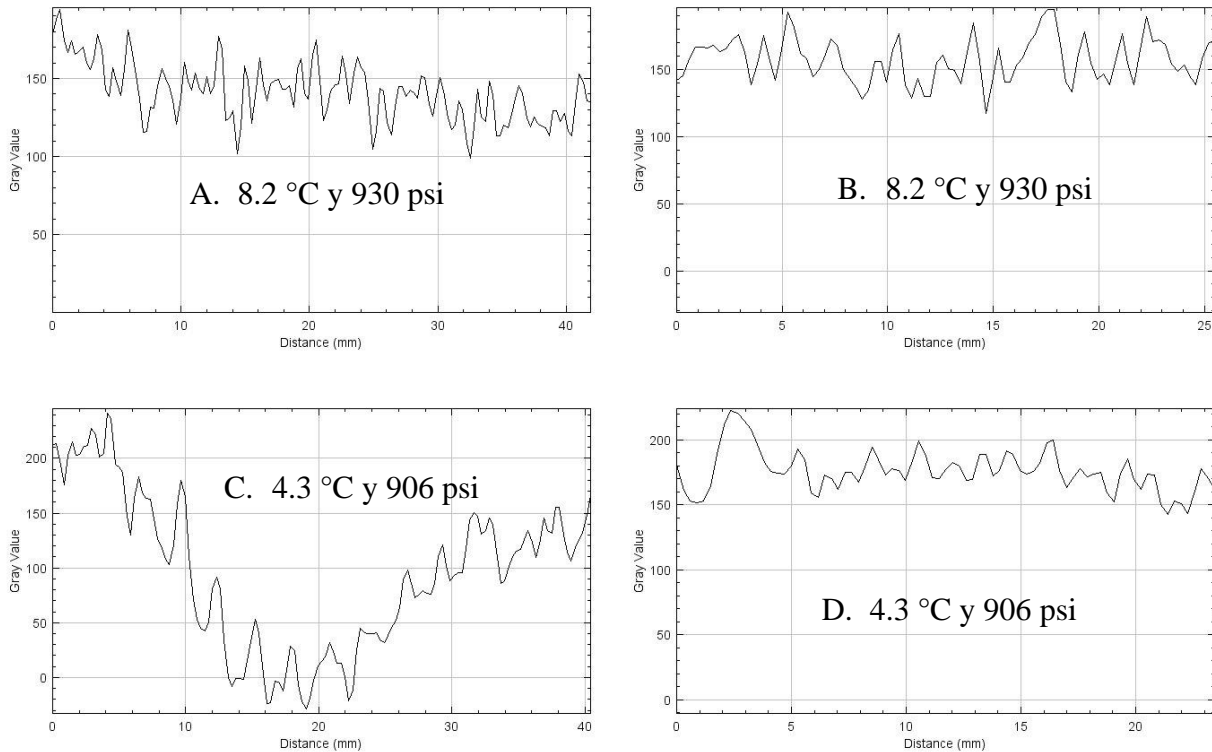
Tabla 19. *Continuación*

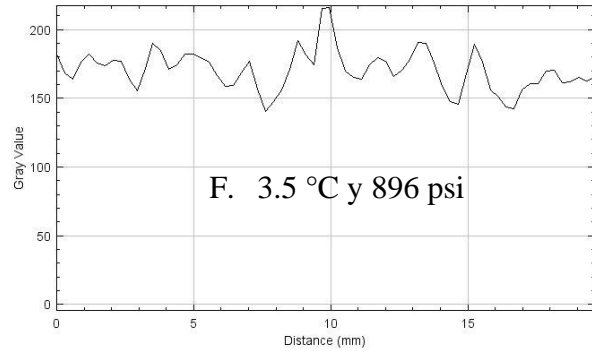
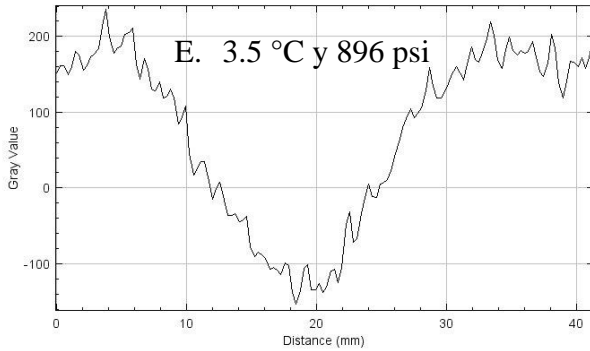
<i>C. 9.8°C y 935 psi</i>	<i>D. 8.2°C y 930psi</i>
<i>E. 7.5°C y 927 psi</i>	<i>F. 6.7°C y 925psi</i>
<i>G. 4.3°C y 906 psi</i>	<i>H. 4.7°C y 903 psi</i>
<i>I. 4.1°C y 899 psi</i>	<i>J. 3.5°C y 896 psi</i>

Para elaborar las gráficas de escala de grises vs distancia, se seleccionaron tres condiciones las cuales se ilustran en la Figura 51, la cual muestra la variación en los números Hounsfield a las condiciones iniciales. Para el primer escaneo después de haber ingresado a la zona de generación de hidratos y hasta el punto donde la temperatura no disminuye, esto debido al efecto memoria que se estudió en la prueba.

Figura 49.

Escala de Grises para interfase líquido-gas(izquierda) y líquido (derecha).





A partir de la comparación de los valores obtenidos con los ROIs seleccionados, se demostró que en la zona de líquido no se obtuvieron valores con cambios significativos de CT. Mientras que en la interfaz liquido-gas, el valor de CT para una misma distancia, disminuye de manera proporcional a la temperatura; pero no es menor a los valores observados en la prueba 1.

5.2.2.2 Validación Excel. Al igual que para el experimento 1, se realizó la validación de la formación de cristales de hidrato con el apoyo de Excel, herramienta que brindó la oportunidad de hacer un estudio más profundo a los escaneos realizados a medida que se avanzó en el estudio del efecto memoria. En la tabla 20 se ilustra un ejemplo de los reportes elaborados para cada una de las condiciones analizadas.

Tabla 20.

Reporte de los valores Hounsfield para el experimento 2.

4.063 cm							
	Condiciones	Área	Promedio	Min	Max	Angulo	Longitud
1	14,3°C y 953 psi	12.36	143.213	99.56	200.862	0	41.895
2	10,6 y 940 psi	12.36	155.764	93.172	200.312	0	41.895
3	9,8°C y 935 psi	12.36	158.217	113.895	196	0	41.895
4	8,2°C y 930 psi	12.36	141.292	99.166	193.977	0	41.895
5	7,5°C y 927 psi	12.36	131.674	89.258	199.992	0	41.895
6	6,7°C y 925 psi	12.36	119.492	80.039	212.875	0	41.895
7	4,3°C y 905 psi	11.93	95.348	-28.725	241.295	-6.105	40.416
8	4,7°C y 903 psi	12.188	109.118	-37.75	236.647	-10.768	41.359
9	4,1°C y 899 psi	12.188	97.489	-96.425	221.324	-10.768	41.359
10	3,5°C y 896 psi	12.188	74.471	-153.856	235.636	-10.768	41.359

La Figura 50 muestra el comportamiento en la formación de la película de cristales de hidratos para ocho distancias diferentes a lo largo de la celda, la metodología utilizada para realizar la selección de los escaneos se evidencia en el Apéndice H.

