



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

Departamento de Ingeniería Química Petrolera

**Determinación experimental de los puntos de disociación de
hidratos de las mezclas de $H_2O + C_6H_{14} + CO_2$**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO PETROLERO**

PRESENTA:

ESQUIVEL MORA PEDRO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA



Ciudad de México

Mayo 2017



T-110-16

Ciudad de México, 24 de agosto del 2016.

Al C. Pasante:
PEDRO ESQUIVEL MORABoleta:
2011320180Carrera:
IQPGeneración:
2010-2015

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. Luis Alejandro Galicia Luna**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

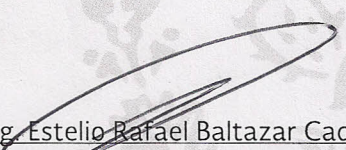
“Determinación experimental de los puntos de disociación de hidratos de las mezclas de $H_2O+C_6H_{14}+CO_2$ ”.

Resumen.

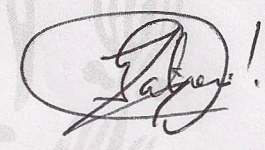
Introducción.

- I.- Generalidades, métodos experimentales existentes de medición de hidratos.
- II.- Equipo y metodología experimental utilizado para la determinación de puntos de disociación de hidratos.
- III.- Resultados y análisis.
Conclusiones y recomendaciones.
Referencias bibliográficas.

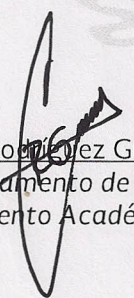
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.



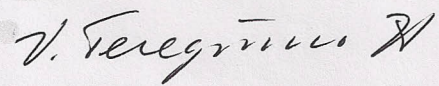
Ing. Estelio Rafael Baltazar Cadena
Presidente de la Academia de
Fundamentos de Ingeniería.



Dr. Luis Alejandro Galicia Luna
Director de Tesis
Ced. Prof. 646634



Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación
y Seguimiento Académico.



Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-110-16

Ciudad de México, a 18 de mayo de 2017

Al C. Pasante:
PEDRO ESQUIVEL MORA
PRESENTE

Boleta:
2011320180

Carrera:
IQP

Generación:
2010-2015

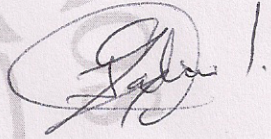
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

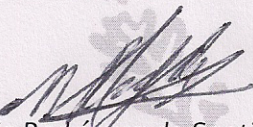
"Determinación experimental de los puntos de disociación de hidratos de las mezclas de $H_2O+C_6H_{14}+CO_2$ ".

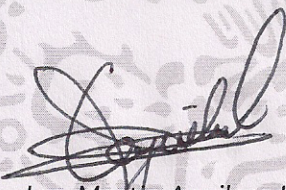
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

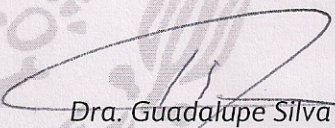
Atentamente
JURADO


Ing. Estelio R. Baltazar Cadena
Presidente


Físico. Luis Alejandro Galicia Luna
Secretario


Dr. Mario Rodríguez de Santiago
1er. Vocal


Ing. Martín Aguilera López
2do. Vocal


Dra. Guadalupe Silva Oliver
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

A G R A D E C I M I E N T O S

Al **Instituto Politécnico Nacional (IPN)** por las facilidades y apoyos económicos brindados durante la realización de mis estudios de Licenciatura.

A la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)**, especialmente al departamento de Ingeniería Química Petrolera (DIQP), por la excelente formación académica que me fue proporcionada.

Al **Dr. Luis Alejandro Galicia Luna**, un especial agradecimiento por los consejos y conocimientos brindados, por el apoyo otorgado para el desarrollo y realización de este trabajo; fungiendo como el director del mismo, finalmente por su contribución en mi desarrollo personal y profesional.

Al **Dr. José Javier Castro Arellano**, por su invaluable apoyo, recomendaciones, conocimientos otorgados y ánimos de seguir adelante hasta la culminación de este proyecto.

Al **Dr. Alfredo Pimentel Rodas** y **M. en C. José Domenzaín González**, que sin sus conocimientos transmitidos, la realización de este trabajo hubiese sido inalcanzable. Por compartir experiencias y vivencias que en ningún otro lugar las hubiese tenido.

A mis amigos **Luis, Birzavit, Adrián, Teresa, Mario, Raúl, Ángel y Jaime** su presencia en el laboratorio hace una estadía más agradable, gracias por su apoyo, espero que cumplan todas las metas que se propongan.

