

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas**

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

**Determinación experimental del equilibrio de
fases en la formación de hidratos de las
mezclas: $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_{22} +$
 $\text{CO}_2 + \text{Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB)}$**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

Ing. Pedro Esquivel Mora

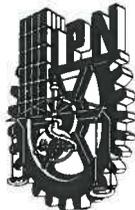
Director de Tesis

Dr. Luis Alejandro Galicia Luna



Ciudad de México

Diciembre 2017



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 10:00 horas del día 24 del mes de noviembre del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“Determinación experimental del equilibrio de fases en la formación de hidratos de las mezclas H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂ y H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂+Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB)”

Presentada por el alumno:

ESQUIVEL

MORA

PEDRO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	6	0	5	0	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. ALFREDO PIMENTEL RODAS

DR. JIN AN WANG

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 6 del mes Diciembre del año 2017, el (la) que suscribe Pedro Esquivel Mora alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro A160509, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Luis Alejandro Galicia Luna y cede los derechos del trabajo intitulado Determinación experimental del equilibrio de fases en la formación de hidratos de las mezclas: $H_2O + C_{10}H_{22} + CO_2$ y $H_2O + C_{10}H_{22} + CO_2 +$ Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB), al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección pedro.esquivelmora@outlook.com, lgalicial@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Pedro Esquivel Mora

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), especialmente a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

A las instituciones que me brindaron el apoyo económico durante mis estudios de posgrado, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Programa Institucional de Formación de Investigadores del IPN.

Especial agradecimiento a mi asesor, Dr. Luis Alejandro Galicia Luna, por los consejos y conocimientos brindados y por el apoyo otorgado para el desarrollo y realización de este trabajo.

A los miembros de jurado, que sin lugar a dudas sus comentarios y observaciones mejoraron la calidad de este trabajo. Al Dr. José Javier Castro Arellano, al Dr. Roberto Limas Ballesteros, al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez, al Dr. Alfredo Pimentel Rodas y al Dr. Jin An Wang.

A mis padres, por su apoyo y motivación incondicionales, por sus esfuerzos y confianza brindada en mí para la culminación de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de trabajo Birzavit, Luis Eduardo, Ángel, Jaime, José, Mario y Raúl por su buen humor y grata convivencia, haciendo del laboratorio una estadía más agradable.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	v
NOMENCLATURA	vi
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN	1
1 GENERALIDADES	5
1.1 Panorama de la industria petrolera en México	5
1.2 Hidratos de gas	6
1.2.1 Antecedentes de los hidratos de gas	7
1.2.2 Estructura de los hidratos de gas	9
1.2.3 Clasificación de los hidratos de gas	11
1.2.4 Condiciones de formación.....	15
1.3 Cinética de formación	16
1.3.1 Nucleación.....	17
1.3.2 Crecimiento de cristales	19
1.3.3 Disociación.....	21
1.4 Diagrama de fases	25
1.4.1 Regla de las fases	29
1.5 Inhibidores y promotores termodinámicos	30
1.6 Aplicaciones de los hidratos de gas	32
1.7 Equipos experimentales para la determinación de puntos de disociación.	35
1.8 Estado del arte	41

ÍNDICE

2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
2.1	Principio de operación del equipo experimental utilizado.....	47
2.2	Equipo experimental	48
2.3	Procedimiento experimental.....	51
2.4	Preparación de mezclas.....	51
2.5	Determinación del punto de disociación.....	53
2.6	Determinación de la incertidumbre experimental.....	55
3	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	59
3.1	Equilibrio (A-H-G) para el sistema H_2O+CO_2	60
3.2	Equilibrio (A-H-G) para el sistema H_2O+N_2	62
3.3	Equilibrio (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$	64
3.4	Equilibrio (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$	66
	CONCLUSIONES.....	72
	RECOMENDACIONES.....	73
	BIBLIOGRAFÍA	74
	ANEXO A: Calibración de instrumentos de medición.....	86
	Calibración de transductores de presión.....	86
	Calibración de termómetro de platino	89
	Calibración de la balanza comparadora	93
	ANEXO B: Metodología de pesadas sucesivas.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura de un hidrato de gas.	7
Figura 2.-Tipos de enlaces en la formación de la molécula anfitriona.	10
Figura 3.- Clasificación de los hidratos de gas según la molécula huésped.....	12
Figura 4 .-Cavidades que conforman la estructura sI.....	13
Figura 5.- Cavidades que conforman la estructura sII.	14
Figura 6.- Cavidades que conforman la estructura sH.	15
Figura 7.- Diagrama P vs T para la formación de hidratos.	17
Figura 8.- Nucleación pre-hidratada.....	18
Figura 9.- Nucleación local.	19
Figura 10.- Cinética de crecimiento de cristales.	21
Figura 11.- Mecanismo de disociación de un hidrato de gas.	22
Figura 12.- Disociación de una partícula de un hidrato de gas.	23
Figura 13.- Método directo para la determinación de la disociación de hidratos de gas.	24
Figura 14.- Método indirecto para la determinación de la disociación de hidratos de gas.	25
Figura 15.- Diagrama de fases P-T para la formación de hidratos del sistema H ₂ O+CO ₂	26
Figura 16.- Diagrama de fases P-T para la formación de hidratos de componentes del gas natural.....	28
Figura 17.- Estructura de un semi-clatrato de TBAB.....	31
Figura 18.- Morfologías de hidratos de lactato de tetrabutil amonio.	36
Figura 19.- Equipo experimental del método isotérmico.	37
Figura 20.- Equipo experimental del método isobárico.	39
Figura 21.- Equipo experimental del método isocórico.	40
Figura 22.- Diagrama del equipo experimental utilizado en la determinación de puntos de disociación de hidratos de gas.	49
Figura 23.- Determinación del punto de disociación-separación de curvas.....	53
Figura 24.- Determinación del punto de disociación.	54
Figura 25.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H ₂ O+CO ₂	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 26.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H_2O+N_2	63
Figura 27.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$	65
Figura 28.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) de los sistemas H_2O+CO_2 y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$	66
Figura 29 Comparación de las condiciones de equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$	68
Figura 30.- Comparación del diagrama de fases (A-H-G) de los sistemas H_2O+CO_2 y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$	69
Figura 31.- Comparación del diagrama de fases (A-H-G) de los sistemas H_2O+CO_2+TBAB y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$	70
Figura A1.- Balanza de pesos muertos.	86
Figura A2.- Equipo experimental para la calibración del transductor de presión.	87
Figura A3.- Curva de calibración para el transductor de presión.	88
Figura A4.- Desviación experimental de presión vs masa de la balanza de pesos muertos.	89
Figura A5.- Diagrama P-V para un fluido puro.	90
Figura A6.- Equipo experimental para la calibración del termómetro de platino.	91
Figura A7.- Punto de saturación a temperatura constante en el diagrama P- τ del CO_2	92
Figura A8.- Curva de calibración para el termómetro de platino.	92
Figura A9.- Desviación experimental de la temperatura vs temperatura calculada.	93
Figura A10.- Balanza comparadora.	93
Figura A11.- Masa patrón clase E-1 de 1 Kg.	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Aportaciones significativas sobre hidratos de gas.	8
Tabla 2.- Propiedades de las estructuras sI, sII y sH.	15
Tabla 3.- Datos experimentales del equilibrio de fases para el sistema H_2O+CO_2	27
Tabla 4.- Condiciones para el equilibrio de puntos cuádruples Q_1 y Q_2	27
Tabla 5.- Sustancias químicas utilizadas para la preparación de mezclas.	51
Tabla 6.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) del sistema H_2O+CO_2	60
Tabla 7.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) del sistema H_2O+N_2	62
Tabla 8.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$ al 5, 10 y 30 % peso de $C_{10}H_{22}$ en solución.	64
Tabla 9.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$ al 10 % en peso de $C_{10}H_{22}$ y diferentes concentraciones de TBAB (10, 20 y 30 % peso en solución).	67

NOMENCLATURA

T	Temperatura
K	Unidad de temperatura, Kelvin
P	Presión
MPa	Unidad de presión, Megapascal
GPa	Unidad de presión, Gigapascal
kPa	Unidad de presión, kilopascal
m	Masa
Kg	Unidad de masa, kilogramo
gr	Unidad de masa, gramos
mg	Unidad de masa, miligramos
ρ	Densidad (gramos/mililitro)
cm ³	Unidad de volumen, centímetros cúbicos
m ³	Unidad de volumen, metros cúbicos
ml	Unidad de volumen, mililitros
μ l	Unidad de volumen, microlitros
ppm	Partes por millón (miligramos/litro)
MMbd	Millones de barriles por día
Å	Unidad de longitud, Angstrom
L _G	Gas condensado
A	Agua en fase líquida
H	Hidrato
I	Agua en fase sólida
G	Gas
L	Líquido
He	Helio
H ₂	Hidrógeno
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno

NOMENCLATURA

H ₂ O	Agua
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
SO ₂	Dióxido de azufre
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
SF ₆	Hexafluoruro de azufre
CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₆ O ₂	Etilenglicol
C ₃ H ₈	Propano
i-C ₄ H ₁₀	Isobutano
C ₅ H ₁₂	Pentano
i-C ₅ H ₁₂	Isopentano
C ₅ H ₁₀	Ciclo pentano
C ₆ H ₁₄	Hexano
C ₇ H ₁₆	Heptano
C ₁₀ H ₂₂	Decano
TBAB	Bromuro de tetrabutil amonio (por sus siglas en inglés)
TBAF	Fluoruro de tetrabutil amonio (por sus siglas en inglés)
TBAL	Lactato de tetrabutil amonio (por sus siglas en inglés)
TBAC	Cloruro de tetrabutil amonio (por sus siglas en inglés)
TBANO ₃	Nitrato de tetrabutil amonio (por sus siglas en inglés)
HON	Nucleación homogénea (por sus siglas en inglés)
HEN	Nucleación heterogénea (por sus siglas en inglés)
THI	Inhibidores termodinámicos (por sus siglas en inglés)
LDHIs	Inhibidores de baja dosificación (por sus siglas en inglés)
PT-100	Termómetro de resistencia de platino de 100 Ω
HPLC	Cromatografía líquida de alto rendimiento (por sus siglas en inglés)
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (por sus siglas en inglés)
u_c	Incertidumbre combinada
U_c	Incertidumbre expandida

RESUMEN

Actualmente, se han buscado nuevas aplicaciones para los hidratos de gas, sin embargo, para el desarrollo de procesos es necesario datos experimentales de la formación de hidratos.

Debido a ello, se estudió el comportamiento de los puntos de disociación de hidratos de los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$ (bromuro de tetrabutil amonio). Para esto se determinó experimentalmente, la disociación de hidratos utilizando un equipo experimental basado en una técnica isocórica no visual. El cual consiste, principalmente en: una celda de equilibrio, un recirculador termostático, una bomba de presurización tipo jeringa, sensores e indicadores de presión y temperatura, un sistema de agitación magnética y una unidad de adquisición de datos.

Con el objetivo de conocer la incertidumbre experimental en las variables termodinámicas, se realizó la calibración de los instrumentos de medición de temperatura y presión en un intervalo de temperatura de 258.15 K a 293.15 K y presiones de hasta 35 MPa.

El equipo experimental utilizado se validó, al comparar los puntos de disociación, obtenidos en este trabajo de tesis, de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ con los datos reportados en la literatura internacional. Posteriormente, se determinaron las condiciones de presión y temperatura para la disociación de hidratos de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, en un intervalo de presión de 1.690 a 4.021 MPa y temperaturas de 275.92 a 282.51 K. Además, se adicionó un promotor termodinámico (TBAB) con el objetivo de estudiar el efecto la formación de hidratos, encontrando un desplazamiento en las condiciones de disociación de hidratos en el intervalo de temperaturas de 282 a 291 K aproximadamente. Se encontró que la presencia del $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ no participa en la formación de hidratos en la mezcla mencionadas.

Finalmente, se determinó la incertidumbre experimental de los datos obtenidos en este trabajo, reportando una incertidumbre expandida máxima de 0.28 K para la temperatura, 0.07 MPa en presión y composiciones de 0.15 % en peso.

ABSTRACT

Currently, new applications for gas hydrates have been sought, however, the development of processes needs experimental data on the formation of hydrates.

For the above mention reason, the behavior of hydrates dissociation points for $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$ (tetrabutylammonium bromide) systems were studied. For that, the hydrate dissociation conditions were measured using an experimental equipment based in a non-visual isochoric technique. Briefly, the experimental apparatus consists of an equilibrium cell, a thermostatic bath, a syringe pump, temperature and pressure indicators, a magnetic stirring system and an electronic acquisition unit.

In order to know the experimental uncertainty of the thermodynamic data obtained, the temperature and pressure sensors were calibrated in a temperature range of 258.15 to 293.15 K and pressures up to 35 MPa.

The experimental equipment used was validated measuring hydrate dissociations conditions for $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ systems, obtained in this dissertation, and compare the results with the international literature data. Subsequently, the hydrate dissociations conditions for $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ system were obtained in a pressure range of 1.690 to 4.021 MPa and temperatures between 275.92 and 282.51 K. Besides, a thermodynamic promoter (TBAB) has been added in order to study the effect it has on the determination of the phase equilibrium, watching a phase equilibrium displacement in a temperature range of approximately 282.00 to 291.00 K. It was determined that the $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ presence does not participate in the hydrate formation.

Finally, the combined expanded uncertainty from the data obtained in this work was estimated, obtaining 0.28 K in temperature, 0.07 MPa in pressure and 0.15 % weight in composition.

INTRODUCCIÓN

Desde la industrialización, el petróleo ha sido la base de la aportación energética a nivel mundial. Por tal motivo, los yacimientos de los cuales el crudo es extraído durante muchos años se encuentran en una etapa de madurez, es decir, su producción se encuentra en declive y además cada vez se obtienen mayores volúmenes de agua (Arnold, y otros, 2004). El exceso de agua extraída como subproducto durante la explotación del petróleo, representa un costo significativo adicional para la industria, debido a los procesos de separación y tratamiento de estas aguas (Bailey, y otros, 2000).

En México, se encuentra uno de los campos petroleros más grandes a nivel mundial, Cantarell (Sorrell, y otros, 2012). Debido a su sobre explotación, actualmente se le considera como un complejo maduro (Morales, y otros, 2014). Sin embargo, en el 2013 la producción en Cantarell representó el 14.7% de la producción total de petróleo en México y se estiman volúmenes de petróleo considerables por recuperar de este campo, motivo por el cual sigue siendo de interés para la industria petrolera (Romo, 2015). Por esta razón, la industria energética ha invertido recursos económicos para el control y manejo del agua producida durante la extracción de hidrocarburos (Arnold, y otros, 2004; Bailey, y otros, 2000).

Durante el proceso de producción de petróleo crudo, es común la presencia de salmueras (soluciones salinas) como subproducto de la extracción, la cual proporciona al crudo propiedades corrosivas, por lo que la vida útil de equipos y líneas de transporte se ven afectadas. Por tales razones es necesario separar el agua del petróleo crudo (Pérez y Garfías, 2002). Para ello, comúnmente se utilizan métodos mecánicos, térmicos, eléctricos o bien la utilización de agentes químicos que ayuden a la coalescencia del agua cuando esta se encuentra en forma de emulsión para, posteriormente, separarla mediante métodos físicos (Marfisi y Salager, 2004). El inconveniente con estos métodos de deshidratación son los elevados costos y el impacto ambiental que trae consigo el uso de agentes químicos, por lo que debido a las normas ambientales las industrias petroleras deben desarrollar tecnologías sustentables y amigables con el medio ambiente (Arnold, y otros, 2004).

Actualmente, los hidratos de gas son considerados como una tecnología de separación innovadora (Chatti, y otros, 2005). Los hidratos de gas son sólidos cristalinos conformados por agua, los cuales contienen un gas de bajo peso molecular en su interior bajo condiciones termodinámicas específicas, generalmente, altas presiones y bajas temperaturas (Collett, Lewis, y Uchida, 2000). Algunas aplicaciones más recientes de los hidratos de gas son: suministro de gas natural, almacenamiento de gases, separación de gases, separación de petróleo y gas, procesos de desalinización del agua, biotecnología, ingeniería de alimentos y la separación de líquidos iónicos (Eslamimanesh, y otros, 2012).

En la literatura, se ha encontrado un amplio estudio sobre la formación de hidratos en presencia de hidrocarburos ligeros en fase gas, tales como metano, etano y propano (Sloan y Koh, 2008). Sin embargo, para proponer una alternativa para separar el agua del petróleo, a través de la formación de hidratos, es necesario estudiar y determinar experimentalmente las condiciones de formación de hidratos con diferentes hidrocarburos. Posteriormente, realizar estudios con mezclas de estos hidrocarburos, hasta alcanzar la composición de un crudo real, la cual consiste en una serie de hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos, aromáticos, así como también la presencia de gases como hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, etc. (Groisman, 2016).

En consecuencia, esta tesis tiene como objetivo estudiar el comportamiento de la mezcla $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$ en la disociación de hidratos, así como también conocer el efecto que ejerce en el equilibrio de fases (A-H-G) de la mezcla mencionada, el agregar bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) en el sistema.

El contenido del presente trabajo consta de resumen, introducción, tres capítulos, conclusiones, recomendaciones, bibliografía y un anexo. A continuación se realiza una breve descripción del contenido:

El capítulo 1 contiene definición, características, clasificación, cinética y aplicaciones de los hidratos de gas, así como también las técnicas experimentales para la determinación del equilibrio de fases (A-H-G) y el estado del arte.

En el Capítulo 2, se describen la metodología experimental, el equipo y procedimiento experimental utilizados para la realización de esta investigación, la determinación del punto de

INTRODUCCIÓN

disociación de hidratos, así como también el análisis de la incertidumbre experimental de los resultados obtenidos.

En el Capítulo 3 se presentan y analizan los resultados de la validación del equipo utilizado, a través de la determinación de la disociación de hidratos para los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$. Se presentan las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, realizando un análisis de los efectos de la composición del decano en la mezcla. Así mismo, se presentan las condiciones del equilibrio de fases para el sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$, analizando los efectos del promotor termodinámico.

Finalmente, se dan conclusiones a partir de los resultados obtenidos en este trabajo y algunas recomendaciones técnicas, con el objetivo de mejorar investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1
GENERALIDADES

1 GENERALIDADES

Para la realización de este trabajo, es necesario conocer las bases y conceptos fundamentales que ayudarán a comprender el motivo de esta investigación así como el desarrollo de la misma. Por esta razón, en este capítulo se presenta el panorama y problemática de los yacimientos petroleros en México, la definición, antecedentes, clasificación, cinética y aplicaciones de los hidratos de gas. Adicionalmente, se mencionan algunos agentes termodinámicos como inhibidores y promotores, capaces de modificar las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), así como también, los equipos experimentales utilizados para la determinación estas condiciones. Finalmente, se presenta un resumen de los estudios actuales, relacionados con el tema de esta investigación.

1.1 Panorama de la industria petrolera en México

Desde la primera década del siglo XX, se ha llevado a cabo la explotación de yacimientos petroleros en México, colocándolo como el segundo productor de petróleo a nivel mundial (Sorrell, y otros, 2012). En 1971, se descubrió uno de los yacimientos más grandes del mundo, Cantarell, alcanzando su pico de producción de 2.2 MMbd (Romo, 2015).

Del activo Cantarell se produce petróleo pesado (de hasta 24 °API), compuestos azufrados, metales y agua, esto debido a la alta permeabilidad y porosidad de sus pozos (Romo, 2015). Se considera que Cantarell es un campo petrolero maduro, ya que durante la extracción de petróleo se tienen grandes cantidades de agua (Ríos, y otros, 2016). Uno de los proyectos de producción para la industria petrolera de México, es la inversión para la recuperación secundaria de este activo, estabilizando su producción y, eventualmente, hacerla más rentable y segura, ya que se estima una recuperación de 2,641 MMbd (PEMEX, 2017).

Durante la extracción de hidrocarburos, la presencia de agua es considerada como un subproducto indeseado, ya que ocasiona severos daños a equipos y líneas de transporte, por lo que su manipulación y separación representa un costo significativo adicional para la industria (Arnold, y otros, 2004). Por otra parte, la composición del agua (gases disueltos, ácidos orgánicos, bacterias, sólidos y trazas de hidrocarburos), hace imposible que sea vertida al medio ambiente, por lo que es necesario realizar un tratamiento previo, para poder regresar estas aguas al medio ambiente o bien para ser utilizada en la industria (Abdou, y otros, 2011).

Por las características de los hidratos de gas, tales como selectividad, simplicidad y capacidad de almacenamiento, se les considera como un proceso de separación (Giavarini y Hester, 2011). Sin embargo, es necesario realizar un estudio teórico-económico para precisar los aspectos involucrados con la formación de hidratos, y determinar la posibilidad del desarrollo de un proceso de separación alternativo (Eslamimanesh, y otros, 2012).

Desde 1927 con su aparición en la industria petrolera, la formación de hidratos de gas se han considerado como indeseables, ya que se determinó que la presencia de estos sólidos ocasionaban bloqueos en los ductos donde el gas natural se transportaba, por lo que las compañías petroleras se han enfocado en inhibir o retardar su formación (Carroll, 2009). Sin embargo, actualmente se investigan nuevas aplicaciones para los hidratos de gas, no solo en la industria petrolera, sino también en otros campos como remediación ambiental, entre las cuales se encuentra la captura, transporte y almacenamiento de gases de efecto invernadero como CH_4 y CO_2 , así como también considerarlos como una fuente de recursos energéticos, esto debido a la gran cantidad de gas natural que se encuentra en forma de hidratos en el fondo del mar (Eslamimanesh, y otros, 2012).

1.2 Hidratos de gas

Se forman al combinarse gases de bajo peso molecular y agua, bajo condiciones específicas de presión y temperatura (Sloan y Koh, 2008). Tienen una apariencia cristalina similar al hielo debido a que el 80% mol de estos sólidos están conformados por agua (Collett, Lewis, y Uchida, 2000). Se les conocen como compuestos de inclusión, puesto que el gas permanece atrapado dentro de cavidades que se forman por la unión de moléculas de agua (Jeffrey, 1984).

A diferencia de las sales hidratadas, los hidratos de gas son componentes no estequiométricos, es decir, la relación de moléculas de agua/gas, o bien número de hidratación, varía de acuerdo a las condiciones de formación (Giavarini y Hester, 2011). Adicionalmente, no existe enlace químico alguno entre las moléculas de agua y gas, por lo que su formación es considerada como un fenómeno físico (Sloan y Koh, 2008). En la formación de hidratos, las moléculas del gas conservan la estructura del hidrato y sin estas moléculas gaseosas, dichas estructuras no se formarían (Sloan D., y otros, 2011).

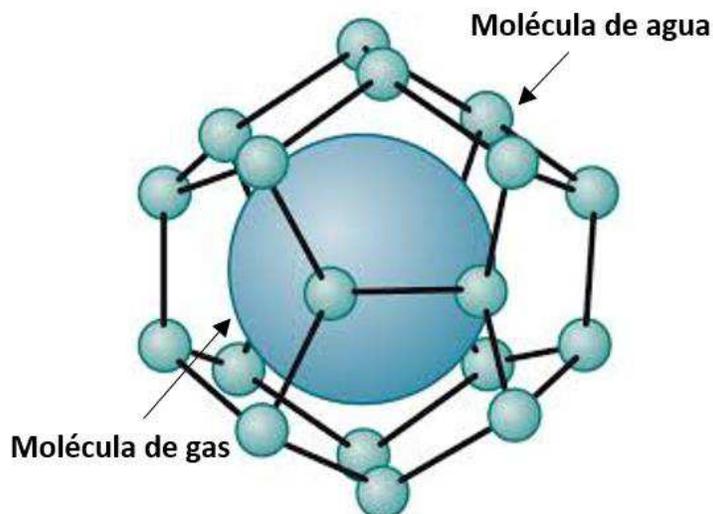


Figura 1.- Estructura de un hidrato de gas (Bollmann, y otros, 2010).

La estructura de un hidrato de gas se muestra en la Figura 1, en la cual se observa un arreglo en forma de jaula (conformada por moléculas de agua) y en su interior reside una molécula de un gas (Carroll, 2009).

1.2.1 Antecedentes de los hidratos de gas

Los hidratos de gas fueron descubiertos en el año 1778 por Joseph Priestley, al realizar experimentos con agua y ácido vitriólico (azufre y oxígeno) a presiones atmosféricas y ambientes fríos, obteniendo como resultado sólidos cristalinos similares al hielo. Al no contar con el conocimiento de los hidratos de gas, concluyó que estos sólidos correspondían al hielo (Sloan y Koh, 2008). En 1810, Humphry Davy observó, de forma independiente, que al trabajar con gas muriático y agua a bajas temperaturas (por debajo del punto de congelación del agua), era más fácil condensar y solidificar el gas oxi-muriático, obteniendo así el primer hidrato de cloro documentado en la *Royal Society* (Humphry, 1810).

Las investigaciones posteriores se enfocaron en determinar todos los componentes capaces de formar hidratos, así como también describir sus propiedades físicas y cuantificar su composición en el hidrato de gas (Sloan y Koh, 2008). En 1877, Cailletet observó una caída de presión en un sistema cerrado, al realizarse la formación del hidrato (Giavarini y Hester, 2011). En el año de

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

1888, Villard determinó la existencia de hidratos de gas conformados por alcanos gaseosos, tales como metano, etano y propano. Más tarde, en el año 1896, se propuso un método indirecto macroscópico para determinar el número de hidratación, utilizando el calor de formación (Sloan y Koh, 2008). En 1902, Forcrand registró las temperaturas de equilibrio de 15 componentes a 1 atmósfera de presión (Giavarini y Hester, 2011).

En 1930, Hammerschmidt determinó que la formación de hidratos de gas natural bloqueaban las líneas de transporte de gas, ocasionando un mayor interés en los hidratos de gas (Hammerschmidt, 1934). En el año de 1954, Stackelberg y Müller determinaron la temperatura de equilibrio para la formación de hidratos del iso-butano (Stackelberg y Müller, 1954). Ripmeester en 1991, determinó la formación de hidratos con componentes de la gasolina y una fracción de nafta ligera (Sloan y Koh, 2008).

Históricamente, las investigaciones relacionadas a los hidratos de gas pueden clasificarse en 3 periodos: Desde su descubrimiento, la aparición de estos en la industria petrolera y finalmente sus posibles aplicaciones. En la Tabla 1 se enlistan algunas aportaciones significativas en la investigación de los hidratos de gas.

Tabla 1.- Aportaciones significativas sobre hidratos de gas.

AÑO	AUTOR	APORTACIÓN
Primer periodo		
1778	Priestley Joseph	Descubrimiento del primer hidrato de SO ₂ no documentado, considerado como curiosidad científica.
1810	Humphry Davy	Identificación del hidrato de Cl ₂ .
1882	Cailletet y Bordet	Determinación de los hidratos de una mezcla de gases CO ₂ +PH ₃ y H ₂ S+PH ₃ .
1883	Wroblewski	Estudio de la formación de hidratos de CO ₂ .
1884	Roozeboom	Postulación de los puntos cuádruples de fases, usando los hidratos de SO ₂ y determinación de la dependencia de la presión sobre la temperatura.
1888	Villard	Determinación de la formación de hidratos de hidrocarburos como CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ .
1902	de Forcrand	Determinación de las entalpías de formación y composiciones, para los hidratos de gas, utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron.
Segundo periodo		
1934	Hammerschmidt	Descubrimiento de taponamientos de gasoductos debido a la formación de hidratos en el interior de las líneas de transporte.

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

1946	Deaton y Frost	Resumen de los datos sobre hidratos de gas así como también su prevención.
1954	Von Stackelberg y Müller	Determinación de estructuras cristalinas y clasificación, utilizando la difracción de rayos X.
1959	Van derWaals y Platteeuw	Propuesta de la teoría estadística (vdWP), basada en las estructuras de los hidratos de gas.
1960	Robinson	Estudio de los hidratos de parafinas/olefinas.
Tercer periodo		
1965	Kobayashi y otros.	Aplicación de la teoría vdWP para mezclas de gases formadores de hidratos.
1972	Parrish y Prausnitz	Aplicación de la teoría vdPW para hidratos de gas natural.
1975	Sloan	Determinación del equilibrio de 2 fases en los hidratos de gas.
1982	Tse y otros.	Empleo de la dinámica molecular para simular la formación de hidratos de gas.
1984	Handa	Estudio de la calorimetría y el equilibrio de fases.
1986	Englezos	Estudio de la cinética de disociación de hidratos de CH ₄ y C ₂ H ₆ .
1987	Ripmeester y otros.	Descubrimiento de la estructura sH para hidratos de gas.
1996	Sum	Determinación de la composición y número de hidratación de los hidratos usando la espectroscopia de Raman
2003	Shimada y otros.	Utilización de los hidratos conformados por TBAB para capturar moléculas pequeñas de gases.