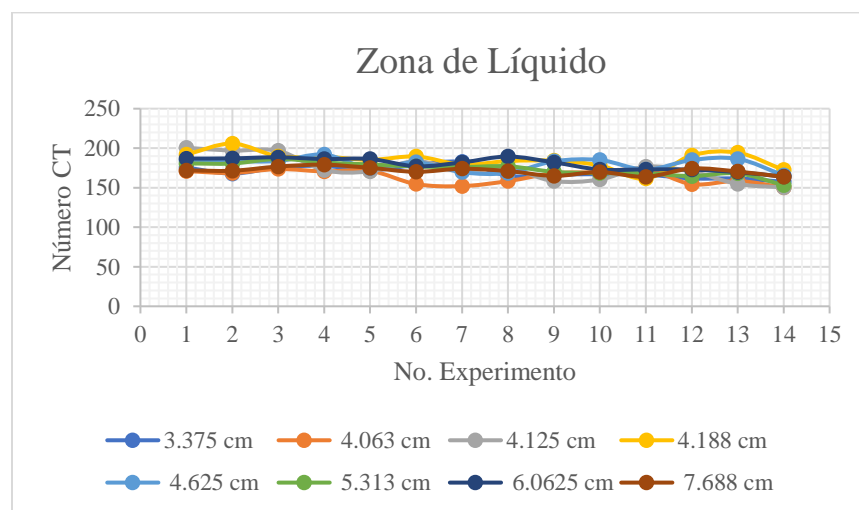
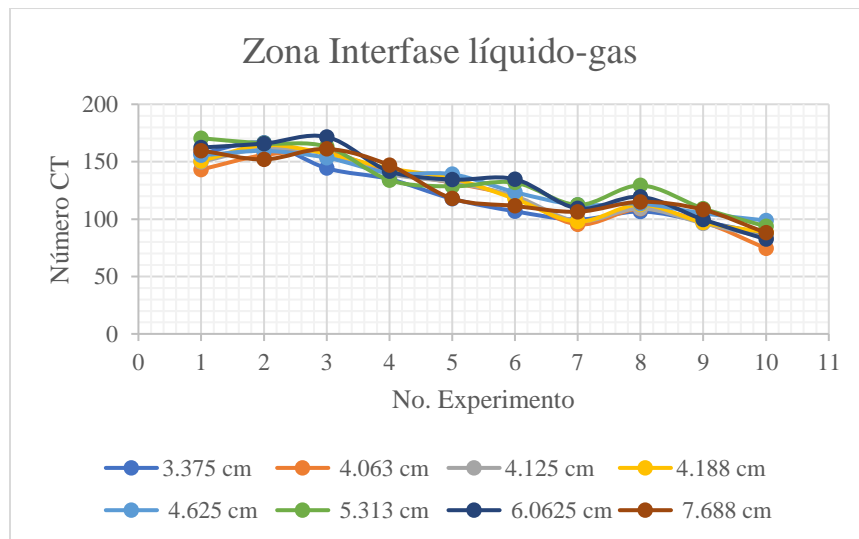
Los números Hounsfield obtenidos para este experimento estuvieron centrados en observar el comportamiento de la película de generación de cristales cuando se cambian abruptamente las condiciones termodinámicas iniciales, con el fin de observar si se logra vencer la meta-estabilidad presente en la prueba 1.

Los valores obtenidos respecto al experimento anterior en la interfase líquido-gas es ligeramente mayor, alrededor de 87; y para la zona de líquido el número CT, en el orden de 170.

El valor en la zona acuosa permaneció constante con pequeñas variaciones que no fueron significativas, en contraste con el experimento 1.

Figura 50.

Perfiles de atenuación para el experimento 2. Superior para la interfase gas-líquido. Inferior para la fase acuosa para cada una de las distancias.



5.3 Comprobación de la generación experimental de hidratos de gas

En esta sección se correlacionará la información obtenida por termodinámica (diagramas de presión y temperatura para cada experimento) en conjunto con las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas metano y por tomografía axial computarizada de rayos X (escaneos CT, diagramas de número Hounsfield y perfiles de atenuación).

Esto a razón de establecer si hubo generación de cristales de hidratos de metano; y así, estimar la disparidad de las condiciones de formación obtenidas experimentalmente con respecto a las encontradas en la vigilancia tecnológica. Así pues, culminando el último objetivo específico y dando por concluido el presente proyecto de tesis.

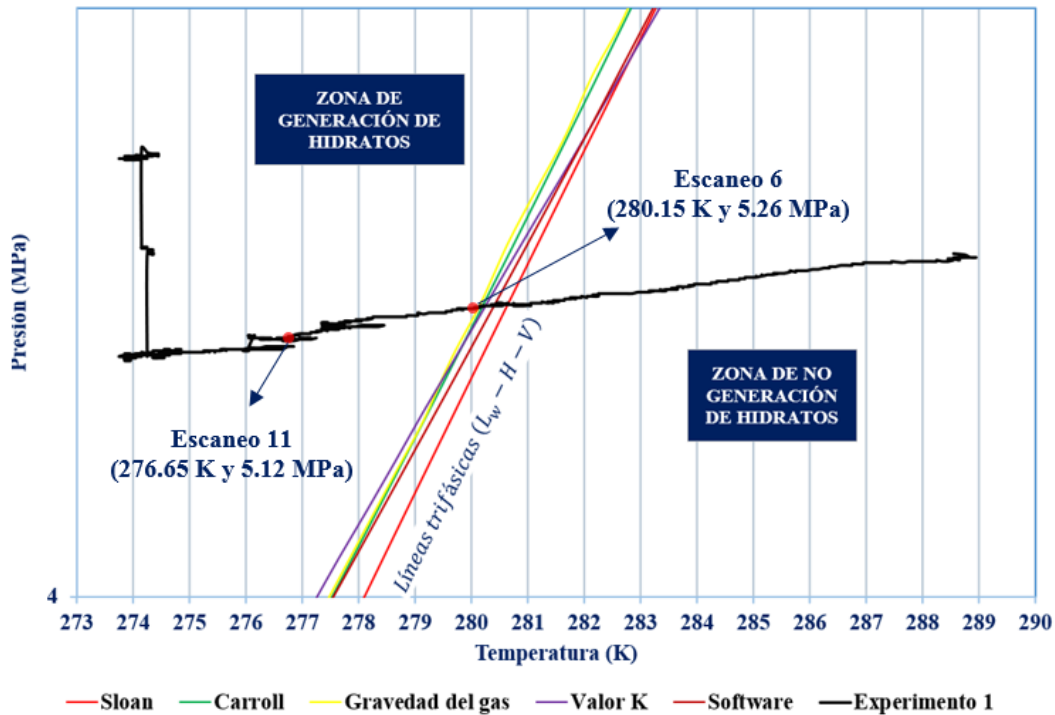
5.3.1 Comprobación para el experimento 1

La Figura 51 muestra los resultados de la prueba experimental 1 comparados con las condiciones trifásicas de generación teóricas y los escaneos para las condiciones termodinámicas: 280.15 K (7 °C) y 5.26 MPa (763 psi), correspondiente para el escaneo 6; y adicionalmente, 276.65 K (3.5 °C) y 5.12 MPa (742 psi), concerniente al escaneo 11.

Lo que tienen en común estas dos exploraciones es que ambas están en la zona de generación de hidratos. Según la literatura, la película de las estructuras cristalinas ya debería haberse formado para el escaneo 6 en vista que el sistema interceptó las líneas trifásicas, no obstante, la meta-estabilidad del sistema en unión con los datos obtenidos no apoyan esta conjetura.

Figura 51.

Diagrama comparativo de presión-temperatura para el experimento 1 con los escaneos 6 y 11.



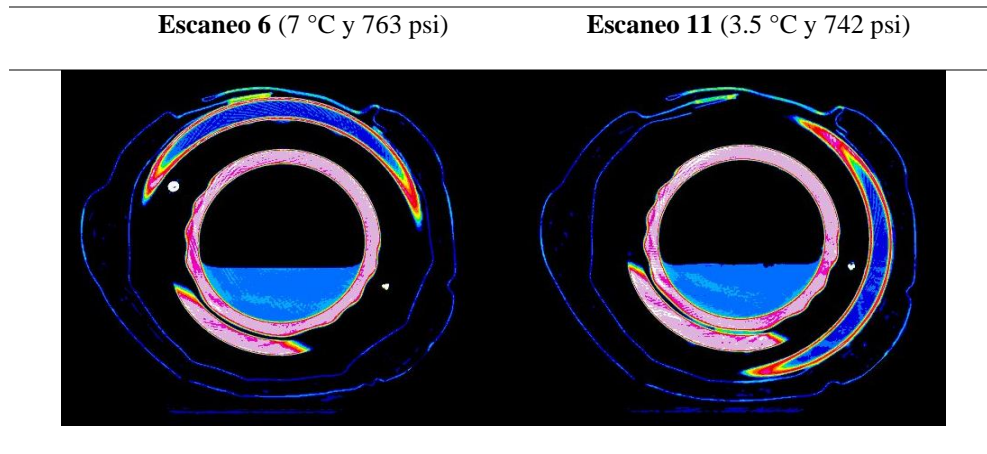
Se puede apreciar en la Tabla 21 que, para la sexta exploración, la interfase gas-líquido permaneció inalterable en gran parte su extensión, por lo que, como primera estimación se puede inferir que la capa de los cristales de hidratos no se ha formado; o en su defecto, apenas se está iniciando la generación. Esto se explica gracias a la meta-estabilidad. Sin embargo, para la onceava exploración se evidencia claramente que la película de hidratos de gas se ha formado dado a la heterogeneidad de la interfase.

La Figura 52 expone visualmente los valores Hounsfield de la interfase gas-líquido y fase acuosa para los escaneos 6 y 11. Se puede apreciar que para el sexto escaneo existe una variación modesta en la interfase para las distancias tempranas, pero a rasgos generales sigue una tendencia

lineal. Respecto a la fase líquida, se advierte cierta dispersión, pero los valores corresponden a los rangos CT teóricos esperados.

Tabla 21.