A los miembros del jurado, por las valiosas y tan acertadas observaciones que mejoraron de forma significativa este trabajo de tesis. A la **Dra. Guadalupe Silva Oliver**, al **Dr. Mario Rodríguez de Santiago**, al **Dr. Martín Aguilera López** e **Ing. Estelio Rafael Baltazar Cadena**, muchas gracias.

Finalmente, pero no menos importante, mis más sinceros agradecimientos a mi bastión, mis más fuertes pilares, que sin su ayuda no estaría en el lugar que ahora me encuentro, **mis padres**, muchas gracias por apoyarme cuando más lo necesitaba, por escucharme y estar conmigo en todo momento, no encuentro palabras suficientes para agradecer tanto que han dado por mí, los amo, por ello les dedico este humilde pero significativo trabajo que he realizado, gracias por todo.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE GRÁFICAS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
NOMENCLATURA	iv
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I GENERALIDADES, MÉTODOS EXPERIMENTALES EXISTENTES PARA LA MEDICIÓN DE HIDRATOS	3
I.1 Antecedentes	3
I.2 Hidratos de gas	4
I.2.1 Molécula anfitriona	6
I.2.2 Molécula huésped	9
I.3 Cinética de los hidratos de gas	11
I.3.1 Nucleación	11
I.3.2 Crecimiento de cristales	11
I.3.3 Disociación	13
I.4 Aplicaciones de los hidratos de gas	13
I.4.1 Agua producida durante la extracción del petróleo	17
I.4.2 Hidratos de gas una alternativa para el tratamiento de petróleo	18
I.5 Diagramas de fases	19
I.5.1 Regla de las fases	23
I.5.2 Promotores e inhibidores termodinámicos	24
I.6 Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a alta presión	25
I.6.1 Consideraciones para el desarrollo de equipos para la determinación el equilibrio de fases	31

I.7	Equipos existentes en la literatura para la determinación del equilibrio de fases	32
I.7.1	Funcionamiento de aparatos basados en el método estático	34
I.8	Estado del arte	37
CAPÍTULO II	EQUIPO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE DISOCIACIÓN DE HIDRATOS	41
II.1	Metodología experimental	41
II.2	Calibración de instrumentos de medición	42
II.2.1	Calibración de transductores de presión	42
II.2.2	Calibración de termómetro de platino	46
II.2.3	Calibración de balanza comparadora	50
II.3	Principio de operación	51
II.4	Equipo experimental	53
II.4.1	Procedimiento experimental	54
II.5	Preparación de mezclas	57
CAPÍTULO III	RESULTADOS Y ANÁLISIS	59
III.1	Equilibrio (H-L-V) para el sistema H_2O+CO_2	59
III.2	Equilibrio (H-L-V) para el sistema H_2O+N_2	61
III.3	Equilibrio de fases (H-L-V) para el sistema $H_2O + C_6H_{14} + CO_2$	62
III.4	Determinación de la incertidumbre experimental	66
III.4.1	Incertidumbre en temperatura	67
III.4.2	Incertidumbre en presión	68
	CONCLUSIONES	69
	RECOMENDACIONES	70
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	ANEXOS	75

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura I.1	Taponamiento de una tubería causado por la formación de hidratos.	4
Figura I.2	Representación estructural de un hidrato de gas.	5
Figura I.3	Molécula de CH ₄ atrapada en una cavidad.	6
Figura I.4	Cavidades que conforman la estructura sI.	7
Figura I.5	Cavidades que conforman la estructura sII.	7
Figura I.6	Cavidades que conforman la estructura sH.	8
Figura I.7	Clasificación de los hidratos según el tamaño de la molécula huésped.	10
Figura I.8	Cinética de formación de un hidrato.	12
Figura I.9	Desalinización del agua producida.	18
Figura I.10	Estructura semi-clatrática.	25
Figura I.11	Estructura clatrática, micrografía y macrografía de barrido e hidrato en el lecho marino.	26
Figura I.12	Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a alta presión.	28
Figura I.13	Celda de equilibrio para la simulación de taponamiento de ductos.	32
Figura I.14	Equipo experimental desarrollado para el estudio de taponamiento en ductos debido a la formación de hidratos.	33
Figura I.15	Diagrama de flujo del equipo experimental del método isotérmico.	34
Figura I.16	Diagrama de flujo del equipo experimental del método isobárico.	35
Figura I.17	Diagrama de flujo del equipo experimental del método isocórico.	36
Figura II.1	Balanza de pesos muertos.	43
Figura II.2	Diagrama de flujo del equipo experimental para la calibración de transductores de presión.	43
Figura II.3	Diagrama de flujo del equipo experimental para la calibración del termómetro de platino.	47
Figura II.4	Balanza comparadora Sartorius.	51
Figura II.5	Patrón primario de 1 kg.	51
Figura II.6	Diagrama de flujo del equipo experimental utilizado en la determinación de puntos de disociación de hidratos de gas.	53