Actualmente, las investigaciones relacionadas con los hidratos de gas se enfocan, principalmente, en inhibir su formación, como recurso energético alternativo o bien para su aplicación como tecnologías novedosas como transporte de gas natural y procesos de separación (Eslamimanesh, y otros, 2012).

1.2.2 Estructura de los hidratos de gas

La estructura de los hidratos de gas consiste en una molécula anfitriona, conformada por moléculas de agua que al unirse forman una cavidad y dentro de esta se encuentra un gas formador de hidratos denominada molécula huésped, la cual estabiliza al cristal (Carroll, 2009).

Molécula anfitriona

El agua es una molécula polar conformada por un átomo de oxígeno unido a 2 átomos de hidrógeno mediante un enlace covalente por cada átomo de hidrógeno (Sloan y Koh, 2008). Sin embargo, los átomos de hidrógeno tienen la capacidad de formar enlaces con átomos de oxígeno

de otras moléculas de agua, estos enlaces se denominan puentes de hidrógeno (Carroll, 2009). Este último enlace presenta una décima de fuerza en comparación al enlace covalente de la molécula del agua (Giavarini y Hester, 2011). En la Figura 2 se muestran los enlaces involucrados en la molécula anfitriona.

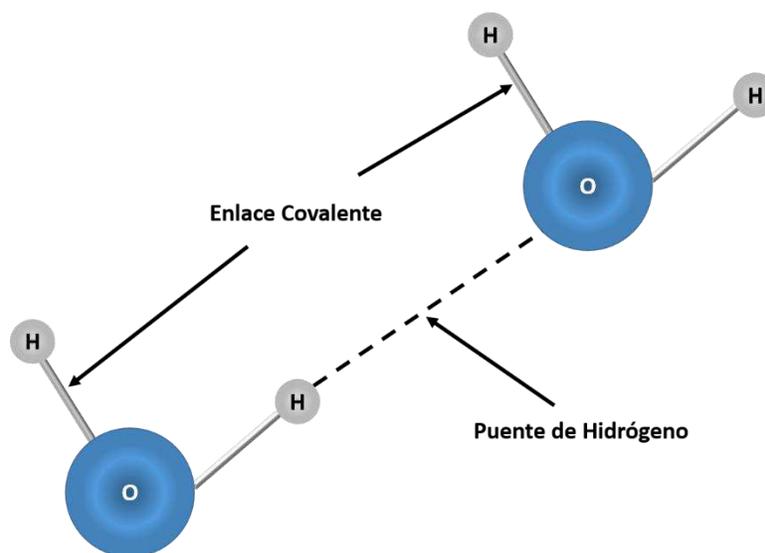


Figura 2.-Tipos de enlaces en la formación de la molécula anfitriona (Carroll, 2009).

Debido a que los enlaces covalentes son más fuertes que los puentes de hidrógeno, estos últimos son determinantes para la formación o disociación de un hidrato de gas, por lo que no es necesario romper el enlace covalente de las moléculas de agua (Sloan y Koh, 2008). Para disociar un hidrato de gas en sus componentes principales: agua y gas, basta con romper el puente de hidrógeno para que la molécula huésped sea liberada (Giavarini y Hester, 2011).

Adicionalmente, los hidratos de gas requieren de una fuerza de atracción del tipo de van der Waals, entre la molécula huésped y la molécula anfitriona, para su estabilización (Giavarini y Hester, 2011). Sin embargo, al igual que los puentes de hidrógeno, esta fuerza es tan pequeña que es despreciable (Sloan y Koh, 2008).

Molécula huésped

Es atrapada dentro de la molécula anfitriona, generalmente, son gases con tamaños moleculares pequeños (Giavarini y Hester, 2011). Sin embargo, estas moléculas huésped deben cumplir algunos criterios químicos, morfológicos y físicos (Belandria, 2012).

Los gases altamente solubles en el agua, como el amoníaco o el ácido clorhídrico, no son capaces de formar hidratos de gas (Sloan y Koh, 2008). Sin embargo, el dióxido de carbono, dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, presentan una solubilidad significativa en el agua y son capaces de formar hidratos. Estos últimos ejemplos (CO_2 , SO_2 y H_2S) representan el límite superior, en términos de solubilidad, para que un gas sea capaz de formar un hidrato (Carroll, 2009).

Por otra parte, las moléculas que interactúan con los átomos de hidrógeno de la molécula anfitriona, como por ejemplo alcoholes y sales, no son capaces de formar hidratos (Carroll, 2009). Sin embargo, a pesar de que los alcoholes no son capaces de formar hidratos, estos influyen en sus condiciones de formación (Sloan y Koh, 2008).

Adicionalmente, las características de las moléculas capaces de formar hidratos, tales como su tamaño molecular y su ajuste en la molécula anfitriona, controlan las condiciones de presión y temperatura de formación de hidratos (Sloan D., y otros, 2011). Finalmente, es a través de la molécula huésped, que los hidratos de gas son clasificados (Carroll, 2009).

1.2.3 Clasificación de los hidratos de gas

Generalmente, cada cavidad o molécula anfitriona contiene una molécula huésped y, dependiendo de las características de esta última, será el tamaño y forma de la estructura del hidrato (Sloan y Koh, 2008). Los hidratos de gas se clasifican de acuerdo a la forma que presentan (Giavarini y Hester, 2011). Las estructuras más comunes que se encuentran en los hidratos de gas son las del tipo sI y tipo sII, estas estructuras fueron descubiertas en 1954, utilizando la difracción de rayos X (Barrer, S., y Stuart, 1957).

Existe una tercer estructura, sH, que a diferencia de las anteriores (sI y sII), requiere de 2 tipos de moléculas huésped para su formación: una molécula huésped pequeña y otra más grande (Ripmeester, Ratcliffe, Klug, y Tse, 1994). Esta estructura se ha observado en hidratos formados a partir de fracciones ligeras de naftas (Sloan y Koh, 2008).

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

La clasificación de los hidratos de gas se presenta en la Figura 3, en donde se muestra la relación entre el tamaño molecular de los formadores de hidratos y el tipo de estructura que forman.

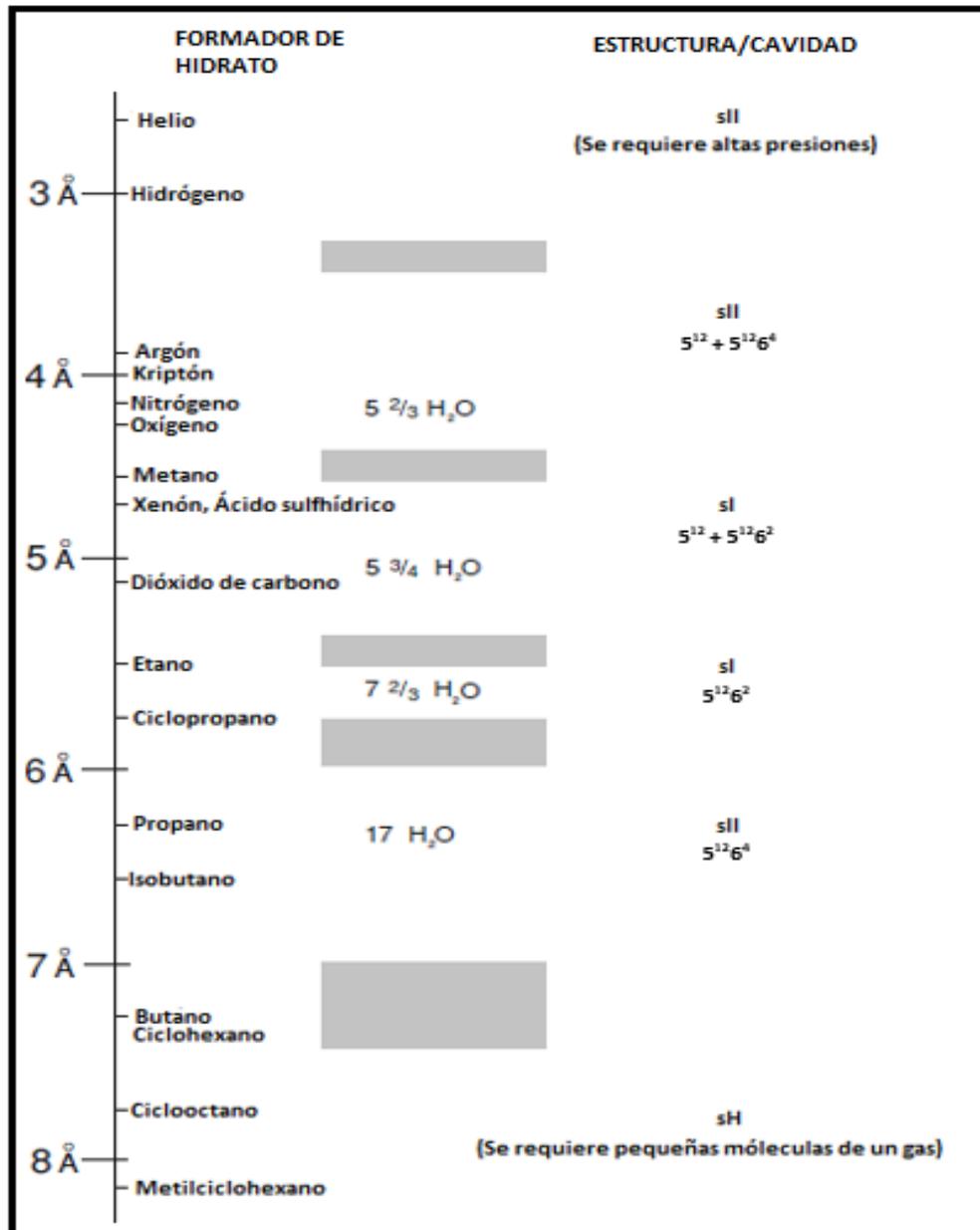


Figura 3.- Clasificación de los hidratos de gas según la molécula huésped (Giavarini y Hester, 2011).

Estructura sI

Es la más simple y se conforma por 2 tipos de cavidades diferentes: 2 dodecaedros con caras pentagonales (5^{12}) y 6 poliedros de 14 caras, de las cuales, 2 caras son hexagonales y el resto pentagonales ($5^{12}6^2$), 2 cavidades pequeñas y 6 cavidades grandes, respectivamente (Sloan y Koh, 2008). Esta estructura se conforma por 46 moléculas de agua. En la Figura 4 se muestran los 2 tipos de cavidades que conforman la estructura sI.

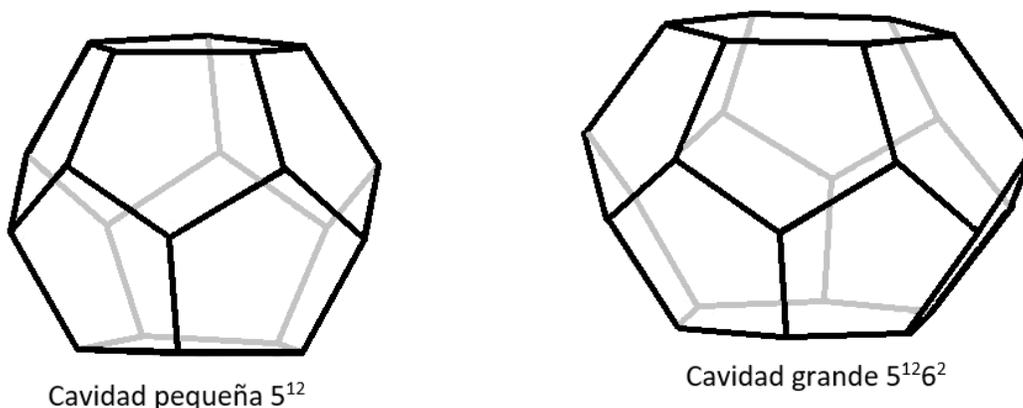


Figura 4 .-Cavidades que conforman la estructura sI (Giavarini y Hester, 2011).

Entre los gases que son capaces de formar hidratos con esta estructura se encuentran: metano, etano, dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico (Sloan y Koh, 2008). Sin embargo, al ser sólidos no estequiométricos, los hidratos pueden formarse sin que la totalidad de sus cavidades sean ocupadas por estas moléculas huésped, por lo que los gases como CH_4 , CO_2 y H_2S pueden ocupar ambos tipos de cavidades pequeñas y grandes (Carroll, 2009). Mientras que la molécula de C_2H_6 , es capaz de ocupar únicamente las cavidades grandes, formando el hidrato y dejando disponible las cavidades pequeñas de la molécula anfitriona (Giavarini y Hester, 2011).

Estructura sII

Está conformada por 2 tipos de cavidades diferentes: 8 cavidades grandes de 16 caras, de las cuales, 12 de estas caras son pentagonales y 4 hexagonales ($5^{12}6^4$), y 16 cavidades pequeñas similares a las que se presentan en la estructura sI (5^{12}) (Giavarini y Hester, 2011). Esta estructura contiene 136 moléculas de agua. Los tipos de cavidades que conforman esta estructura se presentan en la Figura 5.

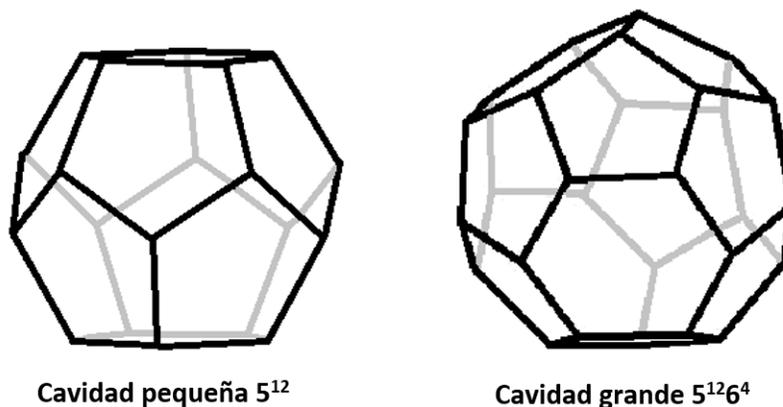


Figura 5.- Cavidades que conforman la estructura sII (Giavarini y Hester, 2011).

Comúnmente los formadores de hidratos con este tipo de estructura, incluyen moléculas huésped, tales como propano e i-butano. Debido a que estas moléculas son demasiado grandes, solo ocupan las cavidades de mayor tamaño (Giavarini y Hester, 2011). Sin embargo algunas moléculas más pequeñas como hidrógeno, helio o nitrógeno pueden formar hidratos con esta estructura, ocupando ambas cavidades de la estructura (Carroll, 2009).

Estructura sH

Es la estructura menos común en comparación a las estructuras sI y sII. Para formar este tipo de estructuras se requiere de moléculas pequeñas como el CH_4 y moléculas formadoras de este tipo de estructura como por ejemplo: 2-Metilbutano, 2,2-Dimetilbutano, 2,3-Dimetilbutano, 2,2,3-Trimetilbutano, 2,2-Dimetilpentano, 3,3-Dimetilpentano, Metilciclopentano, Etilciclopentano, Metilciclohexano, Ciclopentano y Ciclooctano (Carroll, 2009).

Esta estructura se constituye por 3 tipos de cavidades diferentes: 3 dodecaedros de caras pentagonales (5^{12}), 2 dodecaedros irregulares; compuestos por 3 caras cuadradas, 6 caras pentagonales y 3 caras hexagonales ($4^3 5^6 6^3$) y 1 icosaedro irregular de 12 caras pentagonales y 8 caras hexagonales ($5^{12} 6^8$) (Giavarini y Hester, 2011). En la Figura 6 se muestran las 3 cavidades que conforman la estructura sH.

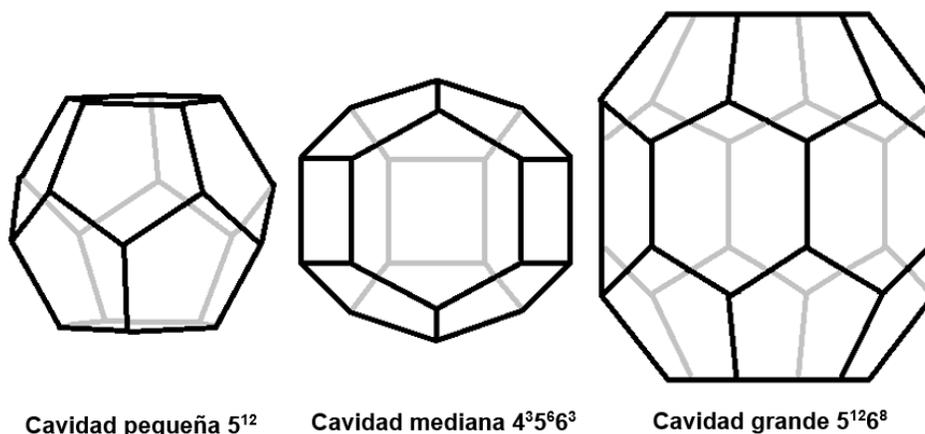


Figura 6.- Cavidades que conforman la estructura sH (Giavarini y Hester, 2011).

Los hidratos con esta estructura son considerados como hidratos dobles, debido a la presencia de 2 moléculas huésped, completamente diferentes (Carroll, 2009). En la Tabla 2 se presentan algunas propiedades de las estructuras sI, sII y sH.

Tabla 2.- Propiedades de las estructuras sI, sII y sH.

Estructura cristalina del hidrato	Estructura sI		Estructura sII		Estructura sH		
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediana	Grande
Tipo de cavidad							
Descripción de cavidad	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$
Número de cavidades	2	6	16	8	3	2	1
Molécula de agua por cavidad	20	24	20	28	20	20	36
Radio promedio de la cavidad (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
Número de moléculas de agua por estructura	46		136		34		

1.2.4 Condiciones de formación

La formación de hidratos se lleva a cabo en presencia de moléculas anfitrionas y moléculas huésped, bajo condiciones específicas de presión y temperatura, generalmente, su formación se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones (Giavarini y Hester, 2011).

Adicionalmente, existen algunos parámetros que favorecen la formación de hidratos, tales como (Carroll, 2009):

a) Área de contacto entre las moléculas anfitriona/huésped.

El aumento en el área de contacto entre el agua y la molécula del gas, favorece la formación de hidratos, ya que este proceso se lleva a cabo en la interfase de estas moléculas.

b) Sitios de nucleación.

La formación de hidratos se favorece, si la formación de los primeros cristales se lleva a cabo en sitios en donde existan imperfecciones tales como polvo, incrustaciones o arenas.

1.3 Cinética de formación

Un factor crucial para todo proceso es la dependencia con respecto al tiempo, para la formación de hidratos, este parámetro ayuda a comprender las etapas por las cuales se llega a la formación de estos cristales (Giavarini y Hester, 2011). El estudio de la formación de hidratos involucra la cinética de formación y disociación de hidratos bajo diversas condiciones (Sloan y Koh, 2008).

La formación de hidratos puede realizarse de forma experimental, en una celda equipada con un sistema de enfriamiento (Sloan y Koh, 2008). Para reducir el tiempo de formación, debido a las limitantes de metaestabilidad y transferencia de masa, es necesario contar con un mecanismo de agitación (Giavarini y Hester, 2011). La formación de hidratos puede identificarse de forma visual, utilizando una celda visible, o bien, mediante el comportamiento de la presión del sistema experimental, al disminuir la temperatura de la celda (Schicks y Luzi-Helbing, 2014).

El comportamiento de la presión y temperatura de una celda durante la formación y disociación de hidratos de gas se muestra en la Figura 7, en donde se aprecia una caída de presión repentina, este fenómeno representa, de forma indirecta, la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008).

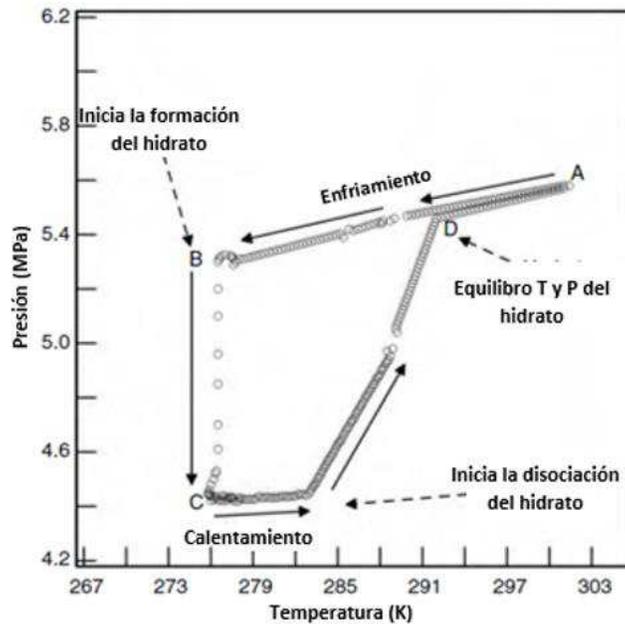


Figura 7.- Diagrama P vs T para la formación de hidratos (Sloan y Koh, 2008).

1.3.1 Nucleación

Es un proceso estocástico, en donde las moléculas de agua y gas se unen formando pequeños grupos, creciendo hasta alcanzar un tamaño crítico (Sloan y Koh, 2008). Este proceso es un fenómeno microscópico el cual involucra miles de moléculas, siendo un proceso difícil de observar experimentalmente (Schicks y Luzi-Helbing, 2014). Este fenómeno se basa en la solidificación del agua y la disolución de moléculas huésped en esta (Sosso, y otros, 2015). Típicamente, la nucleación ocurre en la región metaestable, debido a un alto grado de sobresaturación o bien por una fuerza motriz (Sloan y Koh, 2008).

La formación de núcleos ocurre a partir de la interfase, ya sea sólido-fluido, líquido-gas o líquido-líquido y puede llevarse a cabo de 2 formas: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea (Sloan y Koh, 2008).

Nucleación Homogénea (HON)

Es un fenómeno de solidificación que ocurre en ausencia de impurezas y que rara vez se encuentra en la naturaleza (Davies, y otros, 2009). En esta nucleación hay una formación secuencial de agrupaciones de moléculas de agua y gas dentro de zonas metaestables del agua líquida, las

cuales crecen hasta alcanzar un tamaño crítico o bien una nucleación crítica (Sosso, y otros., 2015). La nucleación crítica se identifica al observarse un crecimiento espontáneo de los núcleos, el cual puede interpretarse como la energía libre de exceso de Gibbs (ΔG) de una partícula sólida pequeña entre el agua líquida y el gas (Schicks y Luzi-Helbing, 2014).

Nucleación Heterogénea (HEN)

A diferencia de la nucleación homogénea, en la cual es necesario dispersar el agua en pequeñas gotas para que se lleve a cabo la nucleación, la nucleación heterogénea se produce en presencia de cuerpos o superficies que ayudan a la nucleación, haciendo que esta ocurra con mayor frecuencia (Sosso, y otros, 2015).

Algunos factores que afectan el fenómeno de nucleación incluyen: tamaño de la molécula huésped, composición, geometría, área superficial, contaminantes en el agua y el grado de agitación o turbulencia (Davies, y otros, 2009).

Existen 2 hipótesis que sustentan el fenómeno de nucleación (Sloan y Koh, 2008):

La primera de ellas establece que las moléculas de agua se encuentran alrededor de las moléculas huésped, formando una estructura *pre-hidratada*. En la Figura 8 se muestra el proceso de nucleación de acuerdo a esta hipótesis (Sloan y Koh, 2008).

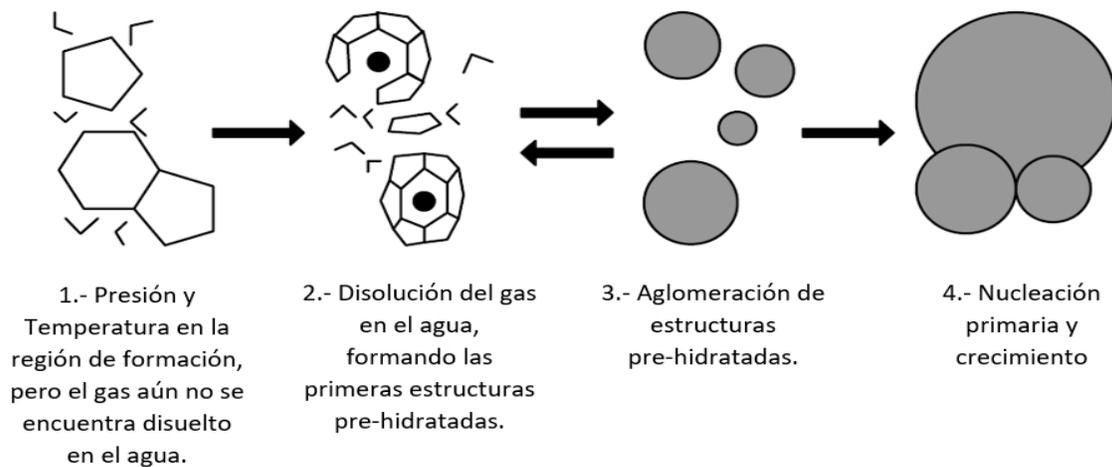


Figura 8.- Nucleación pre-hidratada (Sloan y Koh, 2008).

La segunda hipótesis establece una estructura local, la cual consiste en una estructura pre-hidratada conformada por moléculas de agua y moléculas huésped ordenadas localmente, similares a las cavidades de un hidrato (Sloan y Koh, 2008). En la Figura 9 se muestra la formación de núcleos en puntos locales.

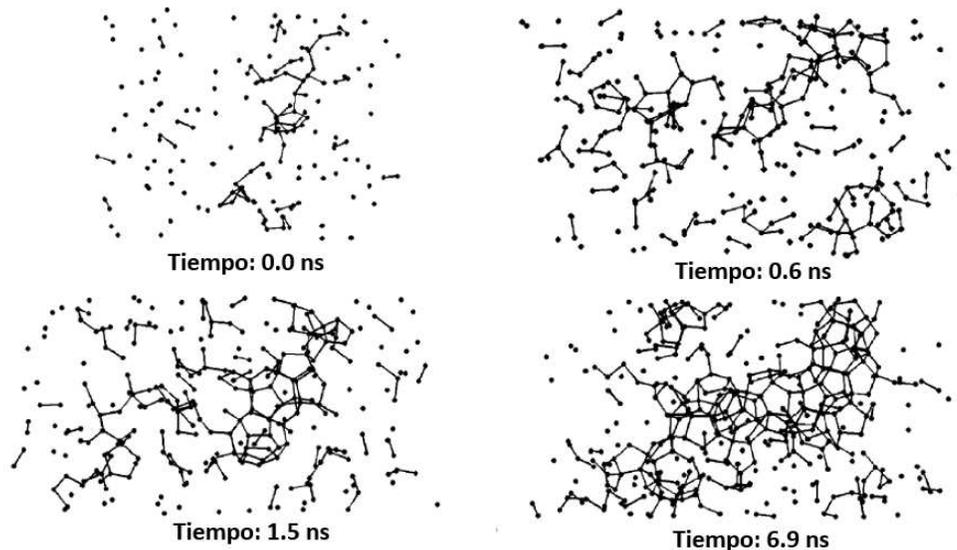


Figura 9.- Nucleación local (Sloan y Koh, 2008).

La energía asociada a la nucleación heterogénea es mucho menor en comparación a la nucleación homogénea, por lo que una transición de fase (nucleación) ocurre con mayor facilidad en presencia de impurezas (Davies, y otros, 2009).

1.3.2 Crecimiento de cristales

La cuantificación de la velocidad de crecimiento de los hidratos facilita el modelado de formación de hidratos (Smelik y King Jr., 1997). Sin embargo existe un número limitado de datos experimentales de la velocidad de crecimiento (Sloan y Koh, 2008). Por otra parte, algunos parámetros del fenómeno de nucleación influyen en el proceso de crecimiento, tales como la transferencia de masa y calor (Watanabe, Saito, y Ohmura, 2011). Debido a que los hidratos se componen de, aproximadamente, 15 % mol de gas, el transporte de masa del gas a la superficie del hidrato controla el proceso de formación, por lo que el fenómeno de transferencia de masa tiene una mayor importancia. (Ward, y otros, 2016). Por otra parte, el calor exotérmico generado durante

la formación de hidratos también puede controlar este proceso de crecimiento (Akiba, Ueno, y Ohmura, 2015).

A nivel molecular, en el crecimiento de cristales se consideran 3 factores (Sloan y Koh, 2008):

- La cinética del crecimiento del cristal en la superficie del hidrato.
- La transferencia de masa de los componentes a la superficie cristalina en crecimiento.
- La transferencia de calor exotérmico de la formación fuera de la superficie cristalina en crecimiento.