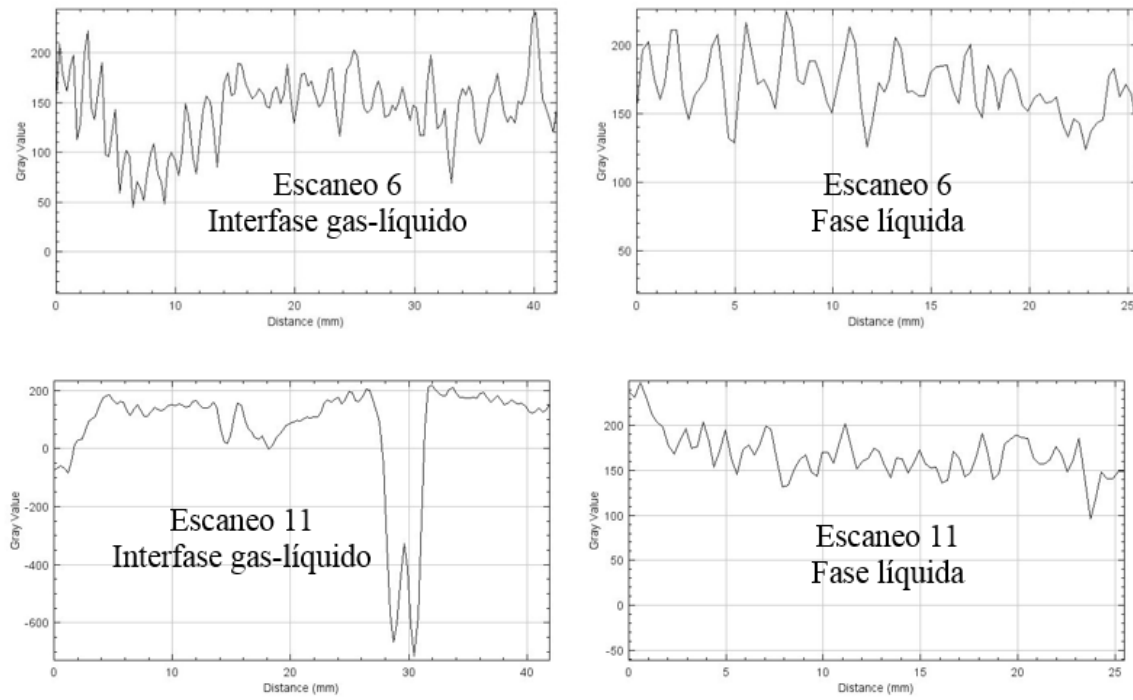
Imágenes CT de los escaneos 6 y 11.



Con relación a la onceava exploración, se observa un cambio significativo en el número CT propio de la formación de hidratos de gas, evidenciado claramente para el rango de distancia 28 a 32 mm. Esto se debe a la discordancia de la interfase en el escaneo 11 en la Tabla 21.

Figura 52.

Escala de Grises para interfase líquido-gas y líquido para los escaneos 6 (arriba) y 7 (abajo).



Para el escaneo 6, los números promedio CT están en orden de los 143 para la interfase gas-líquido y 181 para la fase acuosa, en escala Housfield. Esta diferencia conduce a suponer que los hidratos se están formando debido a la diferencia de valores respecto a las condiciones iniciales del experimento. Así pues, los resultados para este escaneo no son concluyentes.

La exploración 11 arroja un número CT promedio alrededor de 21 para la interfase gas-líquido y 160 para la fase acuosa, en escala Housfield. Esto confirma la hipótesis de la formación de los cristales de hidratos de gas metano en la película.

La disparidad de las condiciones de formación obtenidas experimentalmente con respecto a las encontradas en la vigilancia tecnológica entre los dos escenarios termodinámicos es de 3.5 K

para la temperatura y 0.14 MPa para la presión. Esta disparidad es debido a la meta-estabilidad presente en el sistema de generación.

5.3.2 Comprobación para el experimento 2

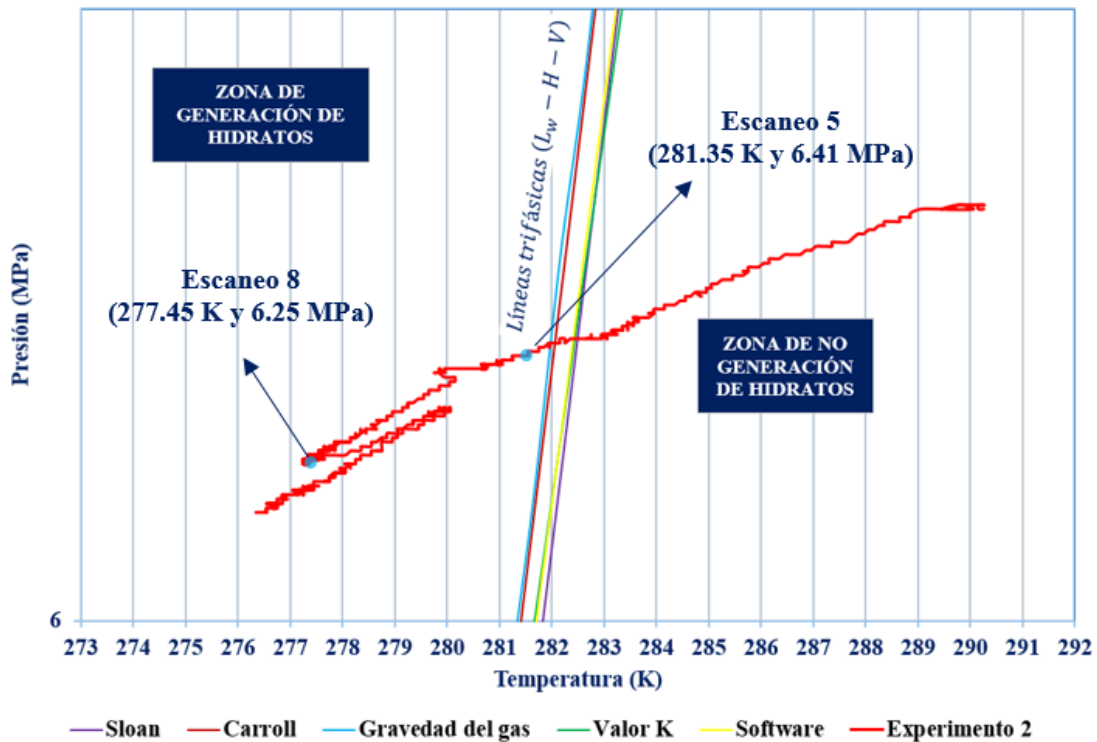
La Figura 53 muestra los resultados de la prueba experimental 2 comparados con las condiciones trifásicas de generación teóricas y los escaneos para las condiciones termodinámicas: 281.35 K (8.2 °C) y 6.41 MPa (930 psi), correspondiente para el escaneo 5; y adicionalmente, 277.45 K (4.3 °C) y 6.25 MPa (906 psi), concerniente al escaneo 8.

Vale la pena recordar que, este experimento tuvo ciertas particularidades como el aumento de los moles de metano al final de la prueba 1 y una inclinación en la celda de confinamiento. Todo lo anterior se hizo con el objetivo de estimular la creación de la capa y determinar si la película de hidrato era lo suficientemente gruesa para que la fase líquida se ocluyera, respectivamente.

Al igual que la sección anterior, ambas exploraciones se encuentran en la zona de generación de hidratos, después de las líneas trifásicas de formación. Sin embargo, a diferencia de la primera prueba, en este experimento se buscaba analizar el comportamiento del efecto memoria en las fases presentes en el sistema.

Figura 53.

Diagrama comparativo de presión-temperatura para el experimento 1 con los escaneos 5 y 12.

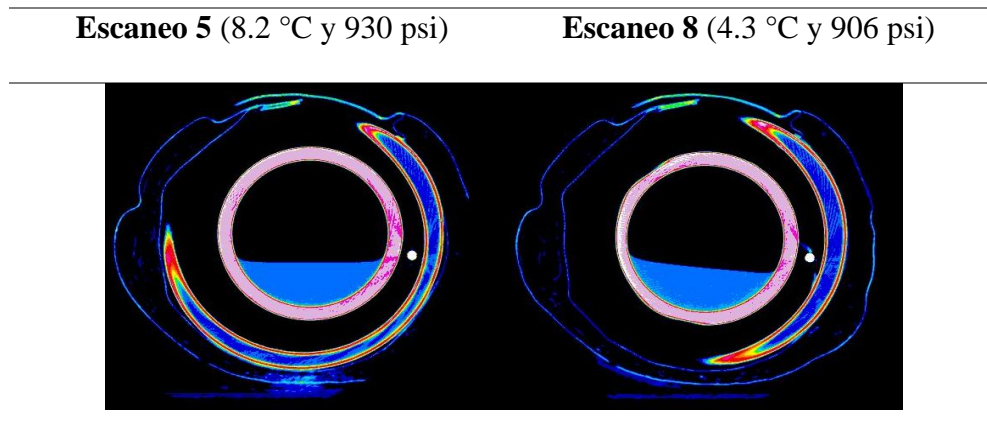


En el escaneo 8 de la Tabla 22, es evidente que el agua está en una posición que por efecto de la gravedad sería imposible si no hubiera algo que la estuviera manteniendo en esta postura. Este algo es claramente una película de cristales de hidratos.