LISTA DE GRÁFICAS

		Página
Gráfica I.1	Crecimiento de publicaciones referentes a hidratos de gas en el siglo XX.	4
Gráfica I.2	Diagrama de fases para una sustancia pura.	19
Gráfica I.3	Diagrama de fases para un hidrato de gas.	20
Gráfica I.4	Diagrama de fases para hidratos de hidrocarburos ligeros.	21
Gráfica I.5	Diagrama presión vs temperatura para la formación de hidratos.	32
Gráfica II.1	Curva de calibración para el transductor de presión.	44
Gráfica II.2	Diferencia entre presión absoluta y presión calculada.	45
Gráfica II.3	Diagrama presión vs volumen para un fluido condensable.	46
Gráfica II.4	Diagrama de fases del dióxido de carbono.	47
Gráfica II.5	Diagrama presión vs período del dióxido de carbono.	49
Gráfica II.6	Curva de calibración para el termómetro de platino.	49
Gráfica II.7	Residual entre la temperatura de referencia (NIST) y la temperatura experimental	50
Gráfica II.8	Diagrama experimental presión vs temperatura.	52
Gráfica III.1	Puntos de disociación de hidratos para la mezcla H_2O+CO_2 .	60
Gráfica III.2	Puntos de disociación de hidratos para la mezcla H_2O+N_2	62
Gráfica III.3	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$ al 5,10 y 30% en peso de C_6H_{14} .	64
Gráfica III.4	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$ al 30% en peso de C_6H_{14} a diferentes volúmenes de agua.	66
Gráfica B.1	Obtención del punto de disociación.	77

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla I.1	Características de las estructuras sI, sII y sH	9
Tabla I.2	Condiciones para el punto cuádruple de fases.	23
Tabla I.3	Métodos para la determinación de propiedades de hidratos.	30
Tabla I.4	Estado del arte.	38
Tabla II.1	Sustancias químicas utilizadas para la preparación de mezclas.	57
Tabla III.1	Condiciones de disociación para la mezcla H_2O+CO_2 .	60
Tabla III.2	Condiciones de disociación para la mezcla H_2O+N_2 .	61
Tabla III.3	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$ al 5% en peso de hidrocarburo.	63
Tabla III.4	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$ al 10% en peso de hidrocarburo.	63
Tabla III.5	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$ al 30% en peso de hidrocarburo.	64
Tabla III.6	Puntos de disociación de la mezcla $H_2O+CO_2+C_6H_{14}$, a diferentes cantidades de agua.	65

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
<i>m</i>	Masa
kg	Unidad de masa, kilogramo
ρ	Densidad (gramos/mililitro)
cm ³	Unidad de volumen, centímetros cúbicos
m ³	Unidad de volumen, metros cúbicos
<i>ml</i>	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 _{HC}	Hidrocarburo en fase líquida
L _w	Agua en fase líquida
H	Hidrato
I	Agua en fase sólida
V	Gas
L	Líquido
S	Sólido
H-L-V	Hidrato-Líquido-Vapor
He	Helio
H ₂	Hidrógeno
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
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_3H_8	Propano
$i-C_4H_{10}$	Isobutano
C_5H_{12}	Pentano
$i-C_5H_{12}$	Isopentano
C_6H_{14}	Hexano
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	Incertidumbre expandida

RESUMEN

Desde su descubrimiento en 1778, los hidratos conformados por moléculas de agua y gas, eran considerados como curiosidades científicas, más tarde tras su aparición en la industria petrolera, ocasionó bloqueos en ductos de transporte de gas, por lo que su formación es indeseable. Actualmente, gracias a su gran capacidad de almacenamiento, se han buscado nuevas aplicaciones en la industria, entre las más novedosas se encuentran el almacenamiento de gases como CO_2 y la desalinización del agua.

En este trabajo se determinaron experimentalmente, las condiciones de presión y temperatura para la disociación de hidratos de las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$, utilizando un equipo basado en una técnica isocórica no visual.

El equipo experimental utilizado consiste, principalmente, de una celda de equilibrio; en la cual se lleva a cabo la formación y disociación de hidratos, un baño termostático; para controlar la temperatura del sistema e instrumentos de medición como sensores de presión y temperatura; los cuales fueron calibrados con el objetivo de disminuir la incertidumbre en los datos experimentales obtenidos.

Para validar la metodología y equipo experimental utilizados, se determinaron los puntos de disociación de hidratos para los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$. Los resultados experimentales presentaron un comportamiento similar en comparación con datos reportados en la literatura, por lo que el equipo y método experimental utilizados, se validaron para las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$.