La morfología y crecimiento de los hidratos dependen de las condiciones termodinámicas como la presión del sistema y la temperatura de enfriamiento (Ohmura, y otros, 2005). Generalmente, este proceso inicia al formarse una capa cristalina delgada entre el fluido huésped y la superficie del agua, esta capa crece hasta cubrir toda la superficie del agua (Imasato, Tokutomi, y Ohmura, 2014). Sin embargo, algunas investigaciones han demostrado que el crecimiento de los cristales puede llevarse a cabo en el seno del agua líquida, cuando esta se encuentra saturada (Aifaa, Kodama, y Ohmura, 2014).

El mejor lugar para llevarse a cabo el proceso de nucleación y crecimiento de estos cristales es en la interfase gas-líquido-sólido (Aman y Koh, 2016). Para controlar el fenómeno de formación y descomposición es necesario comprender y controlar los procesos que se llevan a cabo entre las fases (Sloan y Koh, 2008). En la Figura 10 se presenta una hipótesis; similar al proceso de nucleación, sobre el mecanismo de crecimiento, el cual consiste de los siguientes pasos:

- i) Un grupo de moléculas huésped/anfitrión interactúan con la superficie del cristal en crecimiento, debido a una diferencia en la energía libre de Gibbs que proporciona la superficie.
- ii) Este grupo de moléculas se fija sobre la superficie del cristal en crecimiento, debido a que esta superficie ejerce una fuerza sobre el conjunto de moléculas. Durante la adsorción, algunas moléculas de agua se separan del grupo.
- iii) El conjunto de moléculas se difunde sobre la superficie. Ya que el campo de fuerza que ejerce la superficie es perpendicular a esta, el grupo de moléculas puede difundirse sobre 2 dimensiones (largo y ancho de la superficie).

- iv) Un sitio atractivo para el grupo de moléculas, es la unión de 2 capas cristalinas, ya que ambas capas ejercen un campo de fuerza mayor al conjunto de moléculas. Durante el movimiento del aglomerado, se liberan moléculas de agua.
- v) Una vez que el conjunto de moléculas se encuentra en el límite de una de las capas cristalinas, esta puede desplazarse sobre una sola dirección hasta encontrar un sitio de pliegue, el cual ofrece 3 o más campos de fuerza de atracción, por lo que es un sitio aún más atractivo.
- vi) Finalmente, el grupo de moléculas se difunde en el punto de pliegue, quedando inmovilizado. Durante el movimiento algunas moléculas de agua se desprenden de este aglomerado.

Estos pasos requieren de tiempo para llevarse a cabo, desde la incorporación de aglomerados a la superficie hasta el crecimiento del cristal, este proceso se le conoce como cinética de crecimiento (Sloan y Koh, 2008).

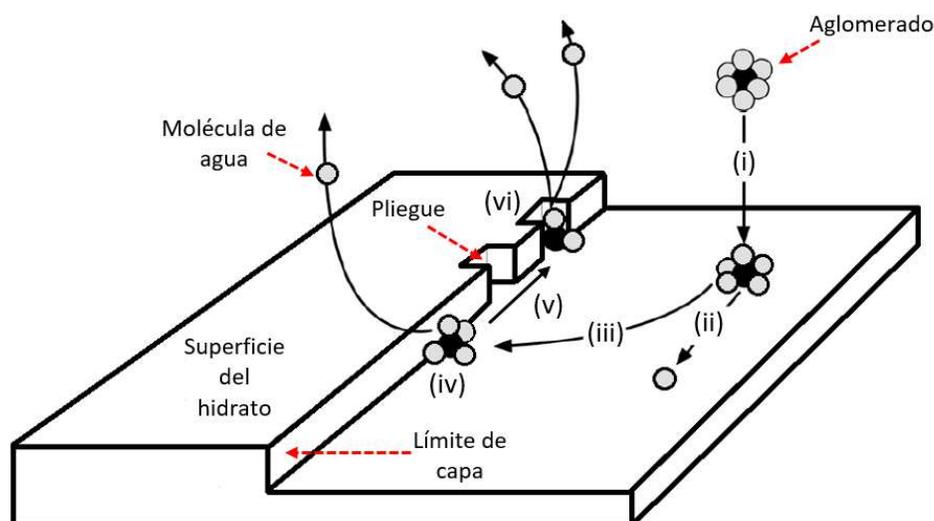


Figura 10.- Cinética de crecimiento de cristales (Aman y Koh, 2016).

1.3.3 Disociación

La disociación de hidratos es un proceso endotérmico, en donde es necesario suministrar calor de forma externa, para romper los puentes de hidrógeno de la estructura del clatrato, así como también las fuerzas de interacción de van der Waals entre las moléculas huésped y anfitriona, separando los componentes del hidrato en agua y gas (Sloan y Koh, 2008).

Esta separación depende de diversos factores, tales como la molécula huésped, el contenido inicial agua sólida (hielo) en forma de impureza y el tamaño de la muestra del hidrato de gas (Sloan y Koh, 2008). Por otra parte, el tratamiento de la muestra como una despresurización rápida o aumentar su temperatura, influyen en el proceso de disociación. La disociación de hidratos a causa de una diferencia de presión, depende de la naturaleza de la molécula huésped y no de la estabilidad termodinámica ni de la estructura cristalina. En cambio, un incremento en la velocidad de calentamiento de la muestra, aumenta la velocidad de disociación, siendo el tratamiento más eficiente para disociar un hidrato de gas (Takeya y Ripmeester, 2011).

Actualmente, se cuenta con diversos métodos para medir la disociación de hidratos, sin embargo se requiere de diversas técnicas experimentales para estudiar el proceso de disociación (Sloan y Koh, 2008). Algunas técnicas experimentales tales como la difracción de neutrones o de rayos X, proporcionan información cuantitativa de este proceso a condiciones complejas de presión y temperatura (Takeya y Ripmeester, 2011).

Algunos modelos propuestos para describir el proceso de disociación de hidratos consisten de 2 pasos (Yin, y otros, 2016):

- 1) La ruptura de la red conformada por la molécula anfitriona (agua) en la superficie de una partícula.
- 2) La desorción de la molécula huésped (gas) en la superficie del cristal.

El mecanismo de disociación de un hidrato de gas se muestra en la Figura 11.

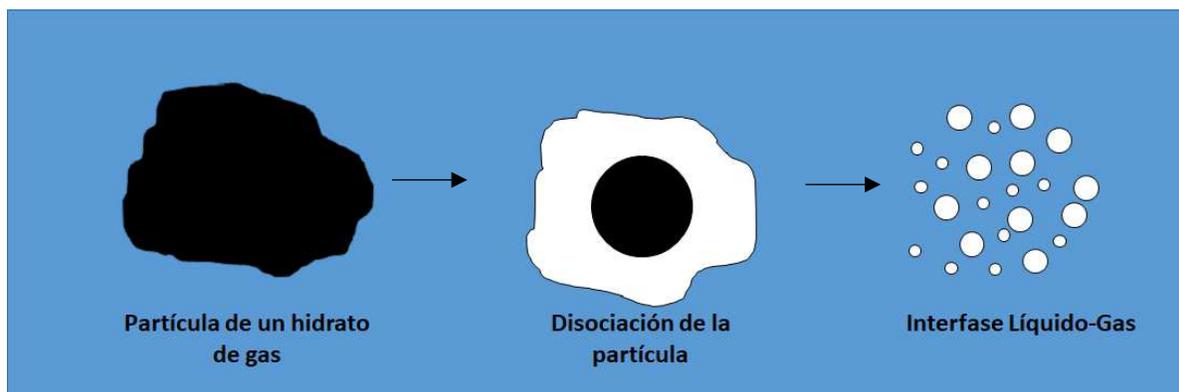


Figura 11.- Mecanismo de disociación de un hidrato de gas (Yin, y otros, 2016).

Este fenómeno ocurre en la superficie del sólido, como se muestra en la Figura 12 (Sloan y Koh, 2008), en donde el gradiente entre la fugacidad del gas en el equilibrio (f_{eq}) y la fugacidad del gas en la superficie del hidrato (f_g), permite que este fenómeno se lleve a cabo (Bishnoi y Natarajan, 1996).

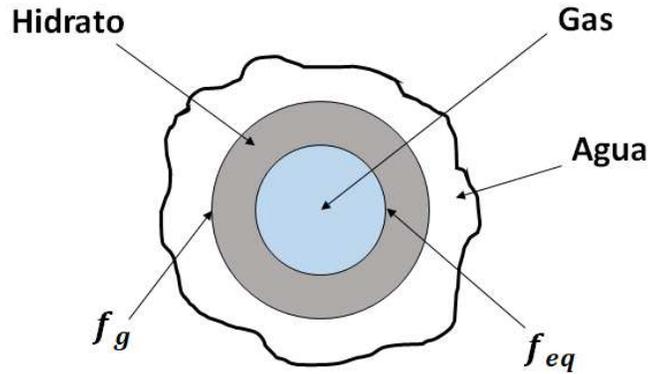


Figura 12.- Disociación de una partícula de un hidrato de gas (Bishnoi y Natarajan, 1996).

Adicionalmente, se involucran parámetros como el área superficial del hidrato (A_s) y la constante de velocidad de descomposición (k_d , propiedad única para cada formador de hidratos) para determinar la velocidad de disociación, la cual está expresada mediante la Ecuación 1 (Yin, y otros, 2016).

$$-\frac{dn_H}{dt} = k_d A_s (f_{eq} - f_g) \quad (1)$$

En donde:

$\frac{dn_H}{dt}$ = Velocidad de descomposición del hidrato de gas.

k_d = Constante de velocidad de descomposición.

A_s = Área superficial del hidrato.

f_{eq} = Fugacidad en el equilibrio del hidrato.

f_g = Fugacidad del gas en la superficie del hidrato.

La disociación puede determinarse de forma directa, a través de celdas de equilibrio equipadas con celdas de zafiro y videocámaras para monitorear la desaparición del último cristal o bien de forma indirecta, determinando el calor de disociación o a través del comportamiento presión-temperatura (eje y – eje x, respectivamente) del sistema, en el cual se encuentra el hidrato de gas (Lirio y Pessoa, 2013).

La determinación de disociación de hidratos de forma directa o visual se muestra en la Figura 13 (Kawamura, Ohga, y Higuchi, 2002), en donde se presenta una celda de equilibrio equipada con una ventana de zafiro, en la cual el proceso de formación/disociación de hidratos puede observarse de forma visual.

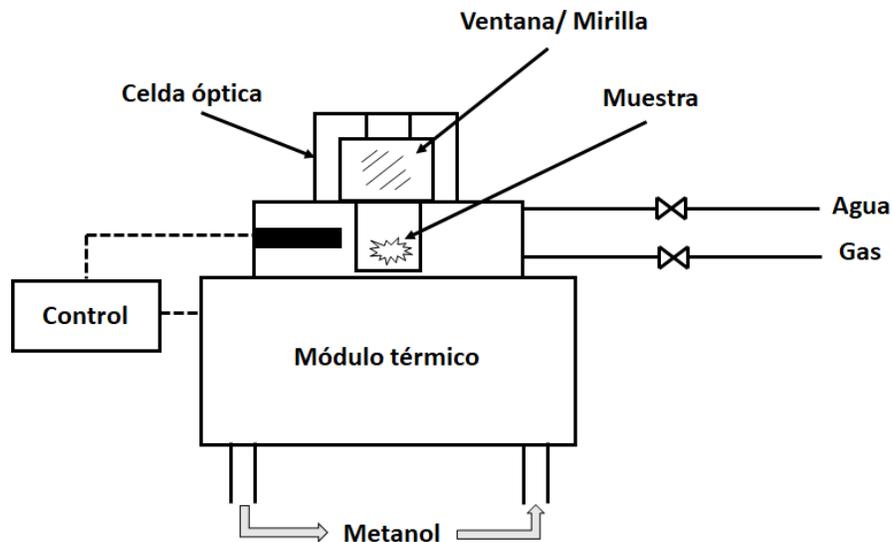


Figura 13.- Método directo para la determinación de la disociación de hidratos de gas (Kawamura, Ohga, y Higuchi, 2002).

Por otra parte, en la Figura 14 se muestra la determinación de la disociación de un hidrato de gas de forma indirecta, a través del comportamiento de las propiedades termodinámicas presión y temperatura, en donde la disociación se determina en la intersección de las curvas de enfriamiento y calentamiento (Kakati, y otros, 2014).

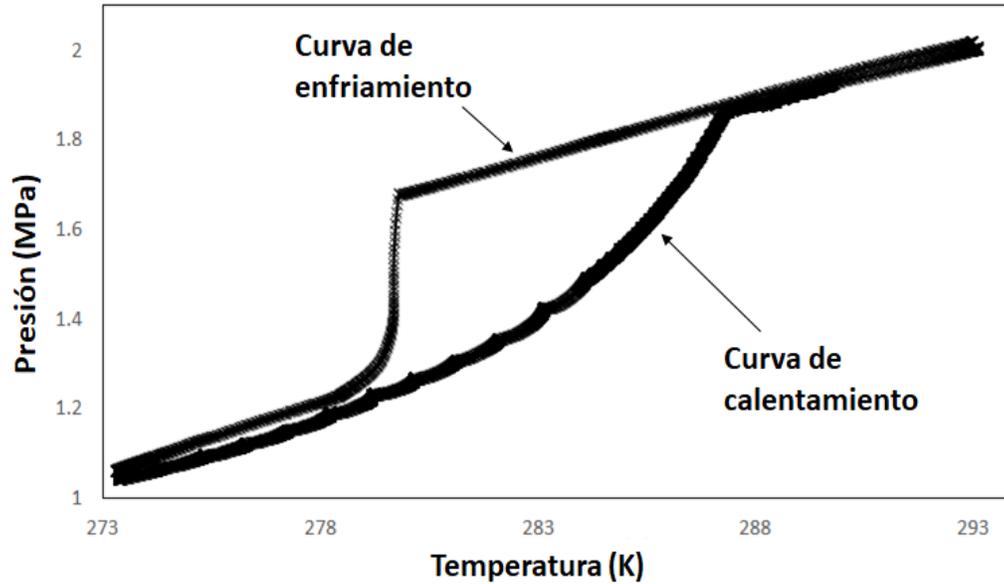


Figura 14.- Método indirecto para la determinación de la disociación de hidratos de gas (Kakati, y otros, 2014).

Para simular o desarrollar un proceso basado en la formación de hidratos, es necesario contar con datos experimentales del equilibrio termodinámico de su formación o disociación, así como también modelos termodinámicos capaces de describir el comportamiento de este fenómeno (Tumba, y otros, 2013).

1.4 Diagrama de fases

Los diagramas de fase para los hidratos de gas presentan variaciones en las condiciones del equilibrio (A-H-G), ya que estos diagramas dependen de las propiedades de la molécula huésped (tamaño y naturaleza), por lo que las condiciones de equilibrio para cada formador de hidratos serán diferentes (Carroll, 2009). Estos diagramas muestran la región donde los hidratos son estables así como también las fases presentes en un sistema, bajo condiciones de presión y temperatura (Giavarini y Hester, 2011).

El diagrama de fases que corresponde a un sistema conformado por la mezcla $H_2O + CO_2$ se muestra en la Figura 15. A diferencia de los diagramas P-T de sustancias puras, los diagramas de fases para los hidratos de gas presentan puntos cuádruples, es decir, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, es posible que coexistan 4 fases en un sistema (Giavarini y Hester, 2011).

Estos puntos cuádruples se representan por los puntos Q₁ y Q₂. En el punto Q₁ o punto cuádruple inferior, las fases que coexisten en equilibrio corresponden a las fases: agua sólida, agua líquida, hidrato y gas (I-A-H-G). Por otra parte, en el punto Q₂ o punto cuádruple superior coexisten las fases agua líquida, hidrato, gas condensado y gas (A-H-LG-G) (Sloan y Koh, 2008).

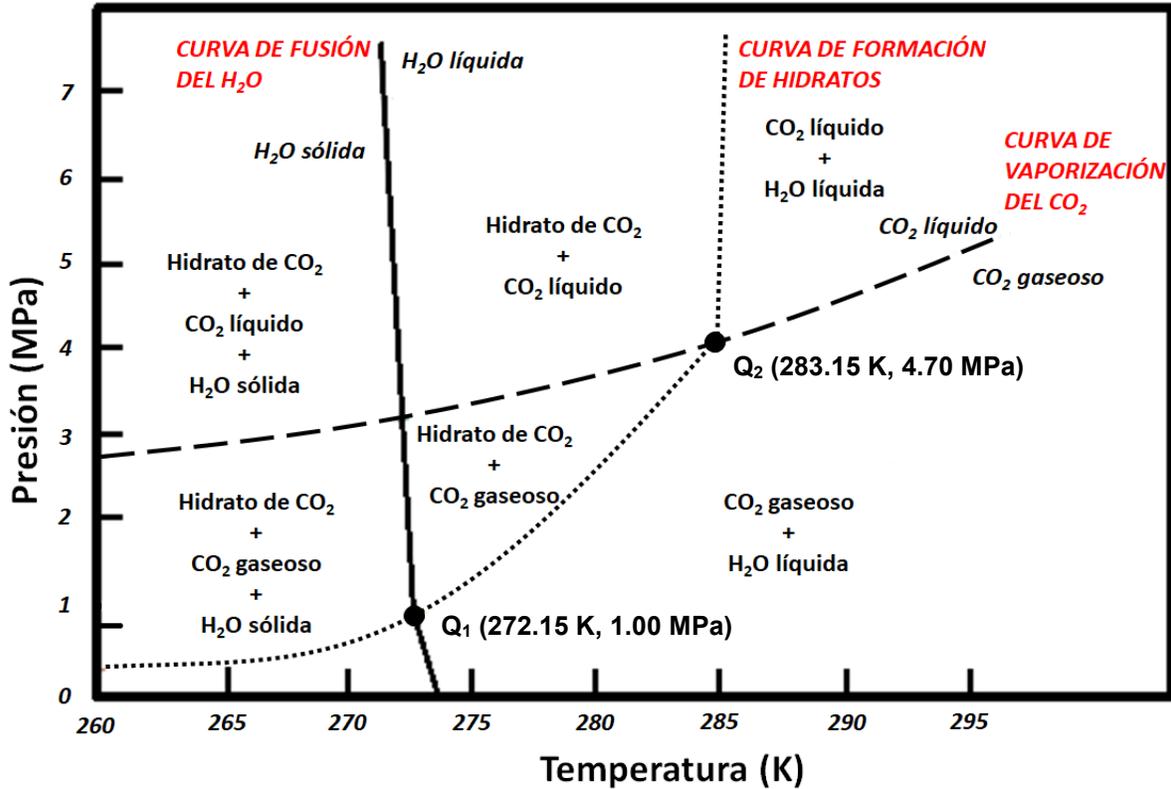


Figura 15.- Diagrama de fases P-T para la formación de hidratos del sistema H₂O+CO₂ (Giavarini y Hester, 2011).

La curva de equilibrio para la formación de hidratos, mostrada en la Figura 15, se conforma por los puntos de disociación de hidratos del sistema H₂O + CO₂, los cuales fueron determinados a diferentes condiciones iniciales de presión y composición (Sloan y Koh, 2008). En la Tabla 3 se presentan algunas condiciones termodinámicas de la disociación de hidratos para este sistema (Giavarini y Hester, 2011):

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

Tabla 3.- Datos experimentales del equilibrio de fases para el sistema H₂O+CO₂.

Temperatura (K)	Presión (MPa)	Fases	Composición (% mol CO ₂)		
			Acuosa	Gaseosa	Hidrato
273.15	1.27	A-H-G	1.46	0.058	13.8
275.15	1.52	A-H-G	1.67	0.056	13.9
277.15	1.94	A-H-G	1.92	0.053	13.9
279.15	2.51	A-H-G	2.21	0.051	14.1
281.15	3.30	A-H-G	2.54	0.049	14.2
283.15	7.50	A-H-L _G	2.97	0.22	14.5
283.45	10.00	A-H-L _G	3	0.24	14.7
283.95	15.00	A-H-L _G	3.1	0.25	14.7
284.45	20.00	A-H-L _G	3.1	0.27	14.7

Los puntos cuádruples Q₁ y Q₂, son únicos, y se encuentran bien definidos para cada compuesto formador de hidratos. En la Tabla 4 se presentan las condiciones termodinámicas de los puntos Q₁ y Q₂ para diversos gases formadores de hidratos (Sloan y Koh, 2008):

Tabla 4.- Condiciones para el equilibrio de puntos cuádruples Q₁ y Q₂.

Componente	Q ₁		Q ₂	
	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
Metano	272.90	2.563	No existe	
Etano	273.10	0.530	287.80	3.39
Propano	273.10	0.172	278.80	0.556
Isobutano	273.10	0.113	275.00	0.167
Dióxido de Carbono	273.10	1.256	283.00	4.499
Nitrógeno	271.90	14.339	No existe	
Ácido sulfhídrico	272.80	0.093	302.70	2.239

Algunos hidrocarburos como el CH₄, a diferencia de otros gases, presentan una menor solubilidad en el agua, por lo que las condiciones para el equilibrio de fases (A-H-G) son más severas. En la Figura 16 se muestra el diagrama de fases P-T de los hidrocarburos que conforman el gas natural.

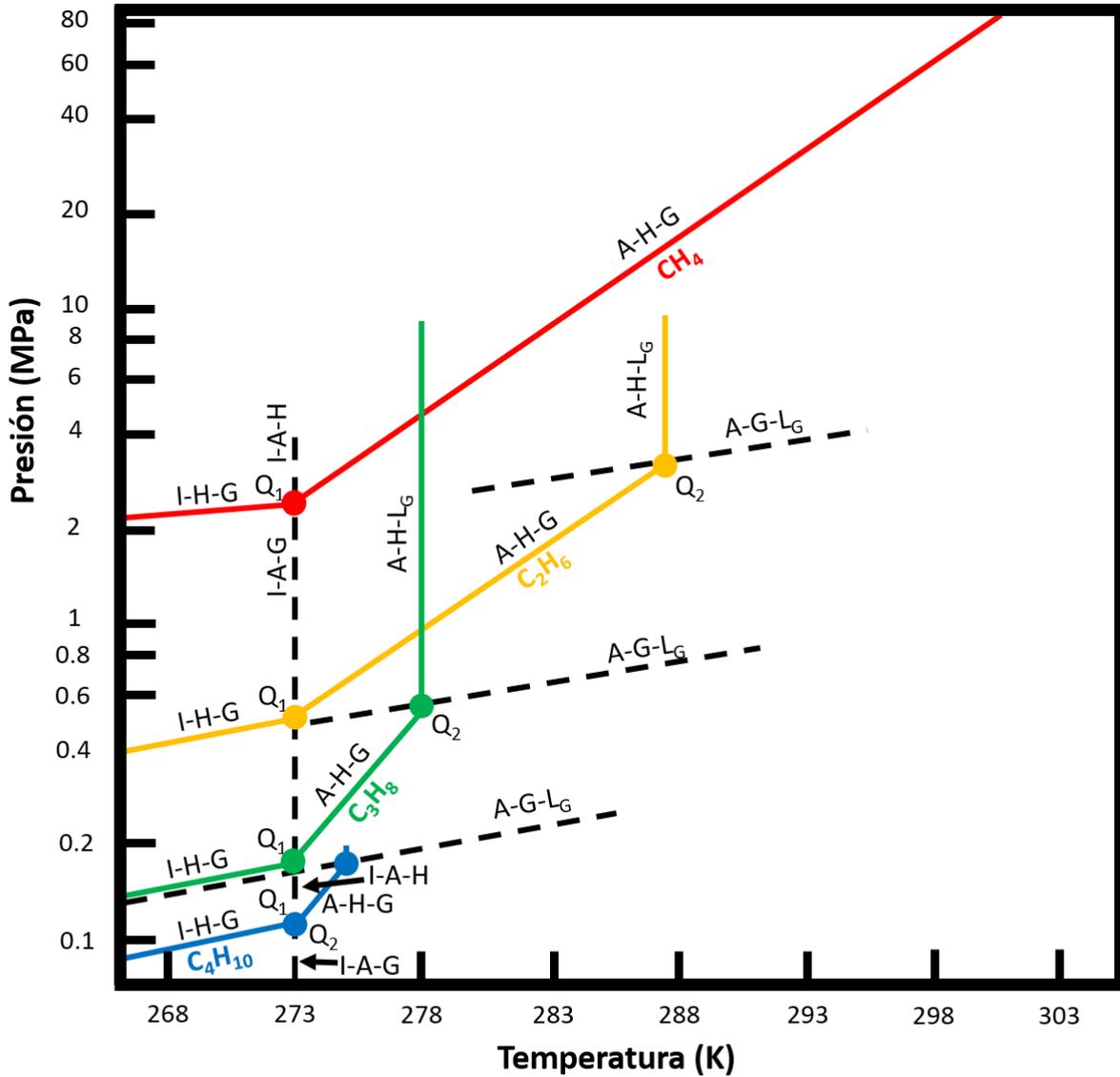


Figura 16.- Diagrama de fases P-T para la formación de hidratos de componentes del gas natural (Sloan y Koh, 2008).

Algunos compuestos como el metano y nitrógeno, presentan presiones de vapor muy bajas en su temperatura crítica, por lo que estos componentes no cuentan con un punto cuádruple superior, Q_2 , es decir, las condiciones termodinámicas a las cuales existirían las fases (A-H-L_G-G) son tan severas que es imposible determinar con precisión estas condiciones (Sloan y Koh, 2008).

1.4.1 Regla de las fases

Propuesta en 1875 por J. Willard Gibbs, establece el número de variables intensivas, que deben fijarse de forma arbitraria, para describir el estado termodinámico de un sistema. Las variables intensivas son independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales, es decir, no dependen de la masa. Por otra parte, un estado en equilibrio de un sistema es aquel en donde se encuentran fijas las variables presión, temperatura y composición de fases (Smith, Van Ness, y Abbott, 2007).

Para un sistema en equilibrio (disociación del hidrato), los grados de libertad estarán representados por la Ecuación 2:

$$F = C - N + 2 \quad (2)$$

En donde:

F = Grados de libertad.

C = Número de componentes en el sistema.

N = Número de fases en el sistema.

Al utilizar la regla de Gibbs para los hidratos de gas, en el sistema H_2O+CO_2 , las fases en equilibrio (A-H-G) corresponden a 3 ($N=3$), y el número de componentes 2 ($C=2$), por lo que se necesita, únicamente, una propiedad intensiva para describir el sistema, es decir, se necesita de una sola variable intensiva e independiente para describir el punto de equilibrio en un diagrama de fases como el que se muestra en la Figura 15, ya sea que se especifique la P o T para tener una solución única y conocer las condiciones del equilibrio de un hidrato de gas (Beltran, Bruusgaard, y Servio, 2012).

Para el caso de los puntos cuádruples Q_1 y Q_2 , en donde se tiene 4 fases (I-A-H-G o A-H-L_G-G) y 2 componentes (H_2O y CO_2), los grados de libertad son igual a cero, es decir, el punto cuádruple es único e irremplazable.

1.5 Inhibidores y promotores termodinámicos

Para la industria petrolera, la formación de hidratos de gas en ductos de transporte es uno de los principales problemas, por lo que, evitar su formación es de carácter primordial (Sloan D., y otros, 2011). Para inhibir su formación se ha implementado el uso de compuestos, los cuales no intervienen químicamente con el petróleo (Carroll, 2009). Estos compuestos alteran la fase líquida, modificando las condiciones de formación del hidrato, disminuyendo la temperatura de formación a una presión determinada (Sloan y Koh, 2008).

Los inhibidores de hidratos de gas se dividen en 2 categorías, de acuerdo a su mecanismo de inhibición (Ning, y otros, 2010): Inhibidores termodinámicos (THI), de los cuales se utilizan grandes cantidades; y los inhibidores de baja dosificación (LDHIs), que en comparación con los inhibidores termodinámicos son más económicos (Perrin, Musa, y Steed, 2013).

Los métodos utilizados, anteriormente, para prevenir la formación a través de la adición de inhibidores termodinámicos implicaban altos costos, debido a la recuperación de estos inhibidores (Perrin, Musa, y Steed, 2013). Entre los THI más utilizados se encuentran los alcoholes como el metanol, el cual se utiliza en un 20-50 % en peso de solución para inhibir la formación de hidratos (Boxall y May, 2011).

Los LDHIs retrasan la nucleación y crecimiento de los hidratos de gas con una dosis, típicamente, menor al 1 % en peso en solución. Los inhibidores de baja dosificación son polímeros solubles en agua como el N-Vinilpirrolidona (Foo, Ruan, y Lou, 2016). Cabe mencionar que estos inhibidores no modifican las condiciones termodinámicas de formación de hidratos, únicamente, modifican la cinética de formación (Lou, y otros, 2012).