Así pues, esta información es concluyente y permite aseverar que la capa de hidratos de gas metano se formó para el experimento 2. Sin embargo, se analizó los demás datos obtenidos para brindar más fuerza a este argumento.

Tabla 22.

Imágenes CT de los escaneos 5 y 8.



La Figura 54 expone visualmente los valores Hounsfield de la interfase gas-líquido y fase acuosa para los escaneos 5 y 8. Se puede apreciar que, para la quinta exploración, tanto en la interfase líquido-gas como para la fase líquida el comportamiento sigue una tendencia lineal con cierta dispersión en los números CT.

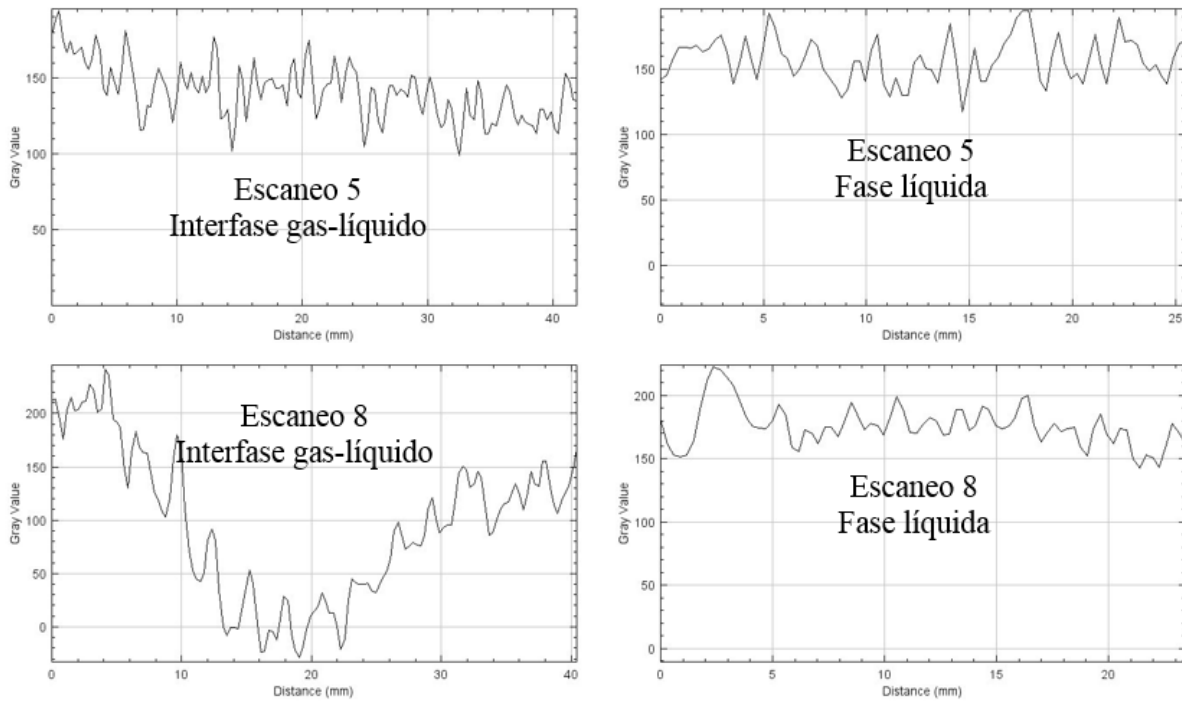
Sin embargo, para la octava exploración, se observa claramente un cambio significativo en el número Hounsfield propio de la formación de hidratos de gas; esto a pesar de que no se advierte ninguna discordancia de la interfase en el escaneo 8 en la Tabla 22.

Para el escaneo 5, los números promedio CT están en orden de los 140 para la interfase gas-líquido y 169 para la fase acuosa, en escala Hounsfield. Estos valores conducen a suponer que los hidratos no se han formado para esta condición termodinámica.

La exploración 8 arroja un número CT promedio alrededor de 103 para la interfase gas-líquido y 167 para la fase acuosa, en escala Hounsfield. Así pues, se llega a la hipótesis que la formación de la capa cristalina de hidratos se muestra de una manera evidente en la mitad de la región de interés; a causa de la inclinación que se le aplicó a la celda de confinamiento.

Figura 54.

Escala de Grises para interfase líquido-gas y líquido para los escaneos 5 (arriba) y 8 (abajo).



Con base en todo lo anterior, se concluye que si hubo formación de una capa de hidratos de gas metano en la interfase gas-líquido en el experimento 2. La disparidad de las condiciones de formación obtenidas experimentalmente con respecto a las encontradas en la vigilancia tecnológica entre los dos escenarios termodinámicos es de $3.9 K$ para la temperatura y $0.16 MPa$ para la presión.

No obstante, esta disparidad se pudo obtener debido a la aplicación un fenómeno externo al sistema, en este caso, rotar la celda de confinamiento. Sin esto, los datos no hubieran sido concluyentes. Así pues, este resultado presenta un alto grado de incertidumbre.

6. Conclusiones

Se identificaron cinco métodos para estimar las condiciones termodinámicas de formación y con ellos se determinó las zonas de generación los hidratos de gas metano. Además, con base en el método isocórico de generación, se realizaron dos pruebas de formación de hidratos de gas metano ejecutando el protocolo experimental propuesto, pero variando las condiciones iniciales.

Se propuso un protocolo de laboratorio experimental con la finalidad de formar hidratos de gas metano, implementando el método de generación isocórico en una celda de confinamiento estática en conjunto con un sistema de enfriamiento líquido. Sin embargo, tuvo que ser adecuado de acuerdo con las circunstancias atípicas durante la realización de este proyecto; así mismo, su implementación fue todo un éxito.

En el experimento 1 se formó una capa de hidrato en la interfase gas-líquido, aunque no hubo formación masiva de hidratos. Esto debido a que la prueba fue dominada por la meta-estabilidad, ya que se esperaba observar la generación de cristales de hidrato cuando el sistema entrara en la zona de formación; no obstante, solo se pudo visualizar hasta la condición termodinámica $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $742\text{ }psi$. Este fenómeno sucedió debido a la falta de un componente de agitación vigorosa que rompiera la película de cristales creada en la interfaz de los fluidos.

En el experimento 2 hubo formación de una capa de hidratos de gas metano en la interfase gas-líquido. El efecto memoria y la meta-estabilidad fueron los fenómenos que controlaron esta prueba, ya que la película pudo ser percibida hasta la condición termodinámica $4.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $906\text{ }psi$; y no en el quinto escaneo como teóricamente se esperaba. Sin embargo, esto se pudo obtener

debido a la aplicación un fenómeno externo al sistema, en este caso, rotar la celda de confinamiento.

Las disparidades de las condiciones de formación obtenidas experimentalmente con respecto a las encontradas en la vigilancia tecnológica para las pruebas experimentales 1 y 2 fueron similares. Rondado entre 3.5 *K* y 3.9 *K*, para la temperatura; y para la presión 0.14 *MPa* y 0.16 *MPa*, respectivamente.

7. Recomendaciones

Se recomienda el desarrollo de un software especializado para estimar las condiciones termodinámicas de formación teóricas de los hidratos de gas. Así mismo, que este programa de computadora se pueda implementar sinérgicamente con el protocolo experimental propuesto para suprimir en gran medida la incertidumbre creada por la injerencia humana.

Implementar un protocolo de laboratorio que combine las mediciones directas con las indirectas para tener una mejor apreciación de la formación de las estructuras experimentales. Además, que el montaje experimental cuente con un sistema de agitación vigorosa para lograr la generación masiva de los hidratos de gas.

Generar hidratos de otros componentes como el dióxido de carbono (CO_2) o metano-dióxido de carbono ($CH_4 - CO_2$) para introducir nuevos conocimientos que ayuden a entender mejor este tipo de yacimientos no convencionales.

Referencias

- Asociación Colombiana de Gas Natural - Naturgas. (2018). *Visión Sectorial Del Gas Natural En Colombia*. 80. Obtenido de [http://www.naturgas.com.co/documentos/2018/Estudio política pública - documento completo.pdf](http://www.naturgas.com.co/documentos/2018/Estudio-politica-publi-ca-documento-completo.pdf)
- Carolyn, A., Sloan, D., & Amadeu, S. (2011). *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance - 1st Edition (1st Editio)*. Gulf Professional Publishing. Obtenido de <https://www.elsevier.com/books/natural-gas-hydrates-in-flow-assurance/koh/978-1-85617-945-4>
- Carroll, J. (2020). *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. In Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier (Fourth). Elsevier. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7569-7.X5000-0>
- Carson, D., & Katz, D. (1942). *Natural Gas Hydrates*. *Transactions of the AIME*, 146(01), 150–158. . Obtenido de <https://doi.org/10.2118/942150-G>
- Deaton, W. M., & Frost E M, J. (1946). *Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines*. <https://www.osti.gov/biblio/7278165>
- Demirbas, A. (2010). *Green Energy And Technology: Methane Gas Hydrate*. In *Green Energy and Technology (Vol. 34)*. Springer-Verlag London. . Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-872-8>
- Ehrlich, D. (2001). Submarine Methane Hydrates- Potential Fuel Resource of the 21St Century. *AP Akademi of Sciences*, 5(2), 101–114.

- Englezos, P. (1993). *Clathrate Hydrates*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(7), 1251–1274. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ie00019a001>
- ExxonMobil. (2019). *Outlook for Energy: A Perspective to 2040*. *Community Care*, 1, 58. . Obtenido de <https://corporate.exxonmobil.com/Energy-and-innovation/outlook-for-energy#>
- Giavarini, C., & Hester, K. (2011). *Gas Hydrate Immense Energy Potencial and Environmental Challenges*. In *Green Energy and Technology*. Springer. . Obtenido de <https://doi.org/10.2174/97816080528511060101>
- Gibbs, J. (1928). *The collected works of J. Willard Gibbs, Thermodynamics (pp. 55–353)*. Yale University Press. . Obtenido de <file://catalog.hathitrust.org/Record/001477419>
- González, A. (2012). *Las matemáticas y la tomografía*. *Geocities*. . Obtenido de <http://www.geocities.ws/cytparatodos/vidaytierra/tomografia/index.htm>
- González, J. (2011). *Manual practico de tomografía*. . 115–190.
- Hammerschmidt, E. (1934). *Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(8), 851–855. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ie50296a010>
- Kamath, V. (1984). *Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media [Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, PA]*. . Obtenido de <https://www.osti.gov/biblio/5753228>
- Karamoddin, M., & Varaminian, F. (2014). *Study on the growth process of HCFC141b hydrate in isobaric system by a macroscopic kinetic model*. *International Journal of Refrigeration*, 44, 66–72. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.04.020>

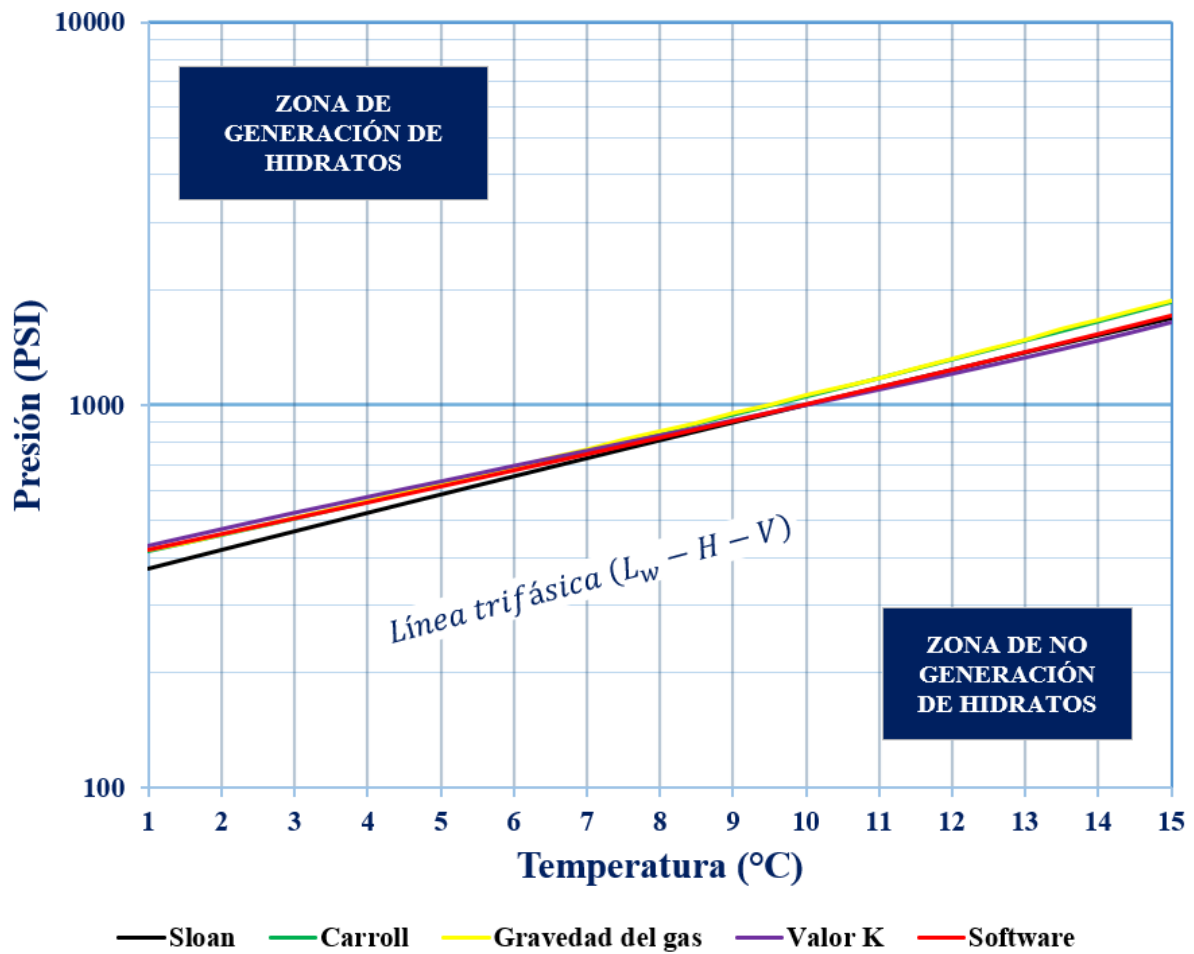
- Katz, D. (1945). *Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases. Transactions of the AIME, 160(01), 140–149.* . Obtenido de <https://doi.org/10.2118/945140-g>
- Koh, C., Sloan, E., Sum, A., & Wu, D. (2011). *Fundamentals and applications of gas hydrates. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2, 237–257.* . Obtenido de <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114152>
- Kumar, S. (2006). *Ingeniería en producción de gas.* Editorial Prentice Hall.
- Kvenvolden, K. (1988). *Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? Chemical Geology, 71(1–3), 41–51.* . Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0)
- Lal, B., & Nashed, O. (2020). *Exploration of Gas Hydrates. Springer Nature.* . Obtenido de <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-30750-9>
- Maeda, N., Kelland, M., & Wood, C. (2018). *Ranking of kinetic hydrate inhibitors using a high pressure differential scanning calorimeter. Chemical Engineering Science, 183, 30–36.* . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.006>
- Makogon, Y., P.I., M., & F., R. (1997). *Hydrates of hydrocarbons. PennWell Publishing Co., Tulsa, OK (United States).* . Obtenido de <https://www.osti.gov/biblio/665385>
- Max, M. (2003). *Natural Gas Hydrate In Oceanic and Permafrost Environments (M. D. Max (ed.); Vol. 5). Springer Netherlands.* . Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4387-5>
- Mees, F., & et.al. (2003). *Applications of X-ray Computed tomography in the Geosciences. In P. Mees, F., Swennen, R., Van Geet, M., and Jacobs (Ed.), The Geological Society London (Issue 9, pp. 8–70).*
- Méndez, C. (2016). *Estudio de la Cinética de Formación de Hidratos de Gas Natural de um Pozo Productor de la Región Marina de México.* . Instituto Politécnico Nacional.

- Nguyen, N., Galib, M., & Nguyen, A. (2020). *Critical Review on Gas Hydrate Formation at Solid Surfaces and in Confined Spaces - Why and How Does Interfacial Regime Matter? Energy and Fuels*. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01291>
- Ohmura, R., Ogawa, M., Yasuoka, K., & Mori, Y. (2003). *Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: Search for the nature of the “memory effect.” Journal of Physical Chemistry B*. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/jp027094e>
- Outlook BP. (2019). *BP Energy Outlook. BP Pcl.*. Obtenido de <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>
- Richon, D. (1996). *New experimental developments for phase equilibrium measurements. Fluid Phase Equilibria, 116(1–2), 421–428.*. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02914-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02914-1)
- Ripmeester, J., Tse, J., Ratcliffe, C., & Powell, B. (1987). *A new clathrate hydrate structure. Nature, 325(6100), 135–136.*. Obtenido de <https://doi.org/10.1038/325135a0>
- Roozeboom, H. (1884). *Sur l'hydrate de chlore. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, 3(2), 59–72.*. Obtenido de <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/recl.18840030203>
- Sloan., E., Koh, C., & Koh, C. (2008). *Clathrate Hydrates of Natural Gases. In Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press.*. Obtenido de <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
- Thakur, N., & Rajput, S. (2011). *Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques. In Journal of Chemical Information and Modeling (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.*. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14234-5>