Por otra parte, la necesidad de reducir gases contaminantes emitidos a la atmosfera, tales como CO, CO₂ y H₂S; mediante un proceso ecológico y eficiente en términos energéticos, han llevado a los investigadores a proponer procesos alternativos de captura y almacenamiento de estos gases mediante la formación de hidratos (Mohammadi, y otros, 2012). Sin embargo, para llevar a cabo la formación de hidratos se necesitan altas presiones y bajas temperaturas, haciendo el proceso más costoso (Ilani-K., y otros, 2016). Una solución a este problema es utilizar aditivos termodinámicos como sales alquilamonio/alquilfosfonio (Sales, y otros, 2016).

Los aditivos termodinámicos para la formación de hidratos pueden clasificarse en 2 grupos (Mohammadi, y otros, 2012):

- Aditivos químicos que no modifican las moléculas anfitrionas.

Estudios recientes han demostrado que compuestos como el tetrahydrofurano (THF), ciclopentano y acetona actúan como promotores termodinámicos (Mohammadi, y otros, 2012) (Veluswamy, Chin, y Linga, 2014).

- Promotores que modifican las moléculas anfitrionas.

Recientemente, los semi-clatratos han causado gran interés debido a sus presiones de equilibrio, relativamente, bajas, así como también altas temperaturas de equilibrio (Shi y Liang, 2015). Al mezclar agua con algunas sales cuaternarias como: el bromuro de tetrabutil amonio (TBAB), cloruro de tetrabutil amonio (TBAC) y fluoruro de tetrabutil amonio (TBAF), se forman los semi-clatratos (Mahmoudi, Naeiji, y Varaminian, 2016).

Las sales cuaternarias están conformadas por un catión tetrabutil amonio [$C_{16}H_{36}N^+$] y un anión [Cl^- , Br^- , F^- , NO_3^-]. Estas sales forman semi-clatratos a presiones atmosféricas y temperaturas más altas (cercas a 293 K). Esto se debe a que el anión de la sal cuaternaria forma parte de la estructura del hidrato, mientras que el catión llena las cavidades vacías dentro de la estructura cristalina. En la Figura 17 se presenta una estructura semi-clatrática de la sal cuaternaria bromuro de tetrabutil amonio (Shimada, y otros, 2004).

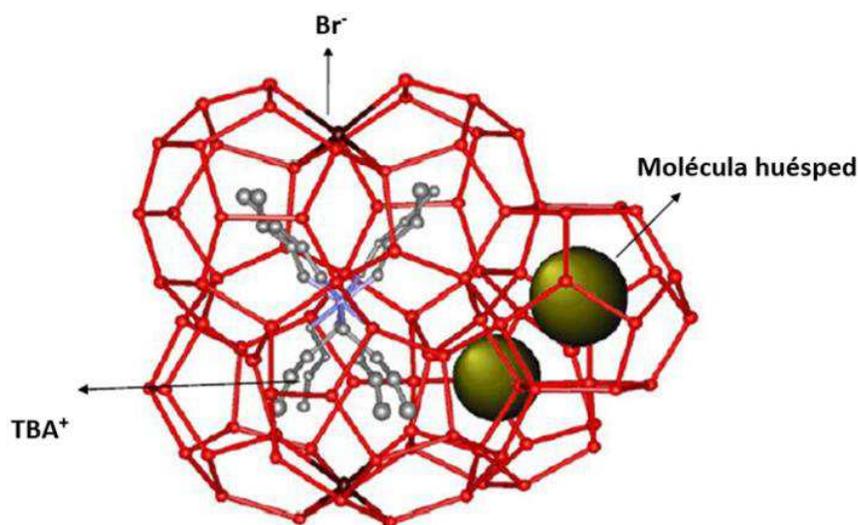


Figura 17.- Estructura de un semi-clatrato de TBAB (Shimada, y otros, 2004).

A diferencia de los hidratos de gas, las estructuras de los semi-clatratos son poliedros formados por la unión de moléculas de agua y aniones de las sales cuaternarias, mediante puentes de hidrógeno (Shi y Liang, 2015). Adicionalmente, se ha demostrado que los semi-clatratos son amigables con el medio ambiente y poseen una mayor capacidad de almacenamiento en comparación con los hidratos de gas convencionales (Mohammadi, Eslamimanesh, y Richon, 2013).

Los promotores termodinámicos presentan las siguientes propiedades:

- Presiones de vapor relativamente bajas, por lo que pueden usarse sin que se evaporen.
- Estabilidad térmica, debido a que su temperatura de descomposición se encuentra en el intervalo de 573 a 673 K.
- Son compuestos químicamente estables, ya que no son inflamables y son inertes.
- Estabilidad a la oxidación-reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales.
- Su densidad es superior a la del agua.

1.6 Aplicaciones de los hidratos de gas

A pesar de que su formación es indeseable para la industria petrolera, los hidratos de gas son considerados como una alternativa potencial para otras aplicaciones, entre las más estudiadas se encuentran (Eslamimanesh, y otros, 2012):

Suministro de gas natural

La relación volumétrica de un hidrato de metano, idealmente saturado, es de 164:1. Estos hidratos de metano se encuentran bajo las condiciones de presión y temperatura que ofrece el lecho marino (Kvenvolden, 1988). Se ha demostrado que existen grandes reservas de gas natural en forma de hidrato en el fondo de los océanos, las cuales pueden ser utilizadas como suministro de gas natural y proveer una gran cantidad de energía para satisfacer las necesidades energéticas a nivel mundial (Eslamimanesh, y otros, 2012).

Actualmente, se estima una reserva aproximadamente de 10^{16} m³ de gas natural en forma de hidratos (Birchwood, y otros, 2010). Por lo que se cree que existen mayores reservas de recursos energéticos en forma de hidratos que en comparación al resto de las formas convencionales (Booth, Rowe, y Fisher, 1996).

Generalmente se cuentan con 3 métodos para la extracción de CH₄ que se encuentra en forma de hidratos de gas (Pierce y Collett, 2004):

1. Reducir la presión en los depósitos a condiciones por debajo de la presión de formación del hidrato de gas en equilibrio.
2. Incrementar la temperatura del depósito por medio de calentamiento hasta superar la temperatura de equilibrio (o bien la temperatura de disociación del hidrato).
3. Adicionar gases como CO₂ que sustituyan al metano en la estructura del hidrato o bien la adición de inhibidores como el metanol los cuales modifiquen las condiciones de estabilidad del hidrato.

Se ha propuesto la producción de hidratos de gas natural, desarrollando una simulación del proceso y una evaluación económica del mismo, demostrando que las temperaturas del lecho marino contribuye positivamente con los parámetros económicos de producción (Javanmardi, y otros, 2005).

Almacenamiento de gases

Algunos estudios demuestran que los hidratos de gas tienen el potencial suficiente, para ser considerados como un medio de almacenamiento de gases (Chatti, y otros, 2005). El transporte de gas en forma de hidrato tiene la ventaja de una mayor seguridad durante el proceso así como transportarlo en volúmenes menores en comparación con los métodos convencionales (Eslamimanesh, y otros, 2012).

El almacenamiento del gas natural a través de los hidratos de gas, es la mejor opción para un almacenamiento a gran escala, esto debido a su naturaleza no explosiva, condiciones de almacenamiento moderadas, alta capacidad volumétrica y ser un proceso amigable con el medio ambiente (Veluswamy, y otros, 2016). Se ha demostrado que los hidratos de gas son, económicamente, más rentables para el almacenamiento y transporte de gas natural en comparación con el método de licuefacción de este gas (Stern, Circone, y Kirby, 2001).

Separación de gases de efecto invernadero

La creciente necesidad energética de los seres humanos dio como resultado una rápida industrialización, necesidad que hasta hoy en día se ha satisfecho con el uso de combustibles fósiles (British Petroleum, 2015). Diversos estudios han demostrado que la combustión de combustibles fósiles emite grandes cantidades de CO, CO₂ y H₂S; los cuales forman parte de los gases de efecto invernadero (Cady, 1983; Mohammadi y Richon, 2010; Sun y Englezos, 2016). Debido al impacto

ambiental de la emisión de estos gases, se ha generado una presión pública y política por reducir la emisión de estos contaminantes, por lo que la investigación para separar estos gases, los cuales se encuentran generalmente en procesos industriales, ha generado una serie de estudios de interés (Giavarini y Hester, 2011).

Proceso de desalinización del agua

La tecnología para la desalación del agua, usando la formación de hidratos en presencia de algún refrigerante, resulta ser más eficiente en comparación a los métodos de desalación tradicionales (Eslamimanesh, y otros, 2012). La técnica resulta atractiva si se emplea algún refrigerante ya que los hidratos pueden formarse a temperatura ambiente y presiones atmosféricas. Tras la formación del hidrato, este puede ser disociado produciendo una fase de agua pura y el refrigerante puede ser reutilizado en el proceso (Cha y Seol, 2013).

Un estudio económico ha demostrado que los costos de operación y mantenimiento, para producir agua potable a partir del agua de mar, se encuentran entre 2.8 a 4.2 dólares por tonelada de agua tratada. Este proceso contempla la formación de hidratos de propano y un promotor termodinámico, ya que sin este promotor, el proceso no es rentable en comparación a los métodos convencionales (Javanmardi y Moshfeghian, 2003).

Separación del petróleo y gas

Ya que algunos componentes presentes durante la extracción del petróleo, coinciden con los de un hidrato de gas, tales como CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 , es posible un proceso alternativo para la separación de las fases petróleo-gas a través de la formación de hidratos (Eslamimanesh, y otros, 2012). En la literatura se cuenta con poca información respecto al proceso de separación de petróleo y gas utilizando la formación de hidratos. Se han propuesto algunos procesos como la extracción a baja temperatura (LTX) y la separación de petróleo y gas usando un método de cristalización de hidratos de gas (Dorsett, 1989).

En la industria petrolera se produce constantemente corrientes con hidrocarburos (líquidos y gaseosos), agua y otros gases (CO_2 , N_2 , H_2S , etc.), los cuales se encuentran a las condiciones que ofrece el yacimiento, generalmente presiones elevadas y bajas temperaturas. La separación de las fases líquido-gas se realizaría forzando la formación de hidratos, para posteriormente separar el

petróleo (fase líquida) de los hidratos de gas formados (Estados Unidos de America Patent No. US 6,245,955 B1, 2001).

Aunque se han realizado diversas investigaciones respecto a la aplicación positiva de los hidratos de gas, actualmente, existe la necesidad de realizar más estudios teóricos, experimentales y económicos para discernir los aspectos involucrados en los procesos de separación, utilizando la formación de hidratos (Eslamimanesh, y otros, 2012). El conocimiento del equilibrio de fases es importante para diseñar y optimizar procesos químicos y operaciones de separación (Fonseca, Dohrn, y Peper, 2011). Existen diversas formas para obtener información sobre el comportamiento de las fases, a continuación se exponen las técnicas experimentales más utilizadas para la determinación del equilibrio de fases en la formación de hidratos.

1.7 Equipos experimentales para la determinación de puntos de disociación.

La determinación del equilibrio de fases es importante para entender los procesos técnicos y naturales que se producen a altas presiones (Fonseca, Dohrn, y Peper, 2011). La comprensión del proceso de formación de hidratos, es esencial para optimizar este proceso a alta presión (Eslamimanesh, y otros, 2012).

El protocolo habitual para la determinación experimental del equilibrio de fases, se aprecia de forma indirecta, como una despresurización repentina o el incremento en la temperatura de un sistema experimental cerrado, estos eventos serán asociados a un cambio de fase (Giavarini y Hester, 2011). Sin embargo, la observación visual es la única evidencia fehaciente de la formación del hidrato (Sloan y Koh, 2008).

Los métodos indirectos se limitan a mostrar una formación del hidrato homogénea, mientras que las mediciones microscópicas de las fases, como la espectroscopia (Nakano, Moritoki, y Ohgaki, 1999) o la difracción de rayos X (Takeya, y otros, 2010), podrían mostrar una formación del hidrato más detallada. En la Figura 18 se muestran pruebas de difracción de rayos X, aplicadas a semi-clatratos de lactato de tetrabutilamonio (TBAL), a diferentes composiciones (fracción mol) del promotor termodinámico A) 0.0161, B) 0.0228, C) 0.0326 y D) 0.0353 (Muromachi, y otros, 2014).

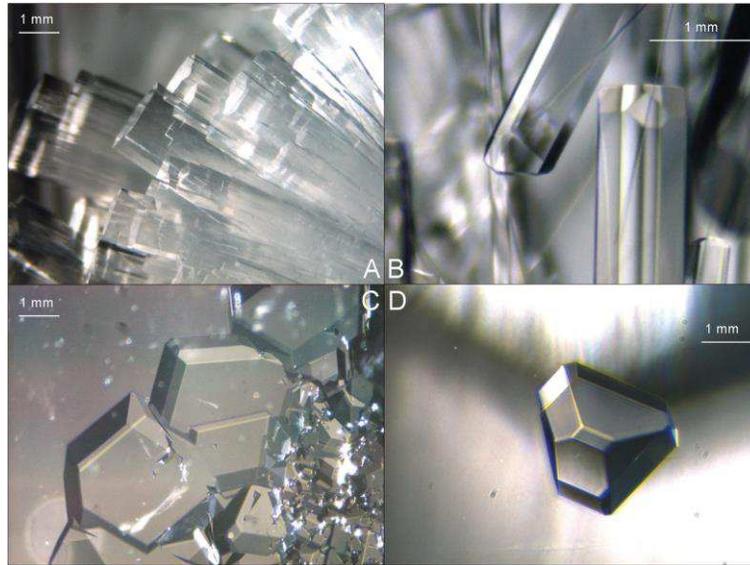


Figura 18.- Morfologías de hidratos de lactato de tetrabutil amonio (Muromachi, y Otros, 2014).

La clasificación de los métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a alta presión se divide en 2 clases: analíticos y sintéticos. En la actualidad se emplean con mayor frecuencia los métodos sintéticos, de los cuales se conoce la composición inicial de cada experimento, mientras que los métodos analíticos, implican la determinación de las composiciones de las fases en el equilibrio (Fonseca, Dohrn, y Peper, 2011).

Los métodos analíticos se clasifican en función a la forma en la que se alcanza el equilibrio:

- Técnica isotérmica.
- Técnica isotérmica-isobárica.
- Técnica isobárica.

Los métodos sintéticos se basan prácticamente en preparar una mezcla de composición conocida y, posteriormente, observar el comportamiento de las fases, determinando las propiedades termodinámicas en el equilibrio. El problema de estos métodos radica en la preparación de las mezclas, ya que en estos puede o no existir un cambio de fase (Fonseca, Dohrn, y Peper, 2011).

En los métodos sintéticos, al presentarse un cambio de fase en el sistema, la presión y temperatura son ajustadas de modo que la mezcla sea homogénea, existiendo una sola fase. Posteriormente, alguna variable es modificada hasta observar la formación de una nueva fase. La composición inicial de la mezcla es conocida, pero las composiciones posteriores se desconocen,

El procedimiento experimental consiste en (Mohammadi y Richon, 2013):

1. Establecer la temperatura deseada en el sistema para cada experimento.
2. Mantener constante la temperatura deseada en el sistema.
3. Presurizar el sistema con un formador de hidratos, hasta observar una caída de presión repentina.
4. Una vez que se haya alcanzado la presión de formación, se libera una pequeña cantidad del formador de hidratos.
5. Si la presión del sistema aumenta, el hidrato de gas se disocia, debido a que el sistema se encuentra por debajo de las condiciones de equilibrio. De lo contrario, si la presión del sistema continua disminuyendo, significa que el sistema se encuentra por encima de las condiciones de equilibrio, por lo que es necesario liberar otra cantidad del formador de hidratos.
6. Suponiendo que la presión del sistema sigue aumentando, el sistema es presurizado, para, nuevamente, regresar a las condiciones de formación de hidratos.
7. Este proceso se repite hasta observar que la diferencia entre la presión de formación y la presión de disociación es pequeña.
8. Finalmente, el promedio de las presiones de formación y disociación, que presentan la menor diferencia entre sí, es considerada como la presión de equilibrio a una temperatura determinada.

Técnica isobárica (Presión constante)

A diferencia del método isocórico, esta técnica experimental no requiere de demasiados experimentos para determinar el equilibrio de fases (Shi, y otros, 2017). Este método necesita de una fuente externa, ya sea del formador de hidratos en estudio o por un líquido, con esto se asegura que el sistema sea alimentado y se mantenga a una presión constante (Sloan y Koh, 2008).

Al alcanzar el equilibrio en el sistema, se enfría utilizando un baño termostático hasta observar una adición significativa del gas o líquido de la fuente externa al sistema, lo que indica la formación del hidrato. Una vez que se formó el hidrato, la temperatura del sistema se incrementa lentamente, ya que se debe extraer una determinada cantidad de las fases alimentadas, para mantener la presión del sistema hasta que el último cristal del hidrato desaparezca (Shi, y otros, 2017).

Este método puede tomar la temperatura de formación del hidrato a presión constante, mientras que la disociación del hidrato puede realizarse de manera visual extrayendo materia del sistema o bien mediante la adición de calor al sistema a una temperatura constante. En la Figura 20

se muestra el equipo experimental basado en la técnica isobárica, la cual utiliza una celda de equilibrio que puede operar a presiones mayores de los 20 MPa, equipada con un pistón en la parte superior para modificar el volumen de la celda, presurizando el sistema (Xiang, y otros, 2013).

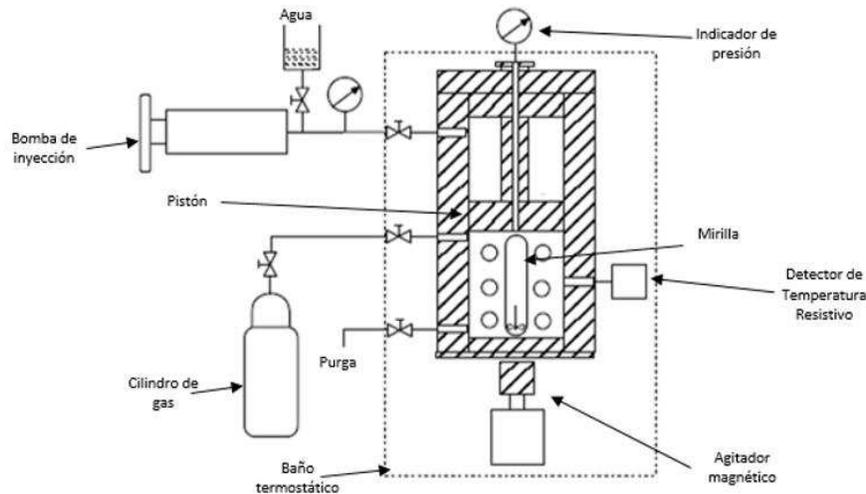


Figura 20.- Equipo experimental del método isobárico (Xiang, y otros, 2013).

Técnica isocórica (Volumen constante)

La formación del hidrato de gas, se ilustra con ayuda del comportamiento de las propiedades P y T del sistema en un diagrama P-T (Figura 7), por lo que estos parámetros son monitoreados en todo momento durante el experimento (Sloan y Koh, 2008). Este método se utiliza comúnmente en la formación de hidratos a presiones elevadas (Mohammadi, Anderson y Tohidi, 2005).

Un enfriamiento isocórico de las fases involucradas (agua-gas), causa una ligera disminución de la presión en el sistema. Sin embargo, la formación de hidratos tienen lugar en el límite de la metaestabilidad de las fases, es decir, el sistema conformado por las fases líquida-gaseosa presenta puntos de equilibrio, débilmente estables, los cuales son ligeramente afectados por las pequeñas variaciones de temperatura en su entorno y al alcanzar las condiciones a las cuales se lleva a cabo la formación de hidratos, se presenta una variación considerablemente mayor en el sistema, pasando de una región a otra para tratar de alcanzar una estabilidad (Sloan y Koh, 2008).

Durante la transición de un estado metaestable a uno más estable, el sistema presenta una despresurización súbita y al término de esta, el sistema cuenta con tres fases (A-H-G) a las condiciones determinadas de presión y temperatura (Mohammadi, Anderson y Tohidi, 2005).

La estabilidad en el sistema se identifica a través de las propiedades de presión y temperatura, las cuales no deben presentar variaciones (Mohammadi y Richon, 2013). Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, se procede a disminuir su temperatura a partir de la región líquido-gas, mediante un baño termostático. (Sloan y Koh, 2008) Una vez que el sistema haya alcanzado el equilibrio y cuente con las fases (A-H-G), se procede a subir su temperatura en pequeños incrementos utilizando el baño termostático para disociar el hidrato. De forma similar, la disociación del último cristal perteneciente a la fase del hidrato, se identifica utilizando la gráfica P-T del sistema, del cual se toma la intersección de la línea inicial de enfriamiento y la línea de calentamiento (Mohammadi y Richon, 2009).

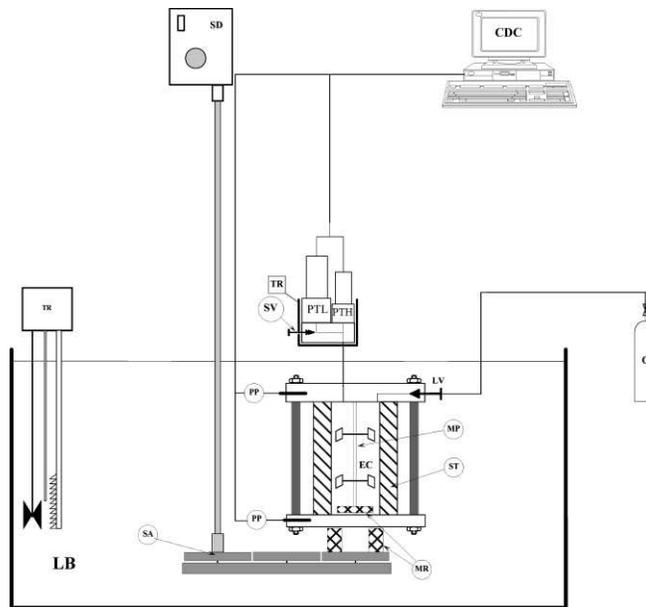


Figura 21.- Equipo experimental del método isocórico (Mohammadi y Richon , 2009).

En la Figura 21 se presenta en equipo experimental del método isocórico el cual consiste en una celda de equilibrio, un baño termostático, un sistema de agitación, instrumentos de medición de P y T así como también una unidad de adquisición de datos.

1.8 Estado del arte

En la literatura científica internacional se han encontrado investigaciones relacionadas con el tema que se presenta en este trabajo, sin embargo, los trabajos reportados actualmente, en su mayoría, reportan datos experimentales sobre el equilibrio de fases para sistemas complejos como son las mezclas H_2O +petróleo+ CO_2 o bien H_2O +petróleo+ H_2 . Por otra parte, se han presentado diversas publicaciones de investigaciones realizadas, respecto a la formación de hidratos utilizando promotores termodinámicos para diversas aplicaciones. Sin embargo, no existen datos experimentales reportados en la literatura de sistemas que contengan hidrocarburos líquidos puros, promotores termodinámicos, agua y gases como el CO_2 , el cual se encuentra presente en la industria petrolera.

A continuación se enlistan algunos trabajos reportados en la literatura internacional, relacionados con el tema de esta investigación:

(Yang, y otros, 2000). Determinaron el equilibrio de fases (A-H-LG) para el sistema H_2O+CO_2 , en un intervalo de temperaturas de 273.00 a 285.00 K y presiones de 2.000 a 20.000 MPa, utilizando una técnica isobárica.

(Fan, y otros, 2000). Determinaron el equilibrio de fases (A-H-G) para los sistemas H_2O+CO_2 , H_2O+CH_4O , $H_2O+CO_2+C_2H_6O_2$, $H_2O+CO_2+CH_4+C_2H_6O_2$, $H_2O+CO_2+C_2H_6+C_2H_6O_2$, $H_2O+CO_2+N_2+C_2H_6O_2$ y $H_2O+CO_2+CH_4+C_2H_6+N_2+C_2H_6O_2$, en un intervalo de temperaturas de 267.20 a 279.70 K y presiones de 0.800 a 3.500 MPa, utilizando un equipo experimental basado en la técnica isotérmica equipado con una celda de zafiro. La presencia de etilenglicol en los sistemas, demuestra un efecto inhibidor de la formación de hidratos, disminuyendo las condiciones de formación.

(Servio y Englezos, 2001). Determinaron la solubilidad del CO_2 en agua pura en presencia de hidratos de CO_2 , en un intervalo de temperaturas de 273.00 a 284.00 K y presiones de 2.000 a 6.000 MPa, utilizando un cristizador de hidratos, utilizando un equipo experimental basado en la técnica isobárica, equipado con un cromatógrafo de gases para determinar la composición en el equilibrio de fases (A-H-G). Demostrando que la solubilidad del CO_2 disminuye con las condiciones de formación de hidratos (bajas temperaturas).

(Mohammadi, Anderson y Tohidi, 2005). Determinaron las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{C}_3\text{H}_8$ en un intervalo de temperaturas de 272.90 a 298.30 K y presiones de 2.048 a 4.786 MPa, usando un equipo experimental basado en la técnica isocórica, demostrando la confiabilidad de la técnica experimental utilizada.

(Lee, y otros, 2006). Determinaron la dinámica del crecimiento de cristales de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_7\text{H}_{16}$ a diferentes condiciones de enfriamiento. El equilibrio de fases (L-H-G) se determinó en un intervalo de temperaturas de 274.50 a 278.70 K y presiones de 1.430 a 3.720 MPa. Utilizando una técnica isocórica visual, concluyeron que la presencia de n-heptano no modificó, cualitativamente, el crecimiento de los cristales, sin embargo, la presencia de este hidrocarburo aumentó la velocidad de crecimiento de los cristales.

(Lin, Delahaye y Fournaison, 2008). Determinaron las condiciones de equilibrio y entalpías de disociación de hidratos formados de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$, en un intervalo de temperaturas de 279.40 a 288.09 K, presiones de 0.344 a 2.274 MPa y concentraciones de 4.43 a 9.01 % en peso de TBAB, utilizando una técnica de análisis diferencial térmico para determinar la entalpía de disociación de hidratos. Demostrando que la presencia de TBAB disminuye la presión de formación de hidratos.

(Bouchemoua, Brantuas y Herri, 2011). Determinaron las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2+\text{TBAB}$, en un intervalo de temperaturas de 287.95 a 288.85 K, presiones de 7.610 a 8.360 MPa y concentraciones de TBAB de 20.2 a 24.5 % peso de TBAB, utilizando las técnicas isocórica e isotérmica. Concluyeron que la presión del equilibrio de fases de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2+\text{TBAB}$, no depende de la concentración del promotor termodinámico, en comparación de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4+\text{TBAB}$, en donde la presencia del promotor termodinámico, modifica la presión del equilibrio de fases (A-H-G).

(Talatori y Barth, 2012). Determinaron la velocidad de formación de hidratos de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8$ +petróleo a diferentes cortes de agua, evaluando diferentes velocidades de agitación, utilizando una técnica isocórica visual. Determinando que la velocidad de formación de hidratos es más rápida en experimentos con cortes de agua del 50 % en comparación con cortes del 80 %, es decir, la velocidad de formación de hidratos se ve favorecida por un menor volumen de

agua, demostrando que los cortes de agua representan un parámetro importante en la formación de hidratos.

(Karanjkar, Lee y Morris, 2012). Determinaron la formación de hidratos de la mezclas $H_2O+C_5H_{10}$ y $H_2O+C_5H_{10}+Span\ 80$, describiendo las características del hidrato de ciclopentano durante el crecimiento de los cristales. Adicionalmente, muestran el efecto de un surfactante, soluble en el petróleo, en el crecimiento de los hidratos de ciclopentano a presión atmosférica, a 272.95 K y un concentración se Sorbitán monoleato (Span 80) de 0.0001 a 0.1 % volumen, utilizando una técnica isocórica visual. Concluyendo que las propiedades interfaciales tienen un impacto significativo en la morfología de los hidratos y que la morfología de los cristales dependen de la concentración del surfactante y de la temperatura.

(Xiang, y otros, 2013). Determinaron la formación y disociación de hidratos de la mezcla $H_2O+Diésel+Gas\ natural+Anti\ aglomerante$, examinando la solubilidad del gas natural en la emulsión. Utilizando una técnica isotérmica a 277.20 K determinaron el equilibrio de fases a una presión de 1.360 MPa, encontrando que la solubilidad del gas natural incrementa linealmente con el incremento de la presión y disminuye con el aumento del contenido agua.