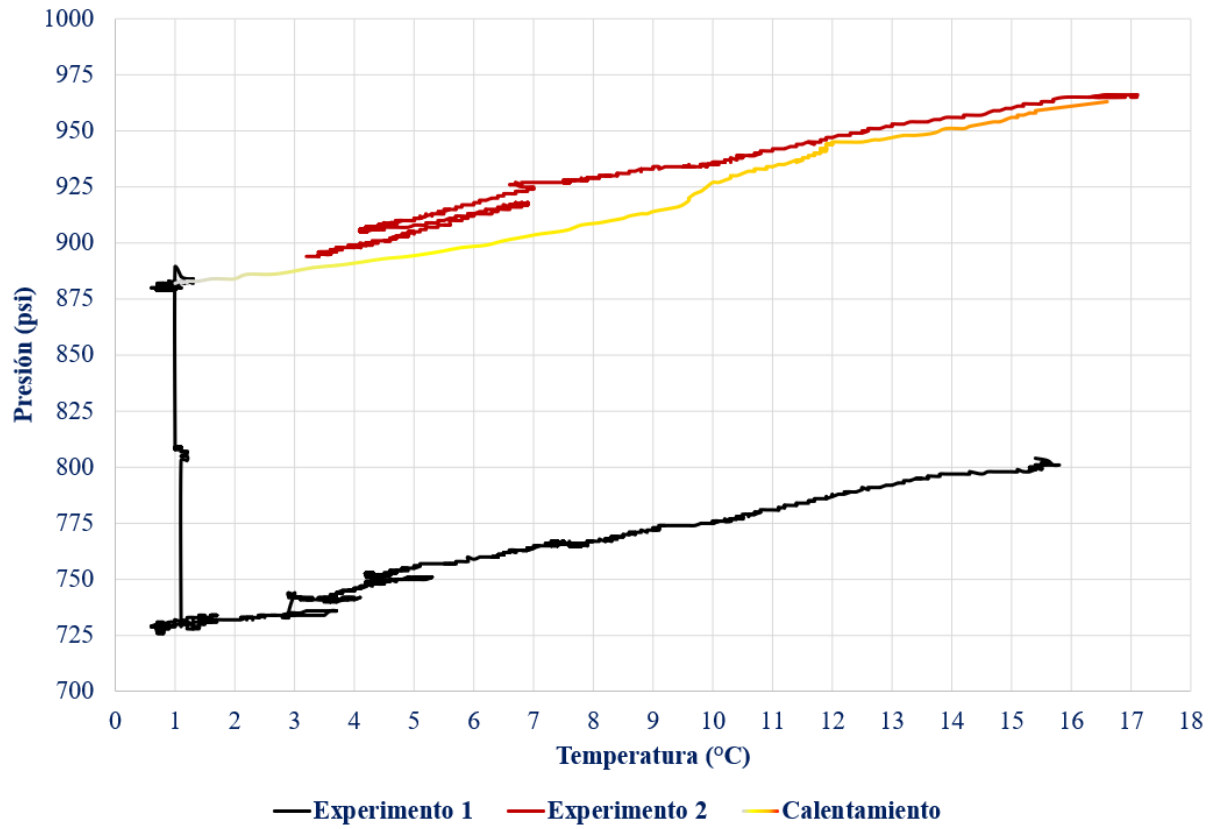
- UPME. (2016). *Balance de Gas Natural en Colombia 2016-2025. Unidad de Planeación Minero Energética. 69, 33.* . Obtenido de www.upme.gov.co
- Vásquez, H. (2012). Hidratos de Gas. . *Revista Universidad Eafit, 102, 87–96.*
- Vesga, M. (2013). *Construcción e interpretación de la zona de estabilidad de los hidratos de gas en el caribe colombiano en sísmica 3-D como herramienta para futura exploración.* . Obtenido de <http://noesis.uis.edu.co/handle/123456789/25955>
- Von Stackelberg, M., & Müller, H. (1954). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie.* Obtenido de <https://doi.org/10.1002/BBPC.19540580105>
- World Energy Council. (2017). *World Energy Perspectives 2017. An initial focus on the futuro of gas in the grand energy transition derived from the 2016 world energy.* . Obtenido de <https://www.worldenergy.org/assets/downloads/WEC-Executive-Summary-Gas-Report-WEB.pdf>
- Yuguang, Y., & Changling, L. (2013). *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications (1st ed.). Springer Berlin Heidelberg.* Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31101-7>

Apéndices

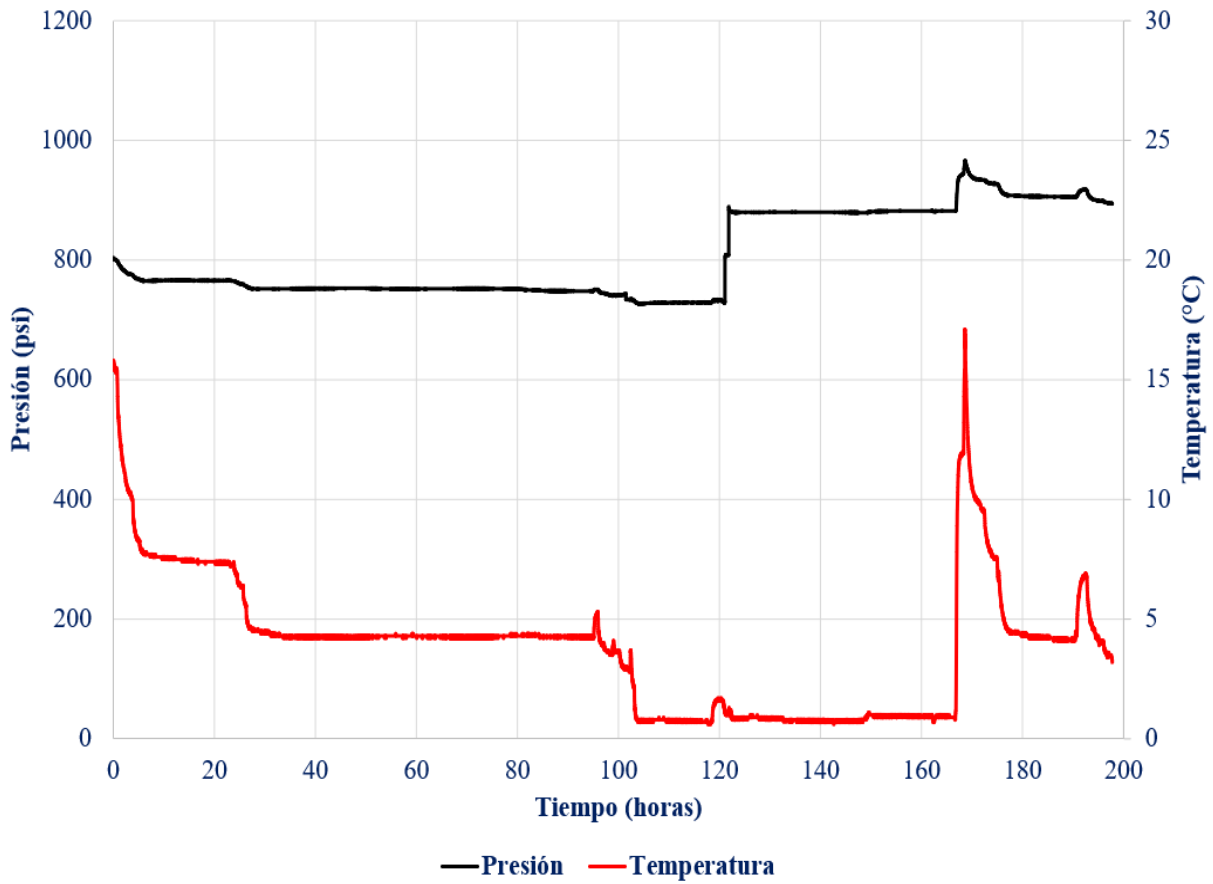
Apéndice A. Gráfica comparativa de las condiciones teóricas de formación de los hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.



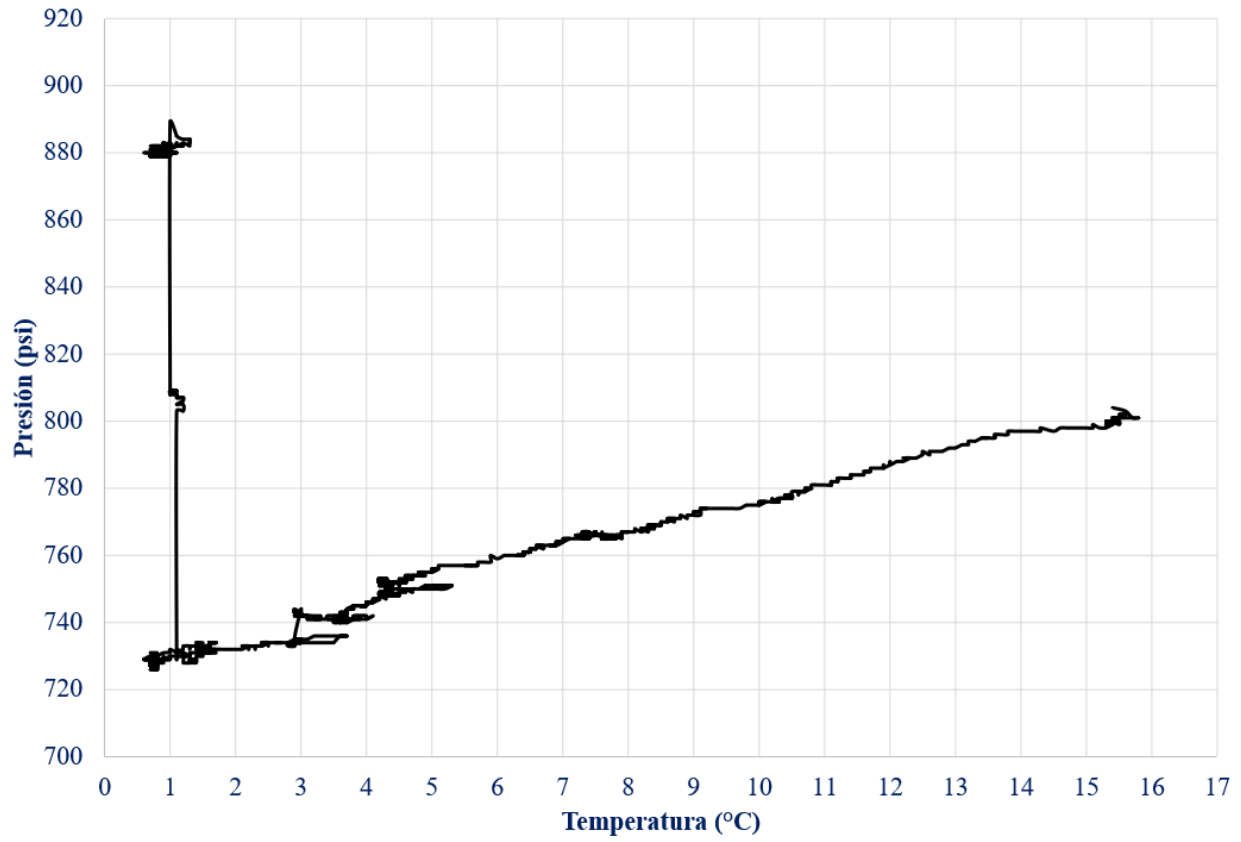
Apéndice B. Diagrama presión-temperatura de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.



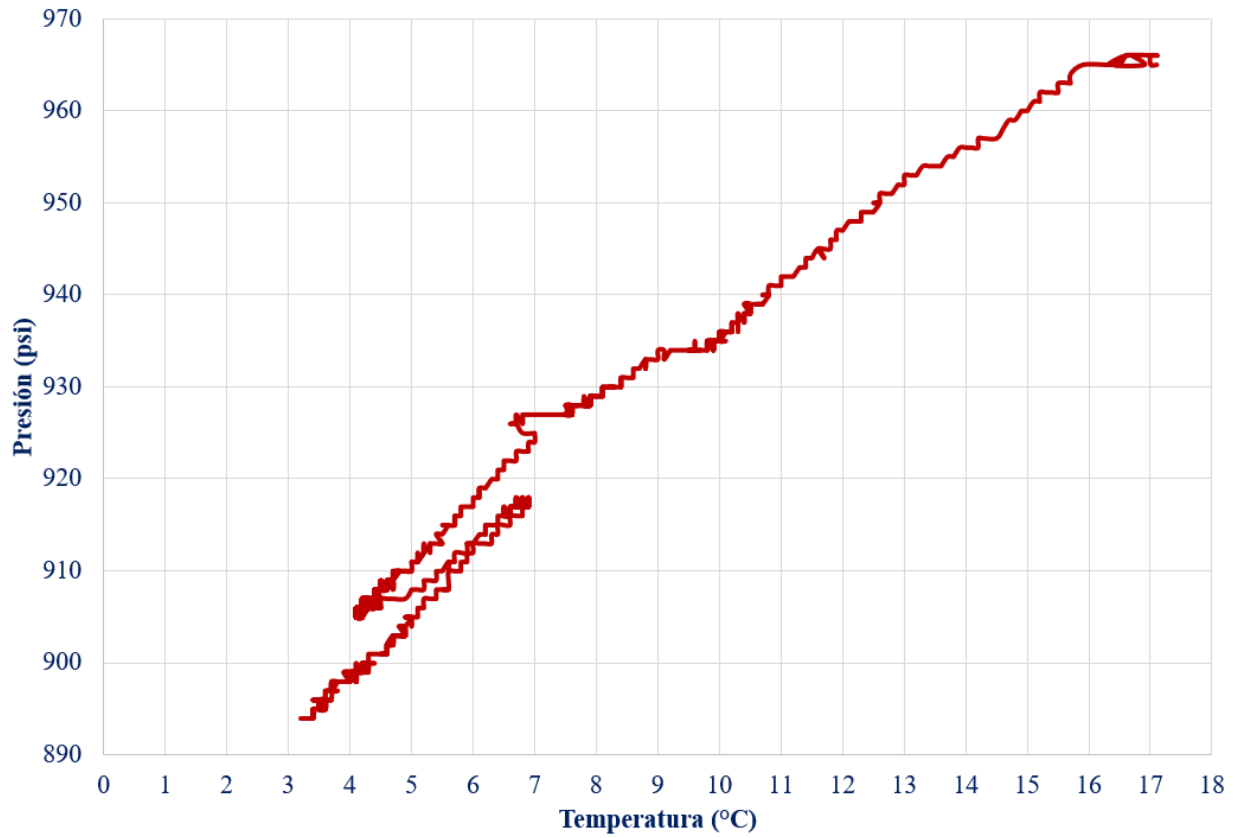
Apéndice C. Diagrama presión-temperatura contra tiempo de todo el experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio



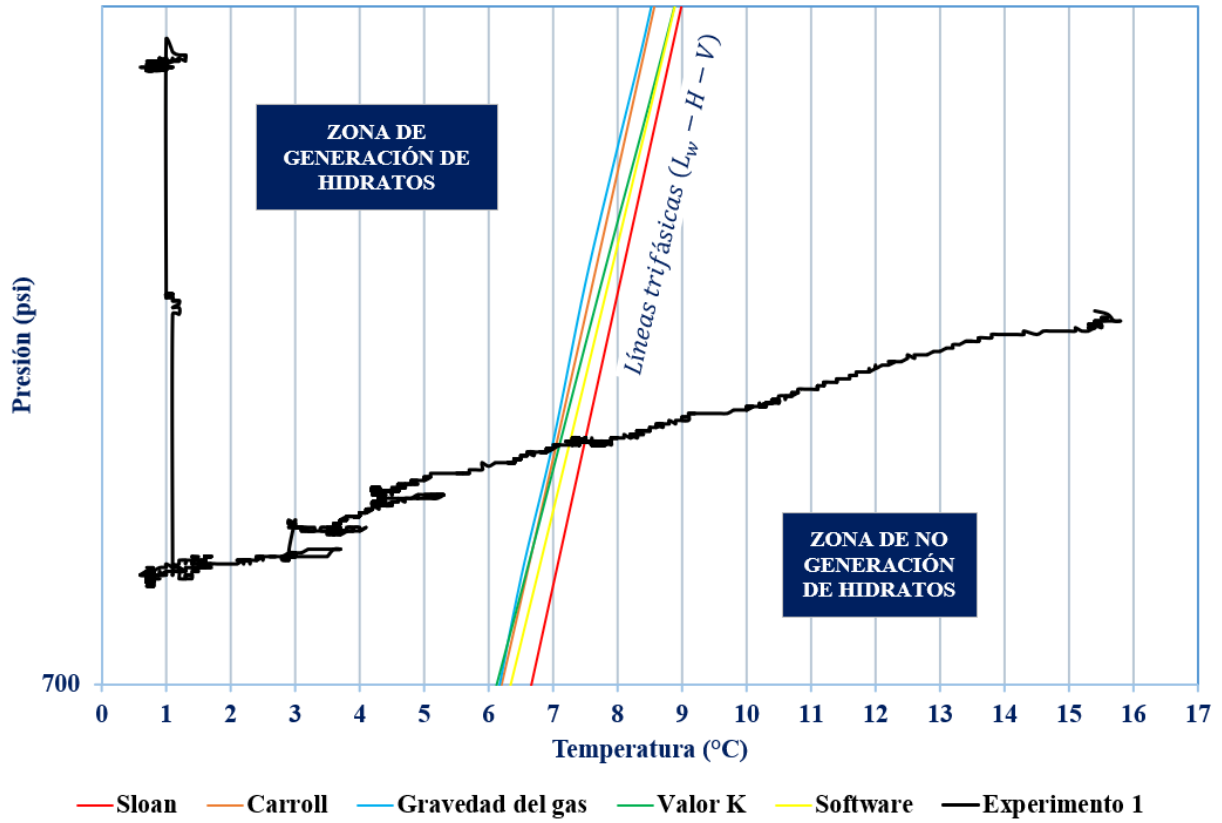
Apéndice D. Diagrama presión-temperatura del primer experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.