(Kakati, y otros, 2014). Estudiaron la formación de hidratos de la mezcla $H_2O+pétroleo+H_2$, calculando la entalpía de disociación mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Utilizando el método isocórico, determinaron las condiciones del equilibrio de fases (L-H-G) en un intervalo de temperaturas de 285.86 a 286.57 K, presiones de 11.200 a 11.350 MPa y concentraciones de petróleo de 870 a 3,560 ppm. Observando el tiempo de inducción de la formación de hidratos y la velocidad de formación, concluyeron que con el aumento del contenido de crudo en la mezcla, disminuye la temperatura de nucleación, disminuye con el incremento del contenido del petróleo y disminuye el consumo del H_2 durante la formación de hidratos.

(Imasato, Tokutomi, y Ohmura, 2014). Reportan imágenes de la formación y crecimiento de cristales de hidratos de CH_4 , en sistemas conformados por $CH_4+C_{10}H_{22}+H_2O$. Demostraron que el tamaño de los cristales varía, distintivamente, dependiendo del sistema de enfriamiento. Determinando que el decano, a pesar de ofrecer una resistencia a la transferencia de masa del metano, presenta resultados similares con o sin su presencia. Concluyendo que la presencia de un hidrocarburo líquido no afecta, significativamente, en el crecimiento de los cristales, al comparar los resultados obtenidos del sistema $H_2O+CH_4+C_{10}H_{22}$ con el sistema H_2O+CH_4 .

(Sun, y otros, 2014). Presentan datos experimentales de las condiciones de equilibrio de fases (A-H-G) para la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{TBAC}$, en un intervalo de temperaturas de 282.15 a 291.75 K, presiones de 0.632 a 4.479 MPa y concentraciones del promotor termodinámico de 5 a 30 % en peso. Utilizando el método isocórico, determinaron que la adición de TBAC en sistema reduce la presión de formación de hidratos así como también proporciona mayor estabilidad a los hidratos.

(Verrett, Renault, y Servio, 2015). Determinaron las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{TBAB}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{TBAB}$, en un intervalo de temperaturas de 281.10 a 294.10 K, presiones de 0.859 a 11.013 MPa y concentraciones de TBAB de 5 hasta 40 % en peso. Utilizando una técnica isocórica, proporcionan datos experimentales de las mezclas estudiadas así como también un modelo predictivo para el cálculo del equilibrio de fases, teniendo una desviación de 4.7 % para la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{TBAB}$ y 21.6 % para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{TBAB}$, la cual se debe a la baja solubilidad del CH_4 en el agua.

(Ilani-Kashkouli, y otros, 2016). Determinaron las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) de las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{TBANO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{TBANO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{TBANO}_3$, en un intervalo de temperaturas de 275.10 a 285.10 K, presiones de 1.210 a 7.270 MPa y concentraciones del promotor termodinámico de 5 a 15 % en peso. Utilizando una técnica isocórica, determinaron las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), en donde observaron que la mezcla que contiene 5 % en peso de TBANO_3 , no modifica las condiciones del equilibrio de fases.

(Haukalid, y otros, 2017). Realizaron experimentos a presión atmosférica con petróleo crudo y diésel, utilizando ciclopentano como formador de hidratos. Demostrando que la temperatura de cristalización es por debajo de los 269.50 K, esto debido a la salinidad del agua. Por otra parte, muestran que tras la formación de hidratos, la concentración de ciclopentano de la fase oleosa disminuyó, contribuyendo a la disminución de la temperatura de equilibrio de formación de hidratos.

(Esquivel Mora, 2017). Determinó las condiciones de disociación de hidratos de la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CO}_2$ utilizando una técnica isocórica no visual, para determinar puntos de disociación de la mezcla mencionada en un intervalo de temperaturas de 273.33 a 281.25 K y presiones de 1.254 a 3.399 MPa, modificando las concentraciones del hidrocarburo en 5, 10 y 30 % en peso de hexano con una incertidumbre experimental de 0.28 K en temperatura y 0.003 MPa en presión.

(Juárez Vergara, 2017). Reporta las condiciones de disociación de hidratos de gas para la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{CO}_2$ utilizando una técnica isocórica no visual en un intervalo de temperaturas 273.16 a 281.38 K y presiones de 1.243 a 3.434 MPa, modificando la concentración de heptano en 5, 10 y 30 % en peso del hidrocarburo con una incertidumbre experimental de 0.138 K en temperatura y 0.0078 MPa en presión.

Del estado del arte presentado en la sección anterior se encuentra que no existen datos experimentales en la literatura internacional de mezclas que contengan $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ +Hidrocarburos líquidos (C_7H_{16} al $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$). Sin embargo, los únicos datos encontrados en la literatura de mezclas que contienen hidrocarburos líquidos son las recientemente reportadas. Esquivel Mora, 2017 y Juárez Vergara, 2017 reportan datos experimentales de puntos de disociación en la formación de hidratos de las siguientes mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{CO}_2$, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 273.16 a 281.38 K y presiones de 1.243 a 3.434 MPa. Determinando que la presencia del hidrocarburo líquido, para ambos casos, no participa en la formación de hidratos.

En este trabajo se propone como objetivo, determinar experimentalmente, las condiciones de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, para corroborar que el hidrocarburo líquido no participa en la disociación de hidratos para la mezcla mencionada. Adicionalmente, se propone estudiar la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ +promotor termodinámico (bromuro de tetrabutil amonio, TBAB). Con la hipótesis de que el TBAB aumentará la temperatura de los puntos disociación en la formación de hidratos de la mezcla mencionada. Los detalles de este estudio se presentarán en el capítulo Resultados y Análisis.

A continuación, en el siguiente capítulo se detalla la metodología experimental utilizada para determinar las condiciones de disociación de hidratos de los sistemas de interés, así como también el equipo experimental utilizado.

CAPÍTULO 2
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la metodología y equipo experimental utilizados, para el desarrollo de este trabajo se empleó el método isocórico no visual. La determinación de la disociación de hidratos se realizó de forma indirecta, basándose en el comportamiento presión-temperatura (P-T) durante la formación y disociación de hidratos, como el que se muestra en la Figura 7. Con el equipo utilizado, se determinaron los puntos de disociación de hidratos a presiones de hasta 30.0 MPa y temperaturas cercanas al punto de congelación de agua (273.15 K).

La primera etapa corresponde a la calibración de los instrumentos de medición, sensores de medición de temperatura y presión. Además la balanza comparadora para determinar la composición inicial global. Los detalles del procedimiento y calibración de los instrumentos de medición, se detallan en el anexo A.

A continuación se validó el procedimiento experimental utilizado, determinando las condiciones de disociación de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, en el intervalo de presiones de 1.744 a 4.091 MPa y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$, a las presiones de 17.291 a 30.552 MPa. Los datos experimentales obtenidos, fueron comparados con datos reportados en la literatura, presentando una buena concordancia.

Finalmente, se determinaron las condiciones de disociación de hidratos para los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2+\text{TBAB}$. Los resultados experimentales son reportados con una incertidumbre experimental, de 0.28 K en temperatura y 0.07 MPa en presión.

2.1 Principio de operación del equipo experimental utilizado

Para determinar el equilibrio de fases (A-H-G) en la disociación de hidratos, se ha seleccionado una técnica isocórica, por las cualidades que presenta en comparación a otras técnicas, como requisitos mínimos de instrumentos de medición, simple operación y ser la más estudiada. Para esta técnica, en cada experimento, únicamente, se conoce la composición inicial de la mezcla, por lo que la composición del sistema en el equilibrio de fases se desconoce. Adicionalmente, el equipo utilizado necesita de una fuente externa de agitación, esto con el fin de disminuir el tiempo para alcanzar el equilibrio de fases en el sistema.

El sistema es presurizado mediante una bomba tipo jeringa hasta una presión determinada esperando la estabilidad termodinámica del sistema. La temperatura de la celda de equilibrio es controlada por medio de un recirculador termostático, utilizando una mezcla agua-etanol.

Para promover la homogenización del sistema, la celda de equilibrio cuenta con un agitador magnético en su interior, el cual es controlado por un campo magnético externo generado por una parrilla de agitación.

Al tratarse de una técnica isocórica no visual, la formación y disociación del hidrato es determinada indirectamente utilizando una gráfica P-T, como la que se muestra en la Figura 7. Los dispositivos de medición como termómetro y transductor de presión emiten una señal digital, la cual es registrada y monitoreada utilizando una *software* (VEE Pro 9.32) para adquirir, almacenar y representar, gráficamente, los datos experimentales en tiempo real.

La formación del hidrato se identifica al apreciarse una caída de presión repentina durante el proceso de enfriamiento, mientras que la disociación del hidrato se identifica al observarse un cambio en el comportamiento de la presión durante el proceso de calentamiento. En la Figura 7 se muestra el comportamiento de las variables P-T del sistema experimental, durante el proceso de enfriamiento y calentamiento.

2.2 Equipo experimental

El equipo experimental utilizado para la determinación el equilibrio de fases, está basado en el método estático-sintético, utilizando una técnica isocórica no visual. El equipo experimental empleado en este trabajo se muestra en la Figura 22.

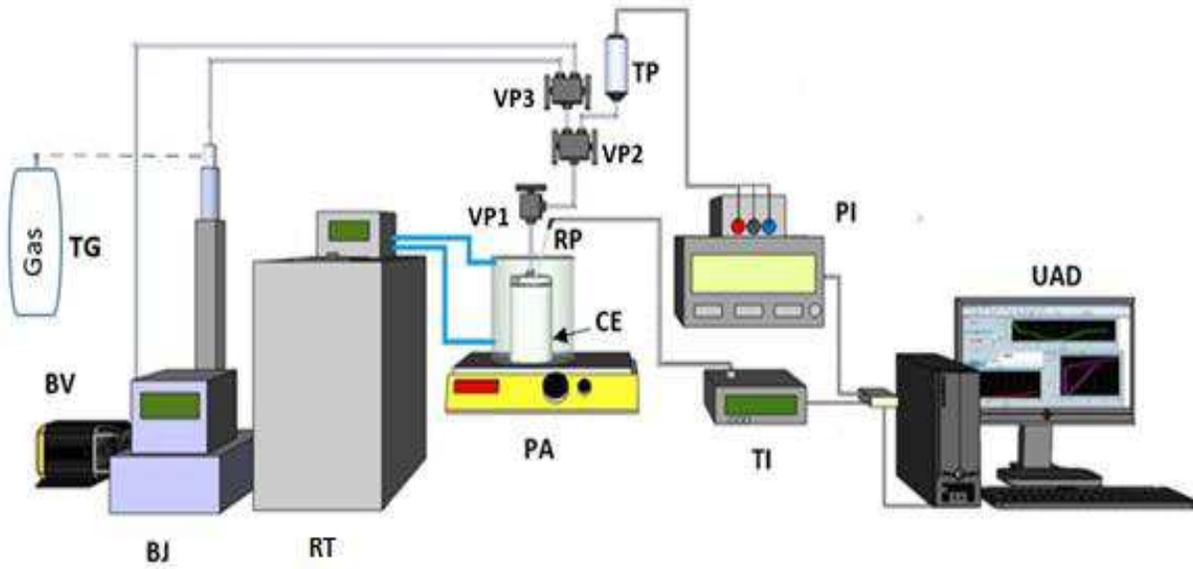


Figura 22.- Diagrama del equipo experimental utilizado en la determinación de puntos de disociación de hidratos de gas.

En donde:

CE Celda de equilibrio

RT Recirculador termostático marca PolyScience modelo 9512

BJ Bomba tipo jeringa marca ISCO modelo 100DM

BV Bomba de vacío marca Leroy Somer modelo 6821

PA Parrilla de agitación magnética

RP Termómetro de resistencia de platino

TP Transductor de presión marca BOURDON SEDEME

TI Indicador de temperatura CHUB-E4 marca Hart Scientific modelo 1529

PI Indicador de presión marca Agilent modelo 34401A

UAD Unidad de adquisición de datos (ordenador)

VP1 Válvula de 2 vías

VP2, VP3 Válvulas de 3 vías

TG Tanque de almacenamiento del gas

El equipo experimental mostrado en la Figura 22 cuenta principalmente con: una celda de equilibrio (**CE**), en el interior de ésta se lleva a cabo la formación de hidratos; por debajo de la celda se encuentra una parrilla de agitación (**PA**), la cual mediante un campo magnético, moverá un agitador que se encuentra en el interior de la celda, homogenizando la mezcla; la celda se encuentra inmersa en un recipiente de aluminio, el cual contiene una solución agua-etanol, que sirve para controlar la temperatura de la celda con ayuda de un recirculador termostático (**RT**); la válvula de 2 vías (**VP1**) permite el control de alimentación a la celda; el termómetro de resistencia platino (**RP**) se encuentra ubicado en la parte superior de la celda, para determinar la temperatura del sistema; el indicador de temperatura (**TI**) se encuentra conectado al termómetro de platino, el cual recibe una señal emitida por el termómetro y la transforma en una medición legible; a continuación el indicador de temperatura envía esta medición legible a una unidad de adquisición de datos (**UAD**), que se encarga de recibir las señales emitidas por los instrumentos de medición y las representa gráficamente en tiempo real, al mismo tiempo esta unidad almacena toda la información que recibe para que posteriormente sea analizada. El equipo experimental cuenta con un juego de válvulas de 3 vías (**VP2** y **VP3**), el objetivo de estas válvulas, es seccionar el equipo experimental en 3 partes: la primer sección se conforma de la válvula de 2 vías (**VP1**) y la celda de equilibrio, la segunda sección corresponde al transductor de presión (**TP**), con el cual se determina la presión del sistema, enviando una señal al indicador de presión (**PI**), transformándola en un valor cuantificable, enviando este valor a la unidad de adquisición de datos (**UAD**) y la tercera sección se utiliza para la alimentación del sistema, así como también para la extracción del aire contenido en el sistema experimental, utilizando la bomba de vacío (**BV**); una vez que el sistema es purgado, se utiliza un bomba tipo jeringa (**BJ**) para presurizar el sistema a una presión determinada; para ello se necesita de una fuente del gas de presurización (**TG**).

2.3 Procedimiento experimental

Para la determinación de la composición inicial de las mezclas se utilizó la metodología de pesadas sucesivas, la cual es descrita en el Anexo B de este trabajo.

El procedimiento experimental para la determinación de puntos de disociación de hidratos se describe a continuación:

1. Limpieza del equipo experimental utilizando alcohol etílico.
2. Introducir la mezcla bajo estudio en celda de equilibrio.
3. Ajustar la temperatura inicial de la celda de equilibrio (293.15 K).
4. Presurizar el sistema a la presión establecida.
5. Homogenizar el sistema, mediante agitación.
6. Aislar y alcanzar una estabilidad termodinámica del sistema.
7. Enfriar el sistema a temperaturas por debajo del punto de fusión del agua.
8. Mediante el comportamiento de las propiedades P-T del sistema, corroborar la formación del hidrato.
9. Permitir que el sistema alcance, nuevamente la estabilidad bajo las condiciones de formación de hidratos.
10. Iniciar el calentamiento del sistema, a razón de 0.1 K por hora.
11. Comprobar la disociación del hidrato mediante la gráfica P-T.
12. Una vez que se alcanza la temperatura inicial de 293.15 K, el sistema es despresurizado.
13. Ya terminada la experimentación, se procede a la limpieza del equipo experimental.
14. Los datos experimentales son analizados para determinar las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G).
15. Se determina la incertidumbre experimental de las condiciones de disociación de hidratos.

2.4 Preparación de mezclas

Para realizar cada experimento, fue necesario preparar las mezclas con una composición determinada. Los componentes que conforman la mezcla se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5.- Sustancias químicas utilizadas para la preparación de mezclas.

Componente	Características	Proveedor
H₂O	Grado HPLC Densidad: 1.000 gr/ml a 277.13 K	Sigma-Aldrich
C₁₀H₂₂	99% pureza Densidad: 0.73 gr/ml a 298.15 K	Sigma-Aldrich

CO₂	Grado Supercrítico	Airgas
N₂	H ₂ O < 5ppm O ₂ < 10 ppm	INFRA
TBAB	98.5 % pureza	Sigma-Aldrich

Para la preparación de las mezclas H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂, inicialmente, se alimentó 10 ml de H₂O a la celda de equilibrio. Para conocer las cantidades de los componentes restantes, considerando únicamente la fase líquida, se realizó el siguiente cálculo para una solución del 95 % en peso de H₂O y 5 % en peso de C₁₀H₂₂:

$$m_{H_2O} = V_{H_2O} * \rho_{H_2O} \quad (3)$$

En donde:

m_{H₂O} = Masa del agua en gr.

V_{H₂O} = Volumen del agua en ml.

ρ_{H₂O} = Densidad del agua a las condiciones de carga de la celda de equilibrio en g/ml.

Para determinar la cantidad de alcano que debe alimentarse a la celda, se utilizó la regla de proporción lineal:

$$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ gr de H}_2\text{O} \rightarrow 95 \% \text{ en peso de solución} \\ x \text{ gr de C}_{10}\text{H}_{22} \leftarrow 5 \% \text{ en peso de solución} \end{array} \right\}$$

Por lo que la masa del C₁₀H₂₂, resultó ser de:

$$x = \frac{5 \% * 10 \text{ gr de H}_2\text{O}}{95 \%} = 0.5263 \text{ gr de C}_{10}\text{H}_{22}$$

Ya que el hidrocarburo se encuentra en fase líquida, el volumen de este se calcula en ml, despejando el volumen de la Ecuación (3):

$$V_{C_{10}H_{22}} = \frac{m_{C_{10}H_{22}}}{\rho_{C_{10}H_{22}}} = \frac{0.5263 \text{ gr de C}_{10}\text{H}_{22}}{0.73 \frac{\text{gr de C}_{10}\text{H}_{22}}{\text{ml}}} = 0.7210 \text{ ml de C}_{10}\text{H}_{22}$$

2.5 Determinación del punto de disociación

En la determinación de las condiciones de P y T para el equilibrio de fases (A-H-G) en la disociación de hidratos, se utilizó la intersección de las líneas que se presentan en el proceso formación y disociación de un hidrato de gas.

Este método implica separar los datos experimentales que se obtienen durante la experimentación en 2 grupos: la curva de enfriamiento y la curva de calentamiento. Posteriormente, se determina el cambio de pendiente mediante una regresión lineal para obtener una ecuación de la recta para cada grupo. Finalmente, ambas ecuaciones se igualan entre sí, encontrando la temperatura en el equilibrio de fases y, posteriormente, obtener la presión de disociación.

A continuación se muestra un ejemplo de este método:

Considerando la Figura 14 como referencia, la curva de enfriamiento y la curva de calentamiento se muestran en la Figura 23, en donde se observa una intersección de estas curvas.

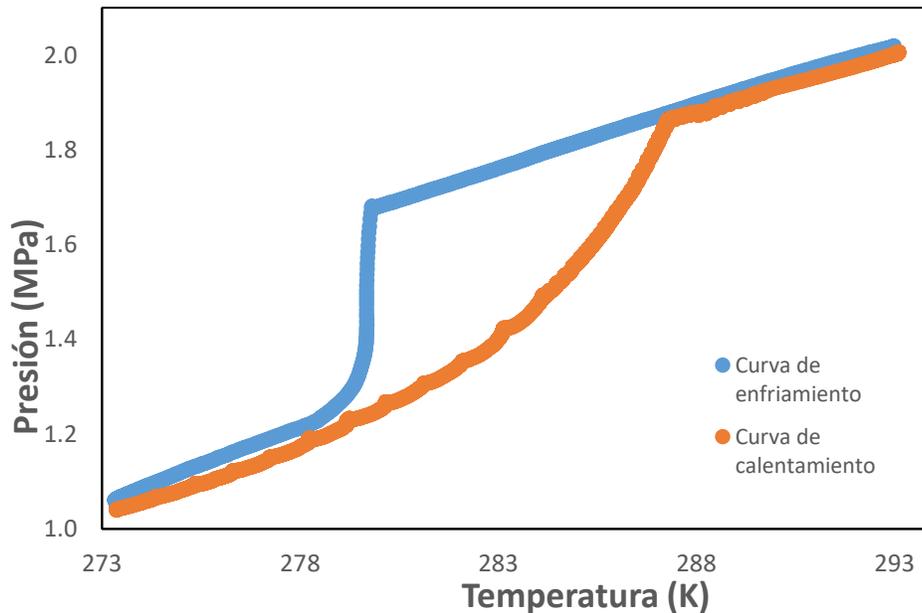


Figura 23.- Determinación del punto de disociación-separación de curvas.

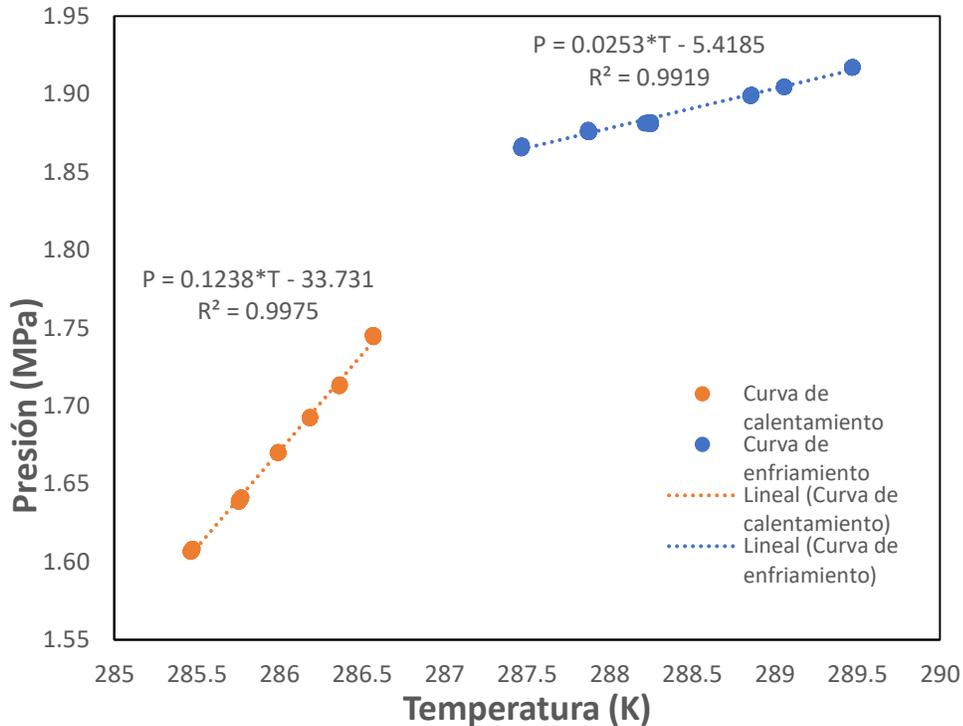


Figura 24.- Determinación del punto de disociación.

En la Figura 24 se muestran ambas curvas, con sus respectivas regresiones lineales, estas ecuaciones se igualan para encontrar la temperatura de disociación:

$$0.1238 * T - 33.731 = 0.0253 * T - 5.4185$$

Despejando T, tenemos:

$$T = \frac{-5.4185 + 33.731}{0.1238 - 0.0253} = \frac{28.3125}{0.0985} = 287.44 \text{ K}$$

Para el cálculo de la presión, se sustituye esta temperatura en cualquiera de las ecuaciones de las rectas:

$$P = 0.1238 * T - 33.731 = 0.1238 * (287.44) - 33.731 = 1.854 \text{ MPa}$$

Los resultados obtenidos corresponden a la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CO}_2 + \text{TBAB}$ al 10 % en peso de TBAB, con una presión inicial de 2.0 MPa.

2.6 Determinación de la incertidumbre experimental

Determinados los puntos de disociación de hidratos, se procedió a determinar el grado de confianza que presentan. Para ello fue necesario estimar, en primera instancia, la incertidumbre experimental combinada (dependiente de la contribución de las incertidumbres estándar) y, posteriormente, la incertidumbre expandida (Taylor y Kuyatt, 1994).

La incertidumbre combinada correspondiente para las variables presión y temperatura se determinaron utilizando la Ecuación 4, la cual considera incertidumbres por resolución (propia del instrumento de medición), por calibración (considerada mediante la calibración del instrumento) y por repetibilidad (considerada a través de los diferentes incrementos en temperatura que se tienen en la experimentación).

$$u_c(i) = \sqrt{u^2(i)_{resol} + u^2(i)_{cal} + u^2(i)_{rep}} \quad (4)$$

En donde

i = Variable experimental (P o T)

u_c = Incertidumbre combinada

u_{resol} = Incertidumbre por resolución del indicador

u_{cal} = Incertidumbre por calibración

u_{rep} = Incertidumbre por repetibilidad

La incertidumbre a causa de la resolución del equipo, es proporcionada por el fabricante del instrumento de medición. La incertidumbre a causa de la calibración del instrumento de medición, se obtiene del cálculo de la desviación experimental de la calibración de los instrumentos de medición. La incertidumbre debido a la repetibilidad, se determina utilizando la Ecuación 5:

$$u(i)_{rep} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

En donde el parámetro a se calcula utilizando la Ecuación 6:

$$a = \frac{a_+ - a_-}{2} \quad (6)$$

Incertidumbre en Temperatura

Como se mencionó anteriormente, la incertidumbre experimental combinada reportada en este trabajo es una contribución de incertidumbres estándar, las cuales se especifican a continuación:

- La incertidumbre a cusa de la resolución es propia del instrumento de medición (CHUBE4 marca Hart Scientific modelo 1529) la cual es de $\pm 0.001 K$.
- La incertidumbre por calibración corresponde al valor máximo de la desviación experimental calculada, el cual se muestra en la Figura A9, siendo de $\pm 0.14 K$.
- La incertidumbre debido a la repetibilidad de la medición es determinada mediante las Ecuaciones 5 y 6.

Los límites inferior y superior (a_-, a_+) de la Ecuación 5, deberán representar la mayor diferencia, entre todos los puntos experimentales de temperatura.

$$a = \frac{272.21 K - 272.201 K}{2} = \frac{0.009}{2} = 0.0045 K$$

$$u(T)_{rep} = \frac{0.0045 K}{\sqrt{3}} = 0.0026 K$$

Por lo que la incertidumbre combinada para la temperatura se determina utilizando la Ecuación 4:

$$u_c(T) = \sqrt{(0.001 K)^2 + (0.14 K)^2 + (0.0026 K)^2} = 0.14 K$$

La incertidumbre expandida es obtenida multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura (k) (Taylor y Kuyatt, 1994), dependiendo del grado de confianza que se requiera, en este caso fue de 95 % ($k=2$).

$$U_c = u_c(T) * k \quad (7)$$

$$U_c(T) = 0.14 K * 2 = 0.28 K$$

Incertidumbre en Presión

De forma análoga, se presentan las contribuciones de las incertidumbres para la variable presión:

- La incertidumbre debido a la resolución propia del instrumento de medición (Multímetro digital marca Agilent modelo 34401A), corresponde a un valor de 0.035 MPa.
- Para la incertidumbre por calibración del instrumento de medición, el valor máximo de los residuales calculados se observa en la Figura A4, teniendo un valor de ± 0.0015 MPa.
- La incertidumbre causada por la repetibilidad de la medición, se determina utilizando la ecuación 5:

$$a = \frac{1.143 \text{ MPa} - 1.142 \text{ MPa}}{2} = 0.0005 \text{ MPa}$$

$$u(P)_{rep} = \frac{0.0005 \text{ MPa}}{\sqrt{3}} = 0.0003 \text{ MPa}$$

La incertidumbre combinada para la variable presión, es obtenida de:

$$u_c(P) = \sqrt{(0.035 \text{ MPa})^2 + (0.0015 \text{ MPa})^2 + (0.0003 \text{ MPa})^2} = 0.035 \text{ MPa}$$

Aplicando un factor de cobertura ($k=2$), la incertidumbre expandida estimada es:

$$U_c(P) = 0.035 \text{ MPa} * 2 = 0.07 \text{ MPa}$$

CAPÍTULO 3
RESULTADOS Y ANÁLISIS

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de los sistemas estudiados, que a continuación se describen:

De acuerdo a la Figura 15 del Capítulo 1, donde se presenta el diagrama de fases del sistema H_2O+CO_2 a diferentes presiones y temperaturas, es importante indicar que el estudio experimental de los sistemas a estudiar en esta tesis, se encuentran entre el intervalo de los puntos cuádruples Q_1 y Q_2 de dicha figura, es decir, diagramas de fases agua-hidrato-gas (A-H-G).