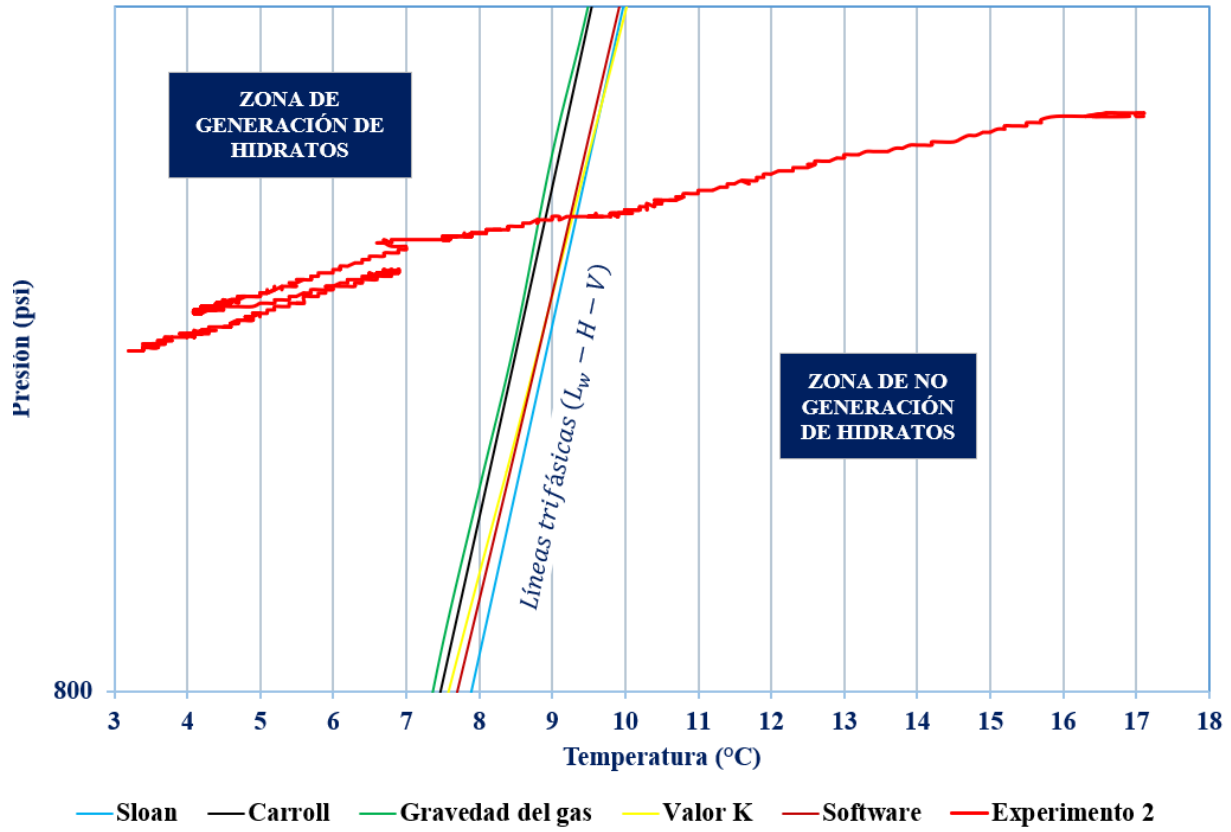
Apéndice E. Diagrama presión-temperatura del segundo experimento de generación de hidratos de gas metano en unidades de laboratorio.



Apéndice F. Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 1 en unidades de laboratorio.

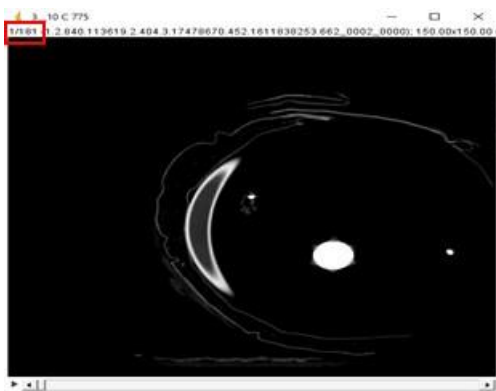


Apéndice G. Diagrama comparativo entre las condiciones de formación teóricas con el diagrama de presión-temperatura de experimento 2 en unidades de laboratorio.



Apéndice H. Metodología para el procesamiento de imágenes utilizando el software**ImageJ.**

5. Se realizaron los escaneos utilizando el tomógrafo, que inicialmente toma 181 imágenes, como se muestra en la figura siguiente.



6. Una vez obtenidos los escaneos para las 16 condiciones de temperatura y presión, se seleccionaron las carpetas correspondientes al rango de estudio definido en la sección anterior.

7. Luego, con ayuda del software ImageJ se seleccionaron nueve escaneos correspondientes a las imágenes 20, 74, 85, 86, 87, 94, 105, 117 y 143 de la condición de 10 °C y 775 psia, de las cuáles la primera, es decir la imagen 20 se utilizó como referencia para calcular las distancias de los siguientes ocho escaneos, ya que es allí donde se empieza a detectar el extremo de la celda.

8. A continuación, se calculó, con ayuda de EXCEL como se muestra en la tabla inferior, la distancia a la cual se encontraban los escaneos 74, 85, 86, 87, 94, 103, 117 y 143, del escaneo 20. Esto teniendo en cuenta que los escaneos están espaciados en 6,25 micras el uno del otro. A partir de esta información se calculó la posición de cada imagen.

3 @ 10 °C- 775 PSI	
Distancia (micras)	Escaneo
0	20
337,5	74
406,25	85
412,5	86
418,75	87
462,5	94
531,25	105

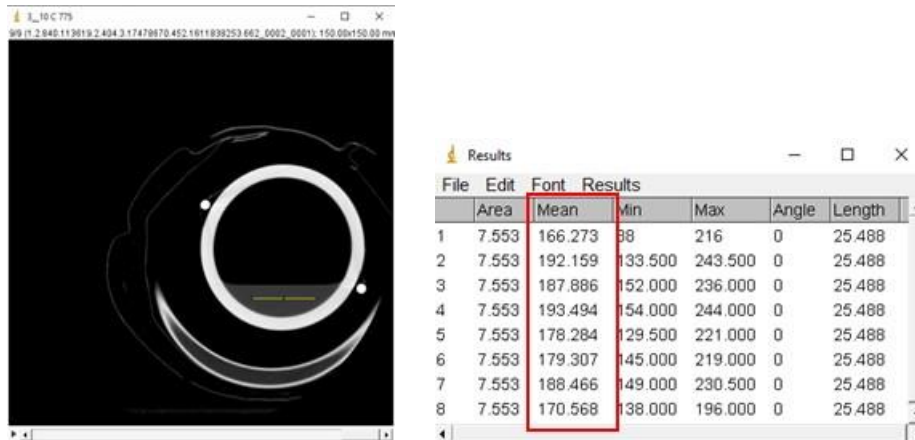
9. Una vez establecidas las distancias para las condiciones de 10°C y 775 Psi, se comparó la imagen 20 de las condiciones mencionadas en el numeral anterior, con cada una de las condiciones de la prueba. Encontrando así la distancia 0 para cada condición de temperatura y presión.

10. Luego se procede a encontrar matemáticamente los escaneos a las distancias establecidas en el numeral 4.

11. Este proceso se realizó para todas las condiciones de presión y temperatura y se seleccionaron las siguientes imágenes:

Experimento 1							
Condiciones De La Prueba							
Distancia (micras)	10°C y 775	8.2°C y	7.4 y 765	7°C y	6.5°C y	5.6°C y	4.6°C y
	PSIA	768 PSIA	PSIA	763	760	757	753
				PSIA	PSIA	PSIA	PSIA
0	20	20	14	14	14	14	14
337,5	74	74	68	68	68	68	68
406,25	85	85	79	79	79	79	79
412,5	86	86	80	80	80	80	80
418,75	87	87	81	81	81	81	81
462,5	94	94	88	88	88	88	88
531,25	105	105	99	99	99	99	99
606,25	117	117	111	111	111	111	111
768,75	143	143	137	137	137	137	137

12. Se procede a abrir las capetas que contienen los escaneos para cada condición y con la ayuda del software se establece una línea para el líquido, con el objetivo de comprobar que los cambios en los valores de CT en la zona de líquido no cambian significativamente, como se evidencia en la imagen siguiente.



Estos valores se generaron para cada condición del experimento en las diferentes posiciones mencionadas anteriormente con el fin de su posterior procesamiento en Excel.

13. Se realizó el mismo proceso descrito en el numeral 7, pero estableciendo una línea de hidrato, que se ubicó en la interfase líquido gas y se obtuvieron los valores promedio de CT en la interfase de cada escaneo. Información que se recopiló en Excel para su posterior análisis.