Se determinaron las condiciones de disociación de hidratos del sistema H_2O+CO_2 , con el objetivo de validar el equipo experimental utilizado, al comparar los resultados obtenidos con datos experimentales de referencia, los cuales se encuentran publicados en la literatura científica. Para tal efecto, utilizando un equipo basado en una técnica isocórica no visual descrito anteriormente, se obtuvieron los puntos experimentales de la disociación de hidratos para la mezcla H_2O+CO_2 a diferentes presiones de carga.

Posteriormente, para comprobar la capacidad operativa del equipo experimental utilizado, entendiéndose como el límite de las condiciones de operación del equipo, se determinó el equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H_2O+N_2 , el cual presenta condiciones de disociación de hidratos más severas, en términos de presión. De forma similar para el sistema H_2O+N_2 , los datos experimentales obtenidos en este trabajo, fueron comparados con datos reportados en la literatura.

Un vez que el equipo experimental ha sido validado, se procedió a la determinación de la disociación de hidratos para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, esto con el objetivo de determinar el efecto del $C_{10}H_{22}$ sobre el equilibrio de fases (A-H-G). Para ello se determinó, experimentalmente, la disociación de hidratos para este sistema modificando las concentraciones del $C_{10}H_{22}$ en un 5, 10 y 30 % en peso de la mezcla bajo estudio, comparado los resultados obtenidos con el sistema H_2O+CO_2 .

Finalmente, se determinó el efecto de un promotor termodinámico sobre las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), al adicionar bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) al sistema bajo estudio ($H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$). El efecto del promotor termodinámico se evaluó, modificando la composición del sistema en un 10, 20 y 30 % en peso de TBAB del sistema

$H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$, manteniendo una composición del $C_{10}H_{22}$ de 10 % en peso, comparando los resultados experimentales obtenidos con el sistema H_2O+CO_2 .

3.1 Equilibrio (A-H-G) para el sistema H_2O+CO_2

La determinación de los puntos de disociación de hidratos del sistema H_2O+CO_2 , se realizó con el objetivo de validar el equipo experimental utilizado. La validación del equipo consistió en la comparación cualitativa de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) entre los datos experimentales reportados en la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo para el sistema H_2O+CO_2 .

En la revisión bibliográfica se encuentran diversos estudios experimentales sobre la formación de hidratos, utilizando la mezcla binaria H_2O+CO_2 . Para cada equilibrio de fases determinado en este trabajo, se utilizó 10 ml de H_2O presurizada con CO_2 a diferentes presiones de carga. Los resultados experimentales para el sistema H_2O+CO_2 , se reportan en la Tabla 6 en un intervalo de 276.22 a 282.54 K y 1.744 a 4.091 MPa en temperatura y presión, respectivamente.

Tabla 6.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) del sistema H_2O+CO_2 .

Temperatura (K)	Presión (MPa)
276.22	1.744
278.38	2.312
280.91	3.132
282.02	3.692
282.54	4.091

Diversos autores han reportado la determinación del equilibrio de fases (A-H-G) utilizando diversas técnicas como: la isotérmica (Fan, y otros, 2000; Fournaison, y otros, 2004), la isobárica (Seo, Lee y Yoon, 2001) e isocórica (Mohammadi, Anderson y Tohidi, 2005; Maekawa, 2010; Sánchez, 2012). En la Figura 25, se grafican los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, así como también los datos reportados en la literatura.

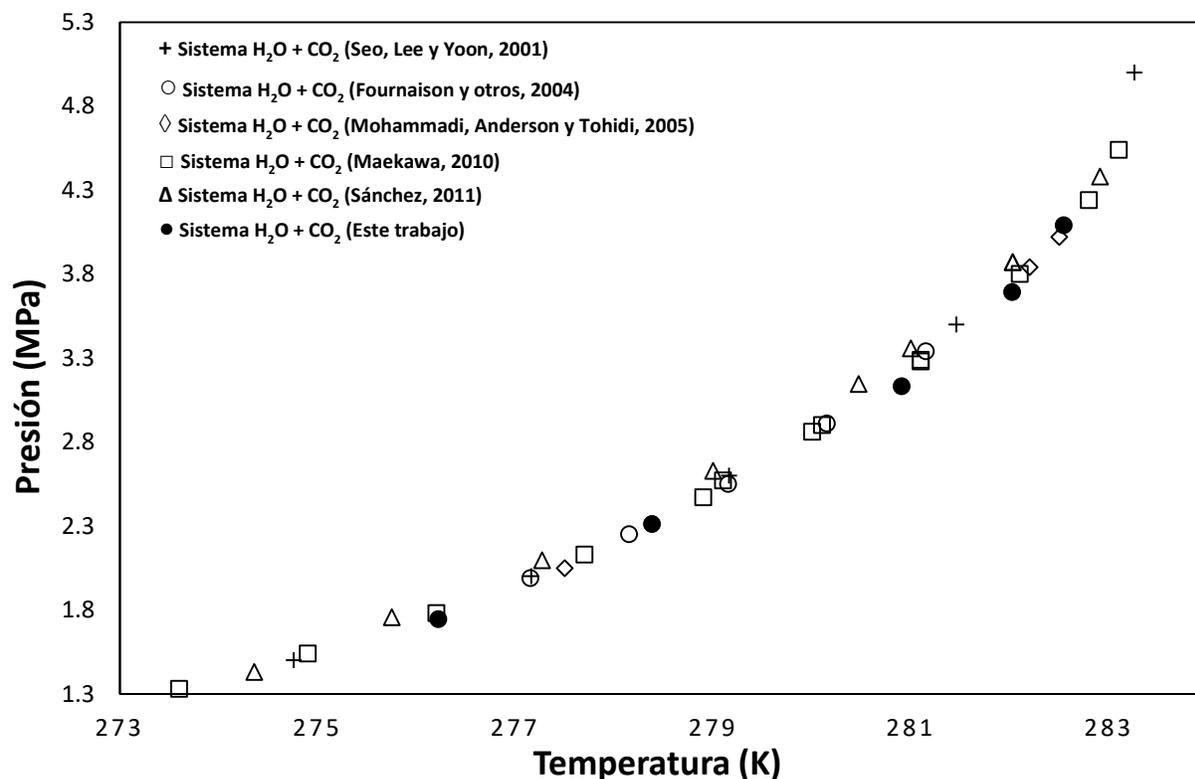


Figura 25.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H₂O+CO₂.

Las condiciones de disociación de hidratos, reportados en este trabajo, son comparados con los datos reportados por diversos autores, al graficarlos en un diagrama de fases P-T. Como puede apreciarse en la Figura 25, los datos del equilibrio de fases (A-H-G) obtenidos con el equipo utilizado, concuerdan con el comportamiento de los datos tomados como referencia de la literatura científica (Seo, Lee y Yoon, 2001; Fournaison, y otros, 2004; Mohammadi, Anderson y Tohidi, 2005; Maekawa, 2010; Sánchez, 2011), es decir, las condiciones de disociación de hidratos, obtenidas para este sistema, son consistentes con la curva del equilibrio (A-H-G) para el sistema H₂O+CO₂. Por esta razón, los resultados obtenidos en el intervalo de temperaturas de 276.22 a 282.54 K y presiones de 1.744 a 4.091 MPa son aceptables.

3.2 Equilibrio (A-H-G) para el sistema H₂O+N₂

Con el propósito de comprobar la capacidad de operación del equipo experimental utilizado, adicionalmente, se han determinado las condiciones de disociación de hidratos de gas para el sistema H₂O+N₂, las cuales se han comparado de forma cualitativa con datos reportados en la literatura.

Las condiciones de disociación de hidratos para la mezcla H₂O+N₂, se determinaron en un intervalo de presiones de 17.291 a 30.552 MPa y temperaturas de 273.78 a 279.45 K, utilizando 10 ml de H₂O presurizada con N₂ a diferentes presiones de carga. En la Tabla 7 se reportan los resultados experimentales de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para este sistema, obtenidos en este trabajo.

Tabla 7.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) del sistema H₂O+N₂.

Temperatura (K)	Presión (MPa)
273.78	17.291
275.43	20.105
276.57	23.064
277.65	25.456
278.24	27.560
279.45	30.552

La comparación de las condiciones de disociación de hidratos de gas para la mezcla H₂O+N₂ obtenidos en este trabajo y los datos reportados en la literatura, donde se utilizaron diversas técnicas como: la isotérmica (Cleeff y Diepen, 1960; Marshall, Saito, y Kobayashi, 1964), la isocórica (Nixdorf y Oellrich, 1997) y la Microbalanza de cristal de cuarzo (Mohammadi, Tohidi, y Burgass, 2003) se muestran en la Figura 26.

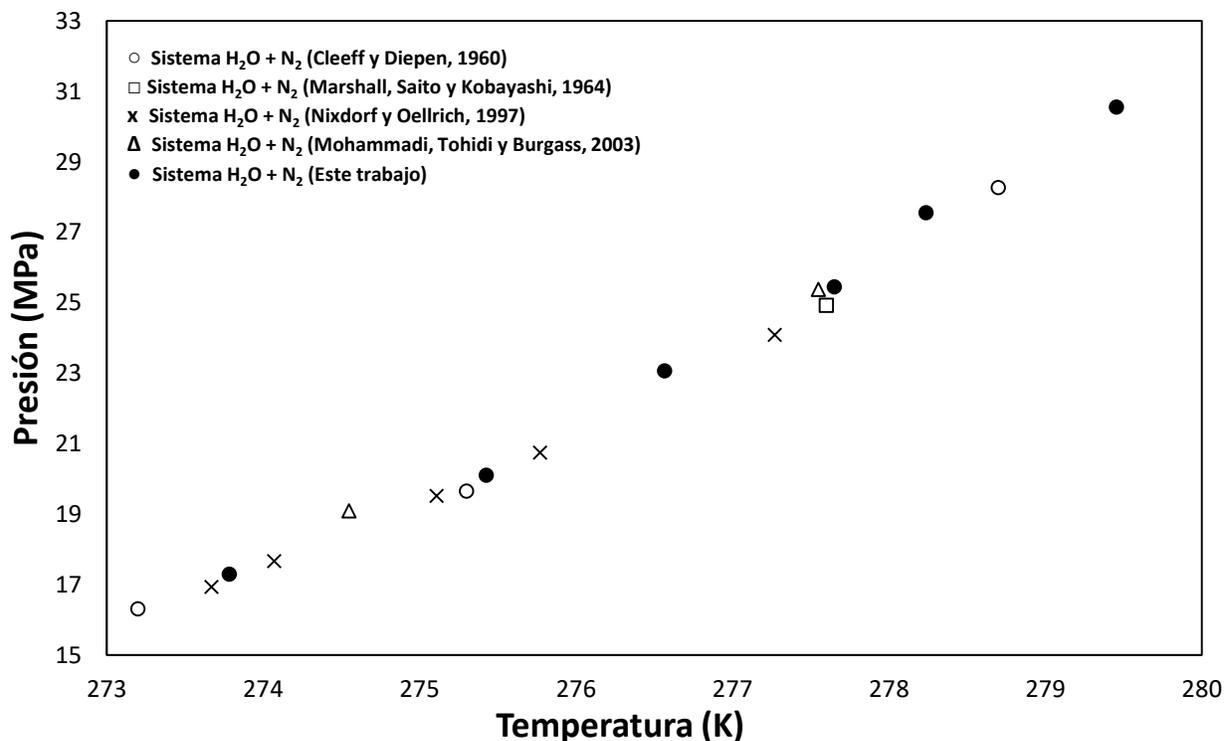


Figura 26.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H_2O+N_2 .

Como puede observarse en la Figura 26, los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con el comportamiento de los datos reportados en la literatura (Cleeff y Diepen, 1960; Marshall, Saito, y Kobayashi, 1964; Nixdorf y Oellrich, 1997; Mohammadi, Tohidi, y Burgass, 2003) en los intervalos de operación de 273.78 a 279.45 K y 17.291 a 30.552 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Determinando que el equipo experimental utilizado, puede operarse hasta presiones inferiores a los 30 MPa.

Los resultados experimentales del equilibrio de fases (A-H-G) para los sistemas binarios H_2O+CO_2 y H_2O+N_2 , determinados utilizando la técnica isocórica no visual, muestran un buen acuerdo con los datos reportados en la literatura, los cuales fueron determinados por diversas técnicas experimentales. Por tal motivo, el equipo experimental se ha validado en un intervalo de presiones de 1.744 a 30.552 MPa y temperaturas de 276.22 a 282.54 K.

3.3 Equilibrio (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$

Esta tesis tiene por objetivo el estudio del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, determinando el efecto del $C_{10}H_{22}$ en la disociación de hidratos de gas. Para ello fue necesario determinar las condiciones de disociación de hidratos para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, modificando la composición del hidrocarburo y comprobar si la presencia del $C_{10}H_{22}$, en sus diferentes composiciones, modifica las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), desplazando el diagrama de equilibrio de fases P-T. Para la determinación experimental de las condiciones de disociación de hidratos del sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, se modificó la composición en 5, 10 y 30 % en peso del $C_{10}H_{22}$. Las condiciones de disociación de hidratos para la mezcla ternaria se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$ al 5, 10 y 30 % peso de $C_{10}H_{22}$ en solución.

5 % en peso $C_{10}H_{22}$		10 % en peso $C_{10}H_{22}$		30 % en peso $C_{10}H_{22}$	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
275.98	1.690	276.17	1.760	275.92	1.724
278.29	2.226	278.85	2.380	277.94	2.174
279.40	2.579	279.97	2.799	279.34	2.557
281.44	3.381	281.97	3.576	280.52	3.044
282.06	3.857	282.51	4.021	282.32	3.913

Para estudiar su efecto en las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) y determinar si la presencia del hidrocarburo líquido, modifica las condiciones de disociación de hidratos, en la Figura 27, se grafican las condiciones de disociación de hidratos para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, en sus diferentes concentraciones de $C_{10}H_{22}$, para observar si existe algún desplazamiento en las condiciones de disociación de hidratos, de acuerdo a las concentraciones del hidrocarburo líquido.

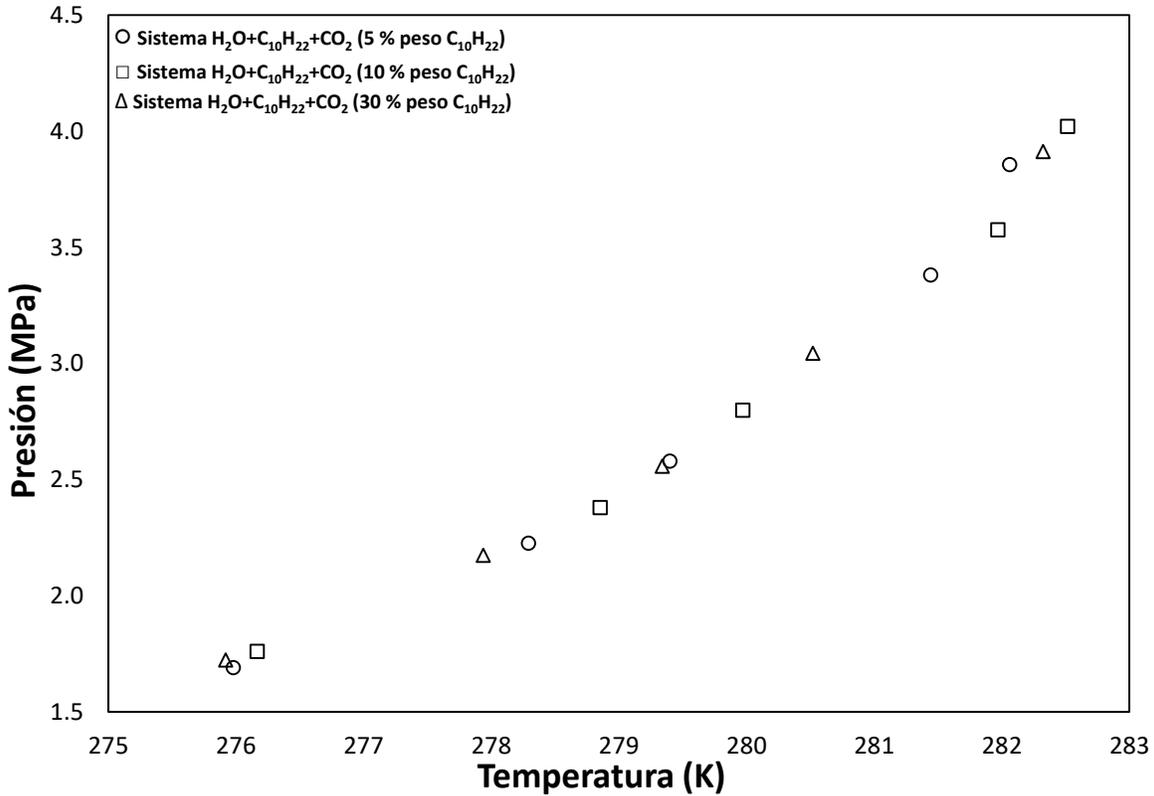


Figura 27.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$.

En la Figura 27 se muestra el comportamiento del diagrama de fases P-T del sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, en donde se puede apreciar que las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para este sistema, en sus diferentes concentraciones de $C_{10}H_{22}$ (5, 10, y 30 % en peso), presentan la misma tendencia sin desplazar las condiciones del equilibrio, es decir, las condiciones de disociación de hidratos para este sistema, se encuentran sobre la misma curva de equilibrio. Por lo cual, podemos inferir que la presencia del $C_{10}H_{22}$, en sus diferentes concentraciones, no modifica las condiciones del equilibrio de las fases (A-H-G) en el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$.

Debido a que en la literatura no se encuentran datos reportados sobre el equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, los resultados experimentales fueron comparados con los resultados obtenidos en el sistema H_2O+CO_2 , esto con el objetivo de determinar si la presencia del $C_{10}H_{22}$ modifica las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema H_2O+CO_2 . En la Figura 28 se muestra la comparación del equilibrio de fases entre los sistemas $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$ y H_2O+CO_2 .

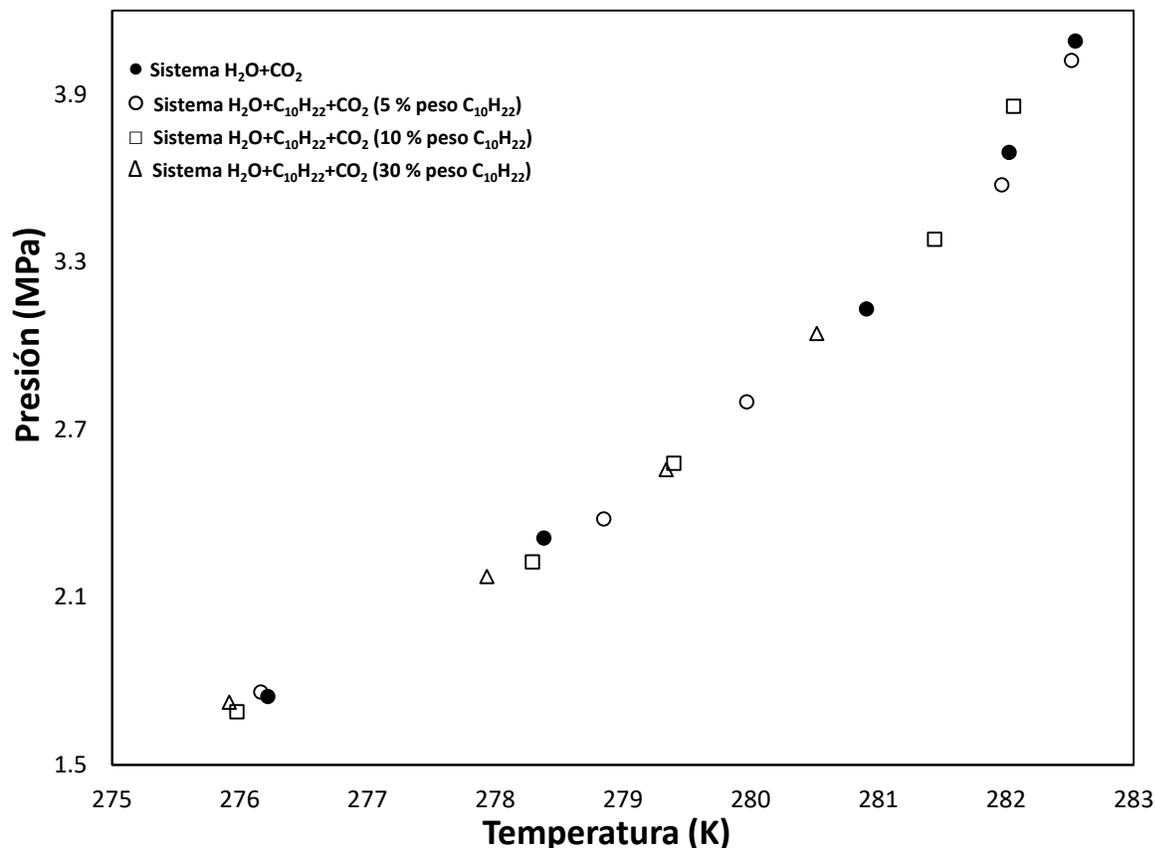


Figura 28.- Comparación de las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) de los sistemas H_2O+CO_2 y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$.

En la Figura 28 se puede apreciar que los diagramas de fases para los sistemas H_2O+CO_2 y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, en sus diferentes concentraciones de $C_{10}H_{22}$ (5, 10 y 30 % en peso), presentan el mismo comportamiento en el diagrama de equilibrio de fases (A-H-G), al encimarse dichas curvas de equilibrio. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, podemos concluir que la presencia de $C_{10}H_{22}$ en la mezcla H_2O+CO_2 no modifica las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), por lo tanto, el hidrocarburo líquido ($C_{10}H_{22}$) no participa en la formación de hidratos.

3.4 Equilibrio (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$

Finalmente, se determinó el efecto de una sal cuaternaria agregada al sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2$, variando las concentraciones de esta sal en 10, 20 y 30 % en peso, manteniendo una relación del 10 % en peso de $C_{10}H_{22}$ en la mezcla y 10 ml de H_2O presurizados con CO_2 a

diferentes presiones de carga. Las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para la mezcla cuaternaria $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$ se muestran en las Tabla 9.

Tabla 9.- Condiciones del equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$ al 10 % en peso de $C_{10}H_{22}$ y diferentes concentraciones de TBAB (10, 20 y 30 % peso en solución).

TBAB al 10 % peso en solución		TBAB al 20 % peso en solución		TBAB al 30 % peso en solución	
T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)
287.11	1.359	288.41	1.375	288.84	1.365
287.44	1.854	288.69	1.901	289.23	1.857
288.09	2.331	289.55	2.479	289.76	2.263
288.42	2.766	289.93	2.845	290.63	2.877
289.03	3.257	290.41	3.326	291.11	3.363

Las condiciones de disociación para los semi-clatratos de gas para el sistema cuaternario $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$, en sus diferentes concentraciones de TBAB (10, 20 y 30 % en peso de solución), se muestran en la Figura 29, para estudiar su efecto en las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G). Se puede observar que, al incrementar la concentración del TBAB de 10 % hasta 30 % en peso, se tiene un desplazamiento de menor a mayor temperatura, es decir, a mayores concentraciones de TBAB mayor será el incremento de la temperatura de disociación de hidratos. Encontrando un incremento en la temperatura de aproximadamente 1.30 K al aumentar la composición del promotor termodinámico de 10 a 20 % en peso de TBAB en la mezcla cuaternaria y de aproximadamente de 0.40 K al aumentar la composición del TBAB de 20 a 30 % en peso de TBAB.

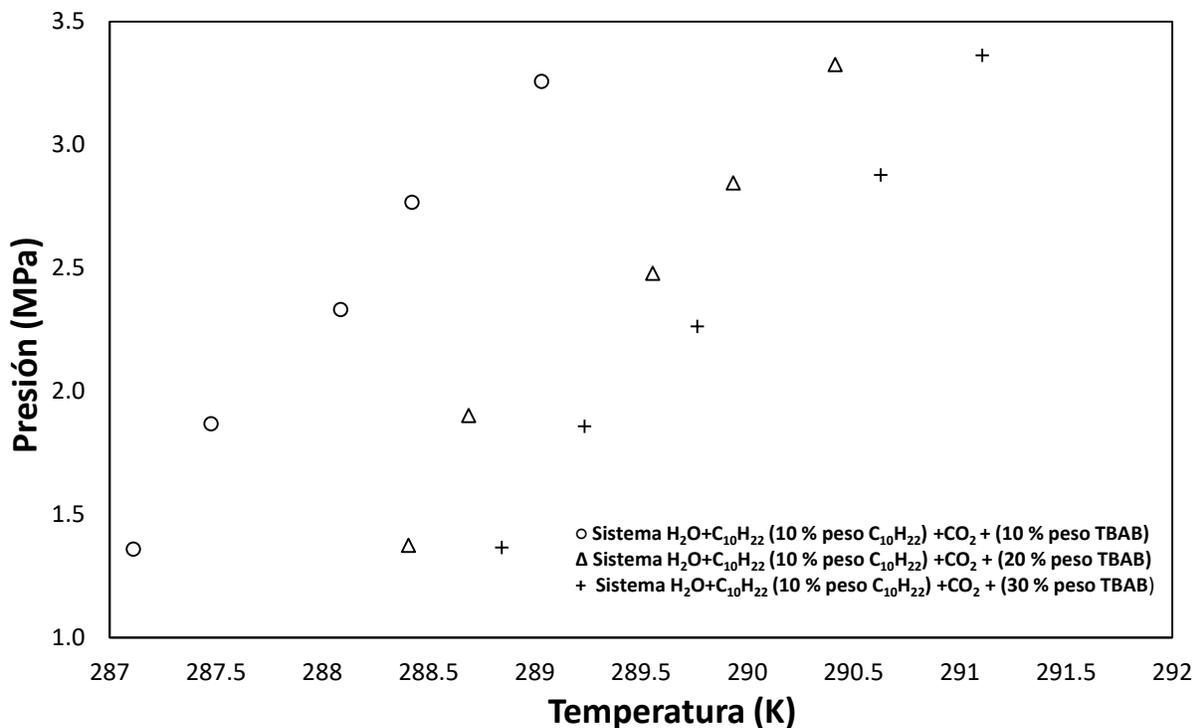


Figura 29 Comparación de las condiciones de equilibrio de fases (A-H-G) para el sistema $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$.

Por lo cual, podemos concluir que se cumple la hipótesis planteada de que el TBAB incrementaría la temperatura de los puntos de disociación de hidratos de la mezcla $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$ hasta 291.11 K a la presión de 3.363 MPa, es decir, a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Con el objetivo de estudiar el efecto del promotor termodinámico, los resultados experimentales obtenidos para la mezcla cuaternaria $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$ son comparados con el sistema H_2O+CO_2 . En la Figura 30 se grafican las condiciones de disociación de hidratos para ambos sistemas.

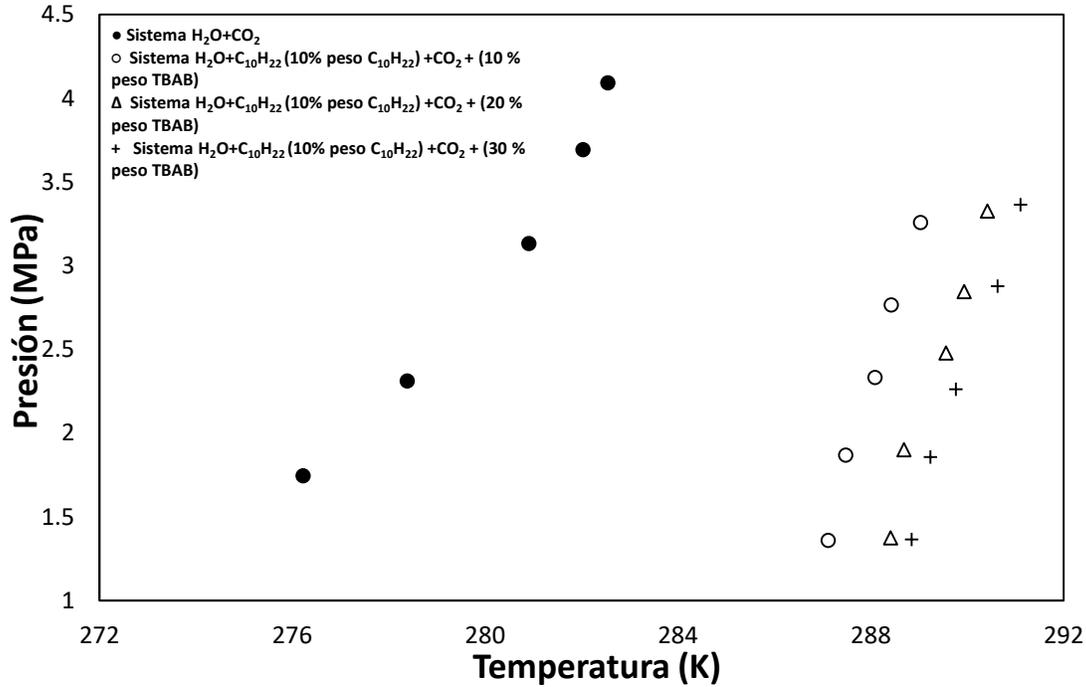


Figura 30.- Comparación del diagrama de fases (A-H-G) de los sistemas H₂O+CO₂ y H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂+TBAB.

Como se puede apreciar en la Figura 30, la presencia del promotor termodinámico, TBAB, favorece las condiciones del equilibrio de fases (A-H-G), al aumentar aproximadamente 10 K la temperatura del equilibrio, utilizando una composición del 10 % en peso de TBAB; un incremento de 12 K, utilizando una composición de 20 % en peso de TBAB y de 12.5 K al utilizar 30 % en peso de TBAB. Por lo mencionado anteriormente, la adición del 10 % en peso de TBAB en el sistema H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂, representa un incremento notable en la temperatura del equilibrio de fases (A-H-G).

Debido a que en la literatura no se cuentan con datos experimentales sobre la disociación de hidratos para la mezcla H₂O+C₁₀H₂₂+CO₂+TBAB, las condiciones de disociación de hidratos para el sistema cuaternario, fueron comparados con datos del equilibrio de fases (A-H-G) del sistema ternario H₂O+CO₂+TBAB, reportados en la literatura científica. Diversos autores (Mohammadi, Eslamimanesh, y Richon, 2011; Ye y Zhang, 2012; Verrett, Renault-Crispo, y Servio, 2015) reportan las condiciones de disociación de hidratos para el sistema H₂O+CO₂+TBAB, a diferentes concentraciones del promotor termodinámico. Sin embargo, con el fin de comparar los resultados experimentales con los datos reportados en la literatura, únicamente

se consideraron las condiciones del equilibrio (A-H-G) con una concentración del 10 % en peso de TBAB, las cuales fueron comparadas con los resultados obtenidos en este trabajo, para la mezcla $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$, bajo la misma condición de concentración del promotor termodinámico (10 % en peso de TBAB).

En la Figura 31 se muestra la comparación de las condiciones de disociación de hidratos de gas para el sistema ternario H_2O+CO_2+TBAB (reportado en la literatura) y para el sistema cuaternario $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$, bajo la misma condición de composición del promotor termodinámico (10 % en peso de TBAB).

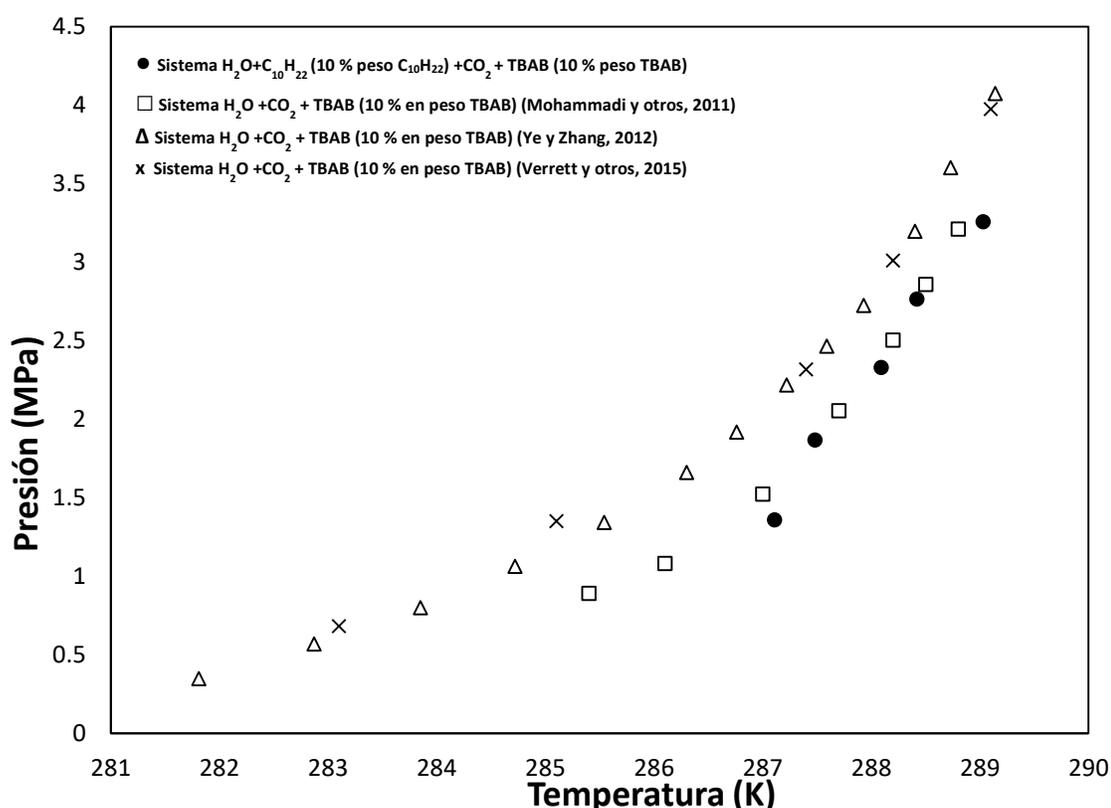


Figura 31.- Comparación del diagrama de fases (A-H-G) de los sistemas H_2O+CO_2+TBAB y $H_2O+C_{10}H_{22}+CO_2+TBAB$.

En la Figura 31 se puede apreciar una pequeña discrepancia de aproximadamente 1 K entre los datos reportados por Ye y Zhang, 2012 y Verrett, Renault-C., y Servio, 2015 y los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Por otra parte, los datos publicados por Mohammadi, Eslamimanesh, y Richon, 2011, parecen estar en buen acuerdo con los resultados experimentales

de este trabajo. Esta discrepancia entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo puede atribuirse a diversos factores, entre ellos podemos encontrar: una desviación experimental de la composición del promotor termodinámico en las mezclas o bien la ausencia de la incertidumbre experimental de los datos reportados en la literatura, que pudieran ofrecer un intervalo de confianza entre los datos experimentales. No obstante, en la Figura 31 se muestra el incremento de la temperatura del equilibrio de fases (A-H-G), así como también una tendencia similar entre los datos experimentales.

A partir de los datos experimentales medidos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, se demuestra que el decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) no participa en la formación de hidratos, debido a que ambas curvas se superponen y tienen la misma tendencia. Por otra parte, la adición del promotor termodinámico, bromuro de tetrabutil amonio (TBAB), aumenta la temperatura del equilibrio de las fases (A-H-G) hasta 291.11 K, de acuerdo a los resultados reportados y mostrados en las Figuras 29 y 30. Los resultados experimentales de este trabajo de tesis en conjunto con los datos reportados por Esquivel Mora, 2017 y Juárez Vergara, 2017, son promisorios y vislumbran la posibilidad de separar el agua de las mezclas de hidrocarburos a temperatura ambiente, a través de la formación de hidratos, después de un estudio sistemático de mezclas multicomponentes que confirmen los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema experimental basado en el método isocórico no visual para determinar puntos de disociación en la formación de hidratos de 263.15 a 313.15 K y presiones hasta 40 MPa.

La metodología y equipo experimental se validaron, determinando las condiciones de puntos de disociación en la formación de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$, comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los datos reportados en la literatura.

Se determinaron los puntos de disociación de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, a diferentes concentraciones del hidrocarburo (5, 10 y 30 % en peso), observándose que el hidrocarburo líquido (decano) no modifica las condiciones de disociación.

Se encontró que el alcano líquido en la formación de hidratos, de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, no participa. Ya que, al comparar los datos de los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$ tienen el mismo comportamiento.

Se determinó que al agregar el promotor termodinámico bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) a la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{CO}_2$, incrementa la temperatura de los puntos de disociación de 282 K a 291 K a una presión aproximada de 3.6 MPa, es decir, a temperaturas cercana a la temperatura ambiente.

Finalmente, se determinó la incertidumbre experimental de los datos obtenidos en este trabajo, siendo de 0.28 K en temperatura y 0.07 MPa en presión.

RECOMENDACIONES

Se recomienda desarrollar un sistema experimental que incluya: la visualización de las fases y la cuantificación de la composición en cada fase, en función de la presión y temperatura del sistema en estudio.

Se recomienda estudiar promotores termodinámicos, que incrementen la temperatura de formación de hidratos hasta el intervalo de 293 a 298 K y que sean económicamente rentables.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdou, M., Carnegie, A., Mathews, S. G., McCarthy, K., O'Keefe, M., Raghuraman, B., . . . Xian, C. -G. (2011). **Valor del agua de formación**. *Oilfield Review*, 23(1), 26-39.
- Aifaa, M., Kodama, T., y Ohmura, R. (2014). **Crystal Growth of Clathrate Hydrate in a Flowing Liquid Water System with Methane Gas**. *Crystal Growth y Design*, 15(2), 559-563.
- Akiba, H., Ueno, H., y Ohmura, R. (2015). **Crystal Growth of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed at the Interface between CO₂ Gas and Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solutions**. *Crystal Growth y Design*, 15(8), 3963-3968.
- Aman, Z. M., y Koh, C. A. (2016). **Interfacial phenomena in gas hydrate systems**. *Chemical Society Reviews*, 45(6), 1678-1690.
- Arnold, R., Burnett, D. B., Elphick, J., Feeley, T. J., Galbrun, M., Hightower, M., . . . Verbeek, P. (2004). **Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso**. *Oilfield Review*, 16(2), 30-45.
- Bailey, B., Crabtree, M., Tyrie, J., Elphick, J., Kuchuk, F., Romano, C., y Roodhart, L. (2000). **Control del agua**. *Oilfield Review*, 12(1), 32-53.
- Barrer, R. M., S., R. F., y Stuart, W. I. (1957). **Non-stoichiometric clathrate compounds of water**. *Proceedings of the Royal Society A*, 243(1233), 172-189.
- Belandria, V. (2012). **Hydrate Phase Equilibria Study of CO₂ Containing Gases in Thermodynamic Promoter Aqueous Mixtures**. (Tesis doctoral), MINES ParisTech, Centro de Energía y Procesos, Fontainebleau, Francia.
- Beltran, J. G., Bruusgaard, H., y Servio, P. (2012). **Gas hydrate phase equilibria measurement techniques and phase rule considerations**. *Journal Chemical Thermodynamics*, 44(1), 1-4.
- Birchwood, R., Dai, J., Shelander, D., Boswell, R., Collett, T., Cook, A., . . . Saeki, T. (2010). **Developments in Gas Hydrates**. *Oilfield Review*, 22(1), 18-33.
- Bishnoi, P. R., y Natarajan, V. (1996). **Formation and decomposition of gas hydrates**. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2), 168-177.
-
-

-
-
- Bollmann, M., Bosch, T., Colijn, F., Ebinghaus, R., Froese, R., Gussow, K., y Khalilian, S. (2010). **How climate change alters ocean chemistry.** *World ocean review*, 1(1), 26-53.
- Booth, J. S., Rowe, M. M., y Fisher, K. M. (1996). **Open-File Report 96-272 Offshore Gas Hydrate Sample Database with an Overview and Preliminary Analysis.** US Geological Survey.
- Bouchemoua, A., Brantuas, P., y Herri, J. -M. (2011). **Equilibrium data for CO₂-based semi-clathrates from quaternary ammonium solutions.** *7th International Conference on Gas Hydrates*, 439-450. Edimbourg, Reino unido.
- Bouchot, C., y Richon, D. (1998). **Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data.** *Industrial y Engineering Chemical Research*, 37(8), 3295-3304.
- Boxall, J., y May, E. (2011). **Formation of gas hydrate blockages in under-inhibited conditions.** *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, 17-21. Edinburgh, Escocia.
- British Petroleum. (2015). **Statistical Review of World Energy.** British Petroleum.
- Cady, G. H. (1983). **Composition of Clathrate Gas Hydrates of H₂S, Xe, SO₂, Cl₂, CH₃Cl, CH₃Br, CHClF₂, CCl₂F₂ and C₃H₈.** *Journal of Physical Chemistry*, 87(22), 4437-4441.
- Carroll, J. (2009). **NATURAL GAS HYDRATES A Guide for Engineers** (Tercera ed.). (G. P. Publishing, Ed.) Calgary, Alberta, Canada: Elsevier.
- Castellan, G. W. (1998). **Fisicoquímica** (Segunda ed.). (A. Wesley, Ed.) Estado de México, México: Pearson Educación.
- Cha, J. H., y Seol, Y. (2013). **Increasing gas hydrate formation temperature for desalination of high salinity produced water with secondary guests.** *Sustainable Chemistry y Engineering*, 1(10), 1218-1224.
-
-

-
-
- Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., y Petitet, J. P. (2005). **Benefit and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest.** *Energy Conversion y Management*, 46(9), 1333-1343.
- Cleeff, A. v., y Diepen, G. A. (1960). **Gas hydrates of nitrogen and oxigen.** *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 79(6), 582-586.
- Collett, T. S., Lewis, R., y Uchida, T. (2000). **El creciente interés en los hidratos de gas.** *Oilfield Review*, 12(2), 46-61.
- Davies, S. R., Hester, K. C., Lachance, J. W., Koh, C. A., y Sloan, E. D. (2009). **Studies of hydrate nucleation with high pressure differential scanning calorimetry.** *Chemical Engineering Science*, 64(2), 370-375.
- Dorsett, L. R. (1989). **LTX: Reapplication of Proven Technology.** *SPE Gas Technology Symposium*, 239-246. Dallas, Texas: One Petro.
- Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P., y Ramjugernath, D. (2012). **Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies.** *Journal Chemical Thermodynamics*, 46(1), 62-71.
- Esquivel Mora, P. (2017). **Determinación experimental de los puntos de disociación de disociación de hidratos de las mezclas de H₂O+C₆H₁₄+CO₂.** (Tesis de Licenciatura), ESIQIE-IPN, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Ciudad de México, México.
- Fan, S. -S., Chen, G. -J., Ma, Q. -L., y Guo, T. -M. (2000). **Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures.** *Chemical Engineering Journal*, 78(2-3), 173-178.
- Fonseca, J. M., Dohrn, R., y Peper, S. (2011). **High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008).** *Fluid Phase Equilibria*, 300(1-2), 1-69.
- Foo, C. W., Ruan, L., y Lou, X. (2016). **The inhibition performance in relation to the adsorption of a polimeric kinetic inhibitor toward THF hydrates in the presence of methanol ethanol and monoethylene glycol.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35(Parte B), 1587-1593.
-
-

-
-
- Fournaison, L., Delahaye, A., Chatti, I., y Petitet, J. -P. (2004). **CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes**. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 43(20), 6521-6526.
- Giavarini, C., y Hester, K. (2011). **Gas Hydrates Immense Energy Potential and Environmental Challenges** (Primera ed.). Londres, Reino unido: Springer.
- Groysman, A. (2016). **Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry** (Primera ed.). Cham, Zug, Suiza: Springer Nature.
- Hammerschmidt, E. G. (1934). **Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines**. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(8), 851-855.
- Haukalid, K., Folgero, K., Barth, T., y Fjermestad, S. L. (2017). **Hydrate Formation in Water-in-Crude Oil Emulsions Studied by Broad-Band Permittivity Measurements**. *Energy Fuels*, 31(4), 3793-3803.
- Humphry, D. (1810). **On Some New Electrochemical Researches, on Variois Objects, Particularly the Metallic Bodies, from the Alkalies, and Earths, and on Some Combinations of Hydrogene**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 100, 16-74.
- Ilani-Kashkouli, P., Mohammadi, A. H., Naidoo, P., y Ramjugernath, D. (2016). **Thermodynamic stability conditions for semi-clathrate hydrates of CO₂, CH₄ or N₂ with tetrabutyl ammonium nitrate (TBANO₃) aqueous solution**. *Journal Chemical Thermodynamics*, 96(1), 52-56.
- Imasato, K., Tokutomi, H., y Ohmura, R. (2014). **Crystal Growth Behavior of Methane Hydrate in the Presence of Liquid Hydrocarbon**. *Crystal Growth y Design*, 15(1), 428-433.
- Javanmardi, J., y Moshfeghian, M. (2003). **Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon**. *Applied Thermal Engineering*, 23(7), 845-857.
- Javanmardi, J., Nasrifar, K., Najibi, S. H., y Moshfeghian, M. (2005). **Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation**. *Applied Thermal Engineering*, 25(1-2), 1708-1723.
-
-

-
-
- Jeffrey, G. (1984). **Hydrate Inclusion Compounds**. *Journal Inclusion Phenomena*, 1(3), 211-222.
- Juárez Vergara, L. E. (2017). **Estudio experimental de la formación de hidratos de gas del sistema $H_2O+C_7H_{16}+CO_2$** . (Tesis de Licenciatura), ESQIE-IPN, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Ciudad de México, México.
- Kakati, H., Kar, S., Mandal, A., y Laik, S. (2014). **Methane Hydrate Formation and Dissociation in Oil-in-Water Emulsion**. *Energy Fuels*, 28(7), 4440-4446.
- Karanjkar, P. U., Lee, J. W., y Morris, J. F. (2012). **Surfactant Effects on Hydrate Crystallization at the Water-Oil Interface: Hollow-Conical Crystal**. *Crystal Growth y Design*, 12(8), 3817-3824.
- Kawamura, T., Ohga, K., y Higuchi, K. (2002). **Dissociation of Methane clathrate hydrate in Viscous fluid**. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47(1), 351-352.
- Kvenvolden, K. A. (1988). **Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere**. *Chemical Geology*, 71(1-3), 41-51.
- Lee, J. D., Song, M., Susilo, R., y Englezos, P. (2006). **Dynamics of Methane-Propane Clathrate Hydrate Crystal Growth from Liquid Water with or without the Presence of n-Heptane**. *Crystal Growth y Design*, 6(6), 1428-1439.
- Lin, W., Delahaye, A., y Fournaison, L. (2008). **Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO_2+TBAB** . *Fluid Phase Equilibria*, 264(1-2), 220-227.
- Lirio, C. F., y Pessoa, F. L. (2013). **Enthalpy of Dissociation of Simple and Mixed Carbon Dioxide Clathrate Hydrate**. *Conference: 11 th International Conference on Chemical and Process Engineering*. 32, 577-582. Milán, Italia: AIDIC.
- Lou, X., Ding, A., Maeda, N., Wang, S., Kozielski, K., y Hartley, P. G. (2012). **Synthesis of Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates**. *Energy Fuels*, 26(2), 1037-1043.
- Maekawa, T. (2010). **Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrate in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols and Glycerol**. *Journal Chemical Engineering Data*, 1280-1284.
-
-

-
-
- Mahmoudi, B., Naeiji, P., y Varaminian, F. (2016). **Study of tetra-n-butylammonium bromide and tetrahydrofuran hydrate formation kinetics as a cold storage material for air conditioning system.** *Journal of Molecular Liquids*, 214(1), 96-100.
- Marfisi, S., y Salager, J. L. (2004). **Deshidratación de crudo - Principios y Tecnología.** Escuela de Ingeniería Química - Universidad de los Andes , Facultad de Ingeniería . Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP.
- Marshall, D. R., Saito, S., y Kobayashi, R. (1964). **Hydrates at High Pressures: Part I. Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water Systems.** *AIChE Journal*, 10(2), 202-205.
- Mohammadi, A. H., y Richon, D. (2009). **Phase equilibria of clathrate hydrates of cyclopentane + hydrogen sulfide and cyclopentane + methane.** *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 48(19), 9045-9048.
- Mohammadi, A. H., y Richon, D. (2010). **Ice - Clathrate Hydrate - Gas Phase Equilibria for Air, Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, or Ethane + Water System.** *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 49(8), 3976-3979.
- Mohammadi, A. H., y Richon, D. (2013). **Clathrate hydrate phase equilibria for carbonyl sulfide, hydrogen sulfide, ethylene, or propane + water system below water freezing point.** *Chemical Engineering Communications*, 200(12), 1635-1644.
- Mohammadi, A. H., Anderson, R., y Tohidi, B. (2005). **Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling.** *AIChE Journal*, 51(10), 2825-2833.
- Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., y Richon, D. (2011). **Phase equilibria of semiclathrate hydrates of CO₂, N₂, CH₄ or H₂ + Tetra-n-butylammonium Bromide aqueous solution.** *Journal of Chemical y Engineering Data*, 56(10), 3855-3865.
- Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., y Richon, D. (2013). **Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the CO₂+H₂/CH₄+tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution system.** *Chemical Engineering Science*, 94(1), 284-290.
- Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., Belandria, V., Richon, D., Naidoo, P., y Ramjugernath, D. (2012). **Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the**
-
-

-
-
- (CO₂+N₂+tetra-n-butylammonium bromide) aqueous solution system.** *Journal Chemical Thermodynamics*, 46(1), 57-61.
- Mohammadi, A. H., Tohidi, B., y Burgass, R. W. (2003). **Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling of Nitrogen Oxygen, and Air Clathrate Hydrates.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(3), 612-616.
- Morales Ramírez, J. M., Pérez González, C. U., y Márquez Álvarez, H. (2014). **Modelado estático del campo Cantarell y verificación de predicciones con pozos recientemente perforados, Sonda de Campeche, México.** *Ingeniería Petrolera*, 54(7), 376-384.
- Muromachi, S., Abe, T., Yamamoto, Y., y Takeya, S. (2014). **Hidration structures of lactic acid: characterization of the ionic clathrate hydrate formed with a biological organic acid anion.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(1), 21467-21472.
- Nakano, S., Moritoki, M., y Ohgaki, K. (1999). **High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Microprobe Spectroscopic Studies on the Methane Hydrate System.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(2), 254-257.
- Ngema, P. T., Nelson, W. M., Naidoo, P., Ramjugernath, D., y Richon, D. (2014). **Isothermal method for hydrates studies using a transparent variable volume cell.** *Review of Scientific Instruments*, 85(4).
- Ning, F., Zhang, L., Tu, Y., Jiang, G., y Shi, M. (2010). **Gas-hydrate formation, agglomeration and unhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling.** *Journal of Nautical Gas Chemistry*, 19(3), 234-240.
- Nixdorf, J., y Oellrich, L. R. (1997). **Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases.** *Fluid Phase Equilibria*, 139(1-2), 325-333.
- Ohmura, R., Matsuda, S., Uchida, T., Ebinuma, T., y Narita, H. (2005). **Clathrate Hydrate Crystal Growth in Liquid Water Saturated with a Guest Substance: Observations in a Methane + Water System.** *Crystal Growth y Design*, 5(3), 953-957.
- PEMEX. (2017). **Petroleos Mexicanos Informe Anual 2016.** Petroleos Mexicanos, Ciudad de México.
-
-

- Pérez Hernández, B., y Garfías Vázquez, F. J. (2002). **Deshidratación del crudo Maya mediante un campo eléctrico de corriente continua.** *Revista de la Sociedad Química de México*, 46(3), 227-234.
- Perrin, A., Musa, O. M., y Steed, J. W. (2013). **The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors.** *Chemical Society Reviews*, 42(5), 1996-2015.
- Pierce, B. S., y Collett, T. S. (2004). **Energy Resource Potential of Natural Gas Hydrates.** *5th Conference y Exposition on Petroleum Geophysics*, 899-903. Hyderabad, India.
- Richon, D. (2009). **Experimental techniques for the determination of thermophysical properties to enhance chemical processes.** *Pure and Applied Chemistry*, 81(10), 1769-1782.
- Ríos López, J. J., Maya Alcántara, F. J., Ledesma González, R., y Serrano Casillas, E. (2016). **Oportunidad de reactivar la producción de campos petroleros maduros y asegurar los proyectos de explotación, con la adquisición de nuevos datos sísmicos.** *Ingeniería Petrolera*, 56(5), 240-255.
- Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I., Klug, D. D., y Tse, J. S. (1994). **Molecular Perspectives on Structure and Dynamics in Clathrate Hydrates.** *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715(1), 161-176.
- Romo, D. (2015). **El campo petrolero Cantarell y la economía mexicana.** *Problemas del Desarrollo*, 183(46), 141-164.
- Sales Silva, L. P., Dalmazzone, D., Stambouli, M., Lesort, A.-L., Arpentinier, P., Trueba, A., y Fürst, W. (2016). **Phase equilibria of semi-clathrate hydrates of tetra-n-butyl phosphonium bromide at atmospheric pressure and in presence of CH₄ and CO₂+CH₄.** *Fluid Phase Equilibria*, 413(1), 28-35.
- Sánchez Mora, M. F. (2012). **Formación de hidratos de CO₂ + H₂O en presencia de aditivos termodinámicos.** (Tesis de Maestría), ESQIE-IPN, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Ciudad de México, Mexico.
-
-

-
-
- Schicks, J. M., y Luzi-Helbing, M. (2014). **Kinetic and Thermodynamic Aspects of Clathrate Hydrate Nucleation and Growth.** *Journal of Chemical y Engineering data*, 60(2), 269-277.
- Seo, Y. -T., Lee, H., y Yoon, J. -H. (2001). **Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane and Water System.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(2), 381-384.
- Servio, P., y Englezos, P. (2001). **Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate.** *Fluid Phase Equilibria*, 190(1-2), 127-134.
- Shi, L., Shen, X., Ding, J., y Liang, D. (2017). **Experimental study on the formation kinetics of methane hydrates in the presence of tetrabutylammonium bromide.** *Energy Fuels*, 31(8), 8540-8547.
- Shi, L., Yi, L., Shen, X., Wu, W., y Liang, D. (2017). **The effect of tetrabutylphosphonium bromide on the formation process of CO₂ hydrates.** *Journal Molecular Liquids*, 229(1), 98-105.
- Shi, L.-l., y Liang, D.-q. (2015). **Thermodynamic model of phase equilibria of tetrabutyl ammonium halide (fluoride, chloride, or bromide) plus methane or carbon dioxide semiclathrate hydrates.** *Fluid Phase Equilibria*, 386(25), 149-154.
- Shimada, W., Shiro, M., Kondo, H., Takeya, S., Oyama, H., Ebinuma, T., y Narita, H. (2004). **Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38).** *Acta Crystallographica Section C*, 61(1), 65-66.
- Sloan, D., Koh, C., Sum, A. K., Ballard, A. L., Creek, J., Eaton, M., . . . Talley, L. (2011). **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance** (Primera ed.). (G. P. Publishing, Ed.) Burlington, Nueva Jersey, Estados Unidos de America: Elsevier.
- Sloan, E. D., y Koh, C. A. (2008). **Clathrate Hydrates of Natural Gases** (Primera ed.). (CRC, Ed.) Boca Raton, Nueva York, Estados Unidos de America: Taylor y Francis Group.
- Smelik, E. A., y King Jr., H. E. (1997). **Crystal-growth studies of natural gas clathrate hydrates using a pressurized optical cell.** *American Mineralogist*, 82(1), 88-98.
-
-

-
-
- Smith, D. R. (2001). *Estados Unidos de America Patent No. US 6,245,955 B1*.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., y Abbott, M. M. (2007). **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química** (Séptima ed.). México: Mc Graw-Hill.
- Sorrell, S., Speirs, J., Bentley, R., Miller, R., y Thompson, E. (2012). **Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates**. *Energy*, 37(1), 709-724.
- Sosso, G. C., Chen, J., Cox, S. J., Fitzner, M., Pedevilla, P., Zen, A., y Michaelides, A. (2015). **Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations**. *Chemicals Reviews*, 116(12), 7078-7116.
- Span, R., y Wagner, W. (1996). **A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa**. *Journal Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1509-1596.
- Stackelberg, v. M., y Müller, H. R. (1954). **Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie**. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 58(1), 25-39.
- Stern, L. A., Circone, S., y Kirby, S. H. (2001). **Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm**. *Journal Physics Chemical B*, 105(9), 1756-1762.
- Sun, D., y Englezos, P. (2016). **CO₂ storage capacity in laboratory simulated depleted hydrocarbon reservoirs - Impact of salinity and additives**. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35(Parte B), 1416-1425.
- Sun, Z. -G., Jiao, L. -J., Zhao, Z. -G., Wang, G. -L., y Huang, H. -F. (2014). **Phase equilibrium conditions of semi-clathrate hydrates of (tetra-n-butyl ammonium chloride + carbon dioxide)**. *Journal Chemical Thermodynamics*, 75(1), 116-118.
- Takeya, S., y Ripmeester, J. A. (2011). **Dissociation of clathrate hydrates below the ice point**. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, 17-21. Edinburgh, Escocia.
- Takeya, S., Udachin, K. A., Moudrakovski, I. L., Susilo, R., y Ripmeester, J. A. (2010). **Direct Space Methods for Powder X-ray Diffraction for Guest-Host Materials: Applications**
-
-

-
-
- to Cage Occupancies and Guest Distributions in Clathrate Hydrates.** *Journal American Chemical Society*, 132(2), 524-531.
- Talatori, S., y Barth, T. (2012). **Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water curts.** *Journal Petroleum Science and Engineering*, 80(1), 32-40.
- Taylor, B. N., y Kuyatt, C. E. (1994). **Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results.** Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, Laboratorio de Física. Gaithersburg, Maryland: NIST.
- Tumba, K., Hashemi, H., Naidoo, P., Mohammadi, A. H., y Ramjugernath, D. (2013). **Dissociation Data and Thermodynamic Modeling of Clathrate Hydrates of Ethene, Ethyne and Propane.** *Journal Chemical y Engineering Data*, 58(11), 3259-3264.
- Veluswamy, H. P., Chin, W. I., y Linga, P. (2014). **Clathrate hydrates for hydrogen storage: The impact of tetrahydrofuran, tetra-n-butylammonium bromide and cyclopentane as promoters on the macroscopic kinetics.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 16234-16243.
- Veluswamy, H. P., Hui Wong, A. J., Babu, P., Kumar, R., Kulprathipanja, S., Rangsunvigit, P., y Linga, P. (2016). **Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system.** *Chemical Engineering Journal*, 290(1), 161-173.
- Verrett, J., Renault-Crispo, J. -S., y Servio, P. (2015). **Phase equilibria, solubility and modeling study of CO₂/CH₄+tetra-n-butylammonium bromide aqueous semi-clathrate systems.** *Fluid Phase Equilibria*, 388(1), 160-168.
- Ward, Z. T., Johns, M. L., May, E. F., Koh, C. A., y Aman, Z. M. (2016). **Crystal growth phenomena of CH₄ + C₃H₈ + CO₂ ternary gas hydrate systems.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35(Parte B), 1426-1434.
- Watanabe, S., Saito, K., y Ohmura, R. (2011). **Crystal Growth of Clathrate Hydrate in Liquid Water Saturated with a Simulated Natural Gas.** *Crystal growth y design*, 11(7), 3235-3242.
-
-

- Xiang, C.-S., Peng, B.-Z., Liu, H., Sun, C.-Y., Chen, G.-J., y Sun, B.-J. (2013). **Hydrate formation/dissociation in (Natural gas + water + diesel oil) emulsion systems.** *Energies*, 6(2), 1009-1022.
- Yang, S. O., Yang, I. M., Kim, Y. S., y Lee, C. S. (2000). **Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions.** *Fluid Phase Equilibria*, 175(1-2), 75-89.
- Ye, N., y Zhang, P. (2012). **Equilibrium data and morphology of Tetra-n-butyl Ammonium Bromide semiclathrate hydrate with carbon dioxide.** *Journal Chemical y Engineering Data*, 57(5), 1557-1562.
- Yin, Z., Chong, Z. R., Tan, H. K., y Linga, P. (2016). **Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35(Parte B), 1362-1387.

ANEXO A: Calibración de instrumentos de medición

Para conocer la incertidumbre de los datos experimentales obtenidos en este trabajo de tesis, se calibró los sensores de presión, temperatura y composición. A continuación se detallará el procedimiento y cuantificación de la incertidumbre en dichas variables.

Calibración de transductores de presión

Como primer instrumento de medición a calibrar fue un transductor de presión. Para ello se utilizó una balanza de pesos muertos marca DH Instruments Modelo 5304.

La balanza de pesos muertos, mostrada en la Figura A1, tiene como función presurizar el sistema utilizado para la calibración del sensor de presión, utilizando un líquido como fluido (sebacate) de presurización al adicionar masas a la balanza hasta alcanzar la presión requerida para los experimentos. La calibración se realizó hasta una presión de 35 MPa y a una temperatura de 293.15 K.



Figura A1.- Balanza de pesos muertos.

El equipo experimental utilizado para la calibración del sensor de presión se muestra en la Figura A2.

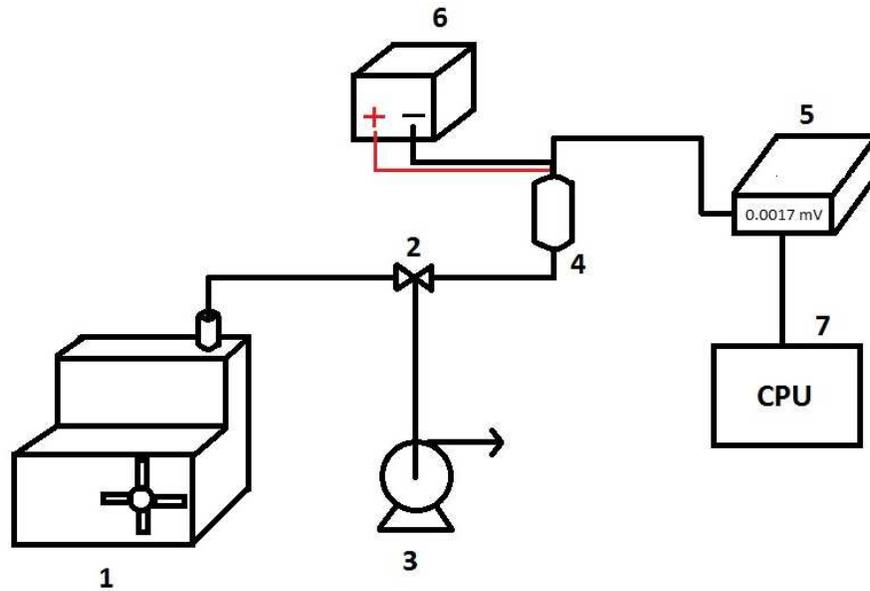


Figura A2.- Equipo experimental para la calibración del transductor de presión.

En donde:

1. Balanza de pesos muertos marca DH Instruments Modelo 5304.
2. Válvula de 3 vías Marca HiP.
3. Bomba de vacío marca Leroy Somer modelo P-100.
4. Transductor de presión marca BOURDON-SEDEME.
5. Multímetro digital marca Agilent Modelo 34401A.
6. Fuente de poder marca Agilent Modelo E3610A.
7. Unidad de adquisición de datos (computadora).

A grandes rasgos el procedimiento para la calibración del sensor de presión consiste en: aplicar un vacío al sistema de calibración, removiendo el aire contenido dentro de las tuberías. A continuación se inyecta el líquido de presurización hasta llenar el circuito. Posteriormente, se presuriza el sistema mediante la adición de masas hasta cubrir el intervalo de presiones de 1.3 a 35 MPa. Después se quitan las masas hasta llegar a la presión inicial de 1.3 MPa. Este procedimiento se repite 3 veces para determinar la incertidumbre experimental y su histéresis.

La presión absoluta del sistema es calculada utilizando la Ecuación 8, en donde cada masa adicionada a la balanza de pesos muertos ejerce una presión mayor al sistema (P_{bal}). Por otra parte, el valor de la presión hidrostática (P_{hid}) es igual a cero, debido a que no existe una diferencia de

alturas entre el punto donde se presuriza el sistema y el transductor de presión, mientras que la presión atmosférica (P_{atm}) corresponde a la presión de la Ciudad de México.

$$P_{abs} = P_{bal} + P_{atm} + P_{hid} \quad (8)$$

Una vez calculada la presión absoluta, se grafica en función del potencial eléctrico como se muestra en la Figura A3, ajustándose a un polinomio de segundo orden, para transformar el potencial eléctrico en unidades de presión.

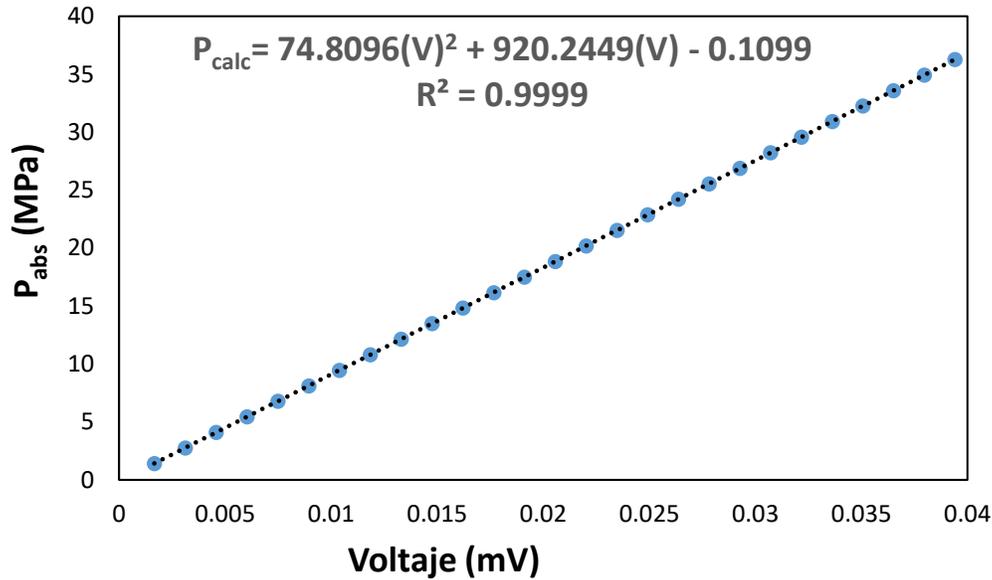


Figura A3.- Curva de calibración para el transductor de presión.

Los datos experimentales son registrados y almacenados utilizando la unidad de adquisición de datos. Cabe mencionar que al determinar la presión ejercida por cada una de las masas, es necesario esperar a que el sistema se encuentre estable, esto con el objetivo de registrar datos experimentales de manera correcta.

Se calcula la presión (P_{calc}) en función del potencial eléctrico y, posteriormente, se determina la desviación experimental del sensor de presión. En la Figura A4 se muestra la desviación experimental vs masa adicionada a la balanza de pesos muertos, obteniendo una desviación máxima de 0.0015 MPa.

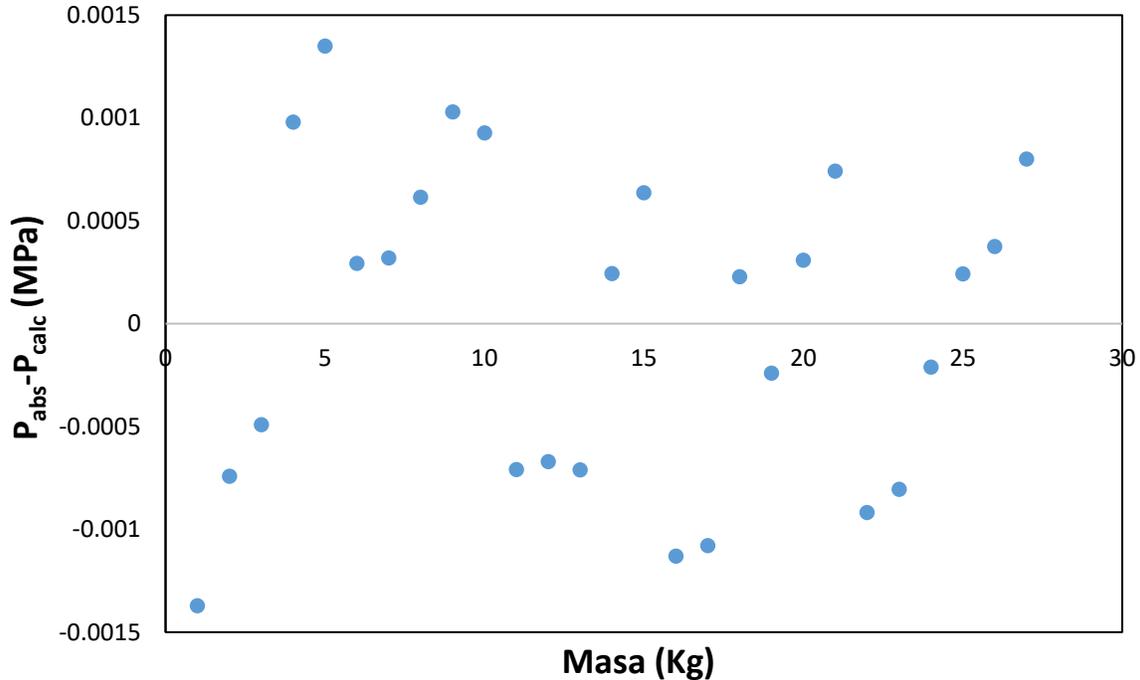


Figura A4.- Desviación experimental de presión vs masa de la balanza de pesos muertos.

Calibración de termómetro de platino

La calibración de los sensores de temperatura puede llevarse a cabo mediante 3 métodos:

1. Método de puntos fijos. Utiliza un patrón primario (celdas de punto triple).
2. Método secundario de calibración. Utiliza un instrumento previamente calibrado mediante el método de puntos fijos.
3. Puntos de saturación. Para ello, es necesario conocer un fluido cuyos puntos de saturación (P y T) se encuentren caracterizados y dentro del intervalo de la experimentación.

En esta tesis se seleccionó el tercer método, utilizando el CO₂ como fluido de calibración, debido a que presenta condiciones de saturación (temperaturas entre 216.8 K y 304.25 K) dentro del intervalo requerido en este proyecto de investigación (temperaturas entre 258.15 K y 298.15 K). Además, la ecuación de referencia reportada por el NIST (Span y Wagner, 1996) para este fluido presenta una incertidumbre máxima del orden de 0.02 K.

La calibración del termómetro de platino consiste en comparar las condiciones del equilibrio (L-G) obtenidas de la referencia, con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo.

La determinación del punto de saturación se basa en la presurización o despresurización del CO₂ (dependiente de la transición líquido a gas o gas a líquido) hasta alcanzar el equilibrio de fases. El método empleado para dicha determinación es descrito en la literatura internacional (Bouchot y Richon, 1998).

De acuerdo al procedimiento antes mencionado, los puntos de saturación son obtenidos utilizando el diagrama P-V del fluido de calibración. El diagrama P-V, para cualquier fluido puro, es mostrado en la Figura A5.

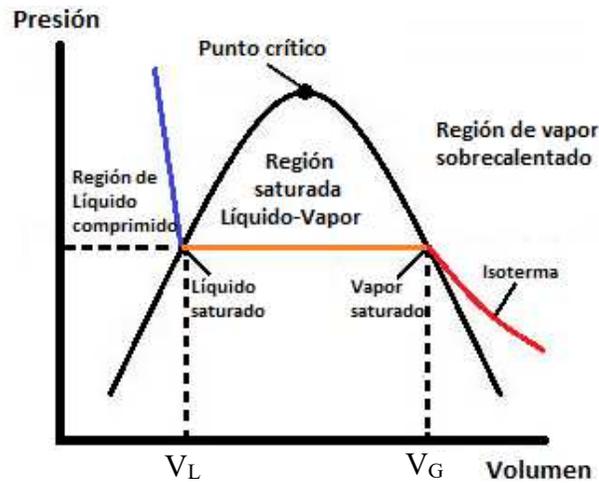


Figura A5.- Diagrama P-V para un fluido puro.

Una vez obtenida la presión de saturación se determina, a través de la referencia, la temperatura de saturación real. Este procedimiento se aplica para las diferentes temperaturas consideradas en el intervalo previamente definido (temperaturas entre 258.15 K y 298.15 K). Para obtener la temperatura corregida del sensor, se comparan los datos determinados en este trabajo con los de la referencia, obteniendo la corrección mediante una correlación.

El equipo experimental utilizado para la calibración del termómetro de platino, mediante la determinación de las condiciones de saturación del CO₂, se muestra en la Figura A6.

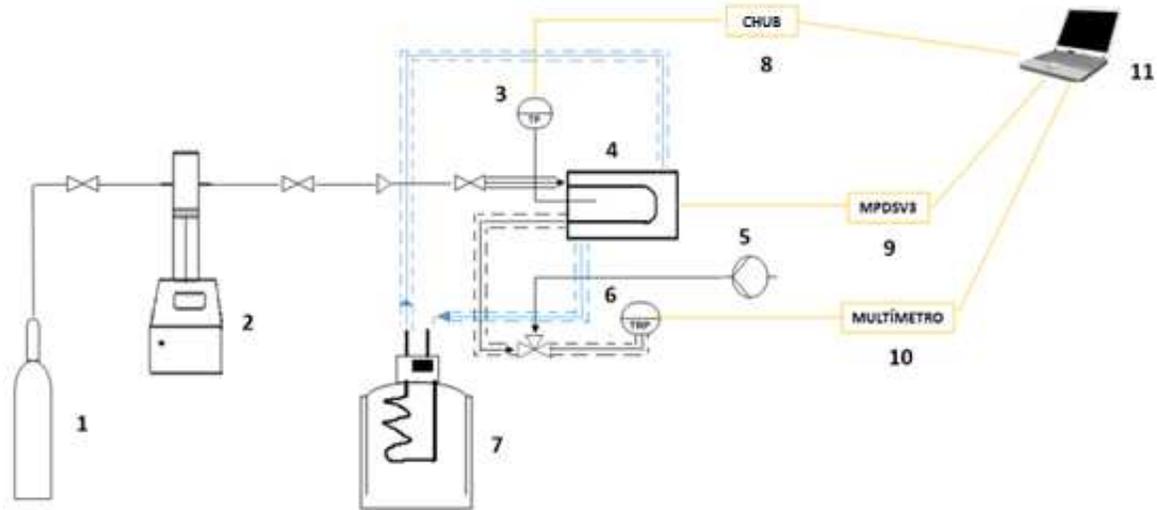


Figura A6.- Equipo experimental para la calibración del termómetro de platino.

En donde:

1. Tanque de CO₂
2. Bomba tipo jeringa marca ISCO modelo 100DM
3. Termómetro de platino PT-100
4. Densímetro de tubo vibrante en forma de "U"
5. Bomba de vacío marca Leroy Somer modelo 6821
6. Transductor de presión marca BOURDON SEDEME
7. Recirculador termostático marca PolyScience modelo 9512
8. Indicador de temperatura CHUB-E4 marca Hart Scientific modelo 1529
9. Unidad de evaluación mPDS 2000 V3 marca Anton Paar
10. Multímetro digital marca Agilent modelo 34401A
11. Unidad de adquisición de datos (computadora)

En la Figura A7 se muestran, de forma esquemática, los puntos de rocío y burbuja a temperatura constante utilizados en el procedimiento de calibración antes descrito. Dicho procedimiento fue aplicado para el CO₂ en el intervalo de temperaturas definido de 258.15 a 298.15 K.

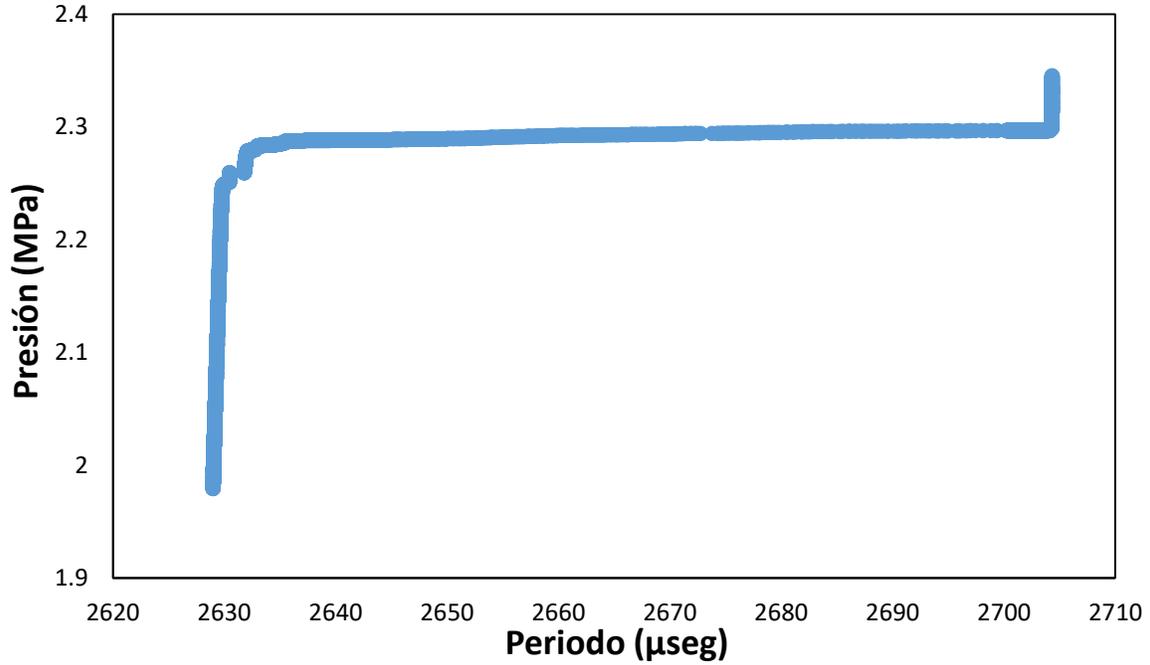


Figura A7.- Punto de saturación a temperatura constante en el diagrama P- τ del CO₂.

En la Figura A8 se muestra la corrección realizada a los datos del indicador de temperatura respecto a los datos de referencia del NIST.

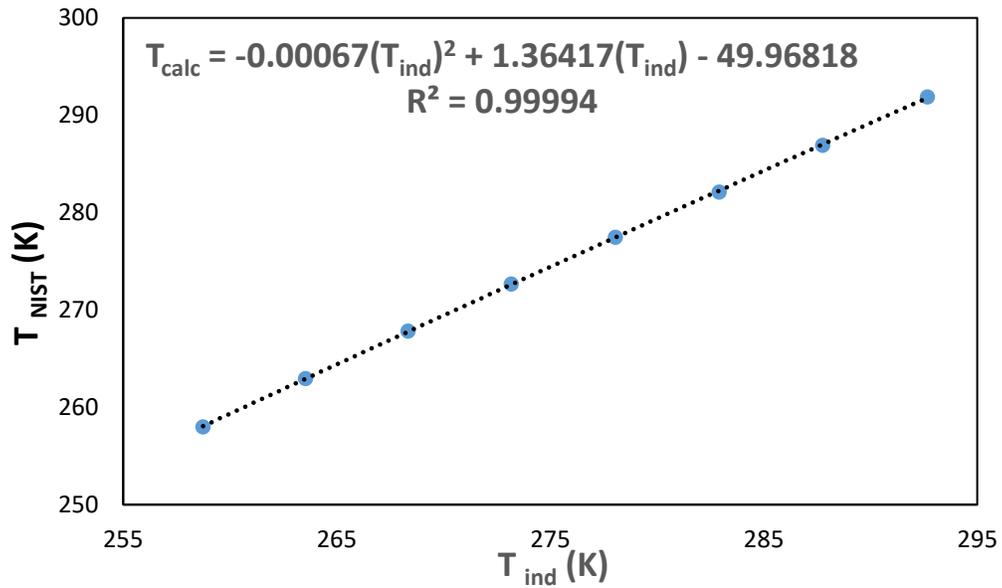


Figura A8.- Curva de calibración para el termómetro de platino.

En la Figura A9 se muestra la desviación experimental entre la temperatura de referencia y la temperatura corregida, obteniéndose una desviación máxima del orden de ± 0.14 K. La incertidumbre expandida (U_c), con un nivel de confianza de 95 % ($k=2$), fue estimada, posteriormente a la calibración del sensor de temperatura, resultando en un valor de 0.30 K (Taylor y Kuyatt, 1994).

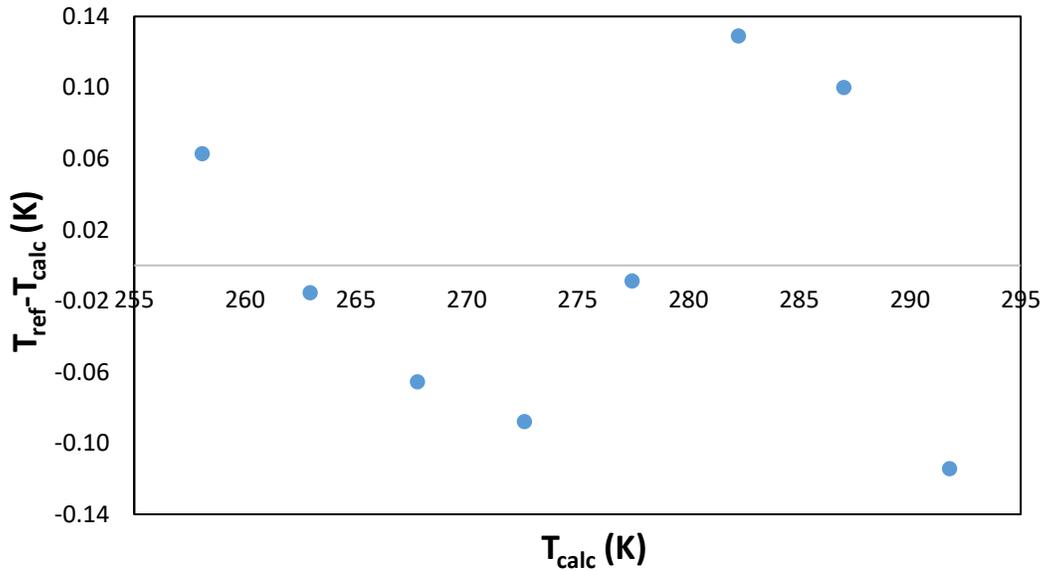


Figura A9.- Desviación experimental de la temperatura vs temperatura calculada.

Calibración de la balanza comparadora

Para determinar la composición de las mezclas en cada experimento, se utilizó una balanza comparadora marca Sartorius modelo CC-1200, mostrada en la Figura A10. Dicho equipo presenta una incertidumbre del orden de 0.1 mg.

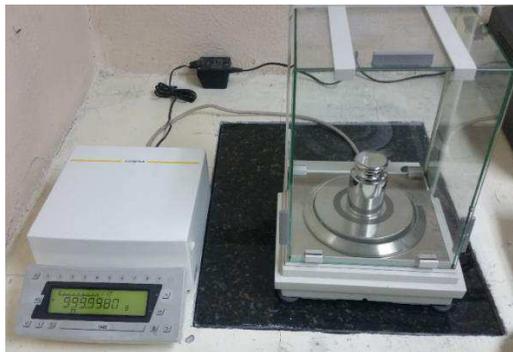


Figura A10.- Balanza comparadora.

El procedimiento de calibración de la balanza comparadora consiste, básicamente, en adicionar una masa de valor nominal (patrón secundario clase E1 de 1 Kg) y establecer su resultado, como un valor predeterminado de 1,000.0000 grs. En la Figura A11 se muestra el patrón secundario clase E-1, el cual consiste en una masa de acero inoxidable austenítico de un valor nominal de 1 Kg.



Figura A11.- Masa patrón clase E-1 de 1 Kg.

ANEXO B: Metodología de pesadas sucesivas

La metodología de pesadas sucesivas, como su nombre lo indica, consiste en pesar sucesivamente los componentes de la mezcla para determinar su masa y, mediante una secuencia de cálculos determinar la composición promedio de estos. Al tratarse de líquidos, se recomienda su manipulación sea a través del volumen de estos. Para esto, es necesario conocer algunas propiedades de las sustancias utilizadas como la densidad de los fluidos.

Para la manipulación de estos fluidos se utilizan instrumentos volumétricos de laboratorio como una pipeta, para medir el volumen del agua y una micropipeta para medir el volumen del hidrocarburo.

Como se puede observar en la Figura 22, el equipo experimental utilizado en este trabajo, ha sido diseñado para extraer la celda de equilibrio, para realizar la carga de los componentes de la mezcla.

A continuación se describe la metodología de pesadas sucesivas para cargar la celda de equilibrio, siguiendo las condiciones de composición requerida para las mezclas:

1. Extraer la celda de equilibrio del equipo experimental.
2. Se extrae el aire contenido en la celda al aplicar un vacío en el interior de esta.
3. Se determina la masa de la celda, utilizando la balanza comparadora.
4. Ya que se conoce la masa de la celda, se abre para cargar con agua, adicionando un volumen de 10 ml, utilizando una pipeta.
5. Una vez que es adicionada la cantidad de agua, se cierra nuevamente la celda, para remover el aire contenido dentro de esta.
6. Nuevamente se determina la masa de la celda ahora con el contenido de agua, y mediante una diferencia de las pesadas, se obtiene la masa de H₂O adicionada al sistema.
7. Se determina el volumen requerido de hidrocarburo que se debe adicionar a la celda y se adiciona utilizando una micropipeta.
8. Nuevamente, la celda se cierra y utilizando la bomba de vacío se remueve el aire contenido dentro de la celda.
9. Pesar la celda, ahora con el contenido del alcano y mediante una diferencia entre las masas se determina la composición de la mezcla en la celda.
10. Finalmente, la celda de equilibrio es colocada en el equipo experimental para continuar con el procedimiento experimental.