Las condiciones de disociación (presión y temperatura) para sistemas conformados por $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$, se han determinado en intervalos de presión de 1.5 a 4.5 MPa y 22.0 a 33.0 MPa, respectivamente, mientras que para la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$ la disociación de hidratos se determinó en un intervalo de 1.5 a 4.0 MPa, modificando las concentraciones del alcano en un 0.1, 0.2 y 0.3 fracción peso de la mezcla.

Los resultados experimentales obtenidos son representados en un diagrama de fases para la mezcla estudiada. Además se determinó la incertidumbre experimental de los datos obtenidos en este trabajo, reportando una incertidumbre expandida máxima de 0.28 K para la temperatura y 0.0031 MPa en presión.

ABSTRACT

Since its discovery in 1778, clathrate hydrates formed by water and gas molecules, were considered as scientific curiosities afterwards their appearing in the oil industry, caused blockages in gas pipelines, so that their formation is undesirable. Currently, due to its large gas storage capacity, new applications in the industry have been searched, the most innovate applications including storage gases such as CO₂ and desalination water.

In this work, the pressure and temperature conditions for the hydrates dissociation of the mixtures H₂O+C₆H₁₄+CO₂ were determined using an experimental equipment based in an isochoric-non visual technique.

Experimental equipment consist of an equilibrium cell; where the formation and dissociation process is carried out, a thermostatic bath; to control system temperature and measuring instruments such as pressure and temperature sensors; which were calibrated for reduce the uncertainty in the experimental data obtained.

The methodology and experimental equipment used were validated, determining hydrate dissociation points for the systems H₂O+CO₂ and H₂O+N₂. The experimental results show a similar behavior compared whit data reported in the literature.

The dissociation conditions (pressure and temperature) for the systems H₂O+CO₂ and H₂O+N₂ were determined within pressure range of 1.5 to 4.5 MPa and 22.0 to 33.0 MPa, respectively. For the mixture H₂O+C₆H₁₄+CO₂ were determined dissociation pressures up to 4.0 MPa. Additionally the alkane concentration was modified in 0.1, 0.2 and 0.3 weight fraction.

The experimental results obtained were reported in a phase diagram for the mixture studied. In addition the experimental uncertainty for the results was determined, obtaining an expanded uncertainty of 0.28 K for temperature and 0.0031 MPa in pressure.



INTRODUCCIÓN

Históricamente, las investigaciones relacionadas con los hidratos datan desde 1778, donde la formación de hidratos fue considerada como una curiosidad científica por Joseph Priestley, siendo Humphrey Davy el primero en documentar el hidrato de cloro en 1810 en la Royal Society. Más tarde en el año 1934, la presencia de hidratos en la industria petrolera, comenzó a ser una preocupación para el hombre y hasta la fecha se ha procurado inhibir su formación o bien aplicar su formación para remediar otros problemas como el secuestro de CO_2 .^[1, 2]

Un hidrato de gas consiste en una estructura cristalina hueca; conformada por moléculas de agua, la cual incluye una molécula de gas flotando en su interior. Las cavidades o huecos se conforman por puentes de hidrógeno. Los hidratos de gas se encuentran de forma natural en el lecho marino a grandes profundidades y se conforman, principalmente, por agua y metano. ^[1,2] Para su formación es necesario la presencia de cantidades suficientes de agua y gas, en presencia de las condiciones apropiadas (temperaturas cercanas al punto de congelación del agua y presiones específicas).^[1, 3, 4]

Los hidratos son considerados como un mal indeseable en la industria petrolera, pero también cuentan con numerosas aplicaciones positivas como el almacenamiento de gases, la captura y almacenamiento de CO_2 , sistemas de aire acondicionado, tratamiento de agua, dilución o concentración de soluciones, separación de gases, entre otros.^[4]

Existen diversos métodos experimentales para determinar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se llevará a cabo la formación/disociación de un hidrato (equilibrio de fases). El método experimental utilizado en este trabajo, para determinar los puntos de disociación de hidratos, es el método sintético-estático utilizando una técnica isocórica no visual.^[5, 6]

Este trabajo tiene como objetivo formar parte de un estudio sistemático para la separación de la mezcla agua-petróleo, utilizando la formación de hidratos en mezclas, particularmente, donde se encuentran presentes componentes como agua, gases e hidrocarburos. Determinar experimentalmente las condiciones de equilibrio termodinámico, en la disociación de hidratos del sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$, para su posible aplicación como un método alternativo para la deshidratación del petróleo. Finalmente determinar así el efecto de un hidrocarburo en fase líquida en la formación de hidratos.





Con el propósito de alcanzar los objetivos planteados en este trabajo, su contenido se conforma de la siguiente manera:

En el Capítulo I se presentan los conceptos básicos para comprender mejor el tema relacionado con los hidratos de gas, su definición, clasificación, mecanismo de formación y aplicaciones. Así como los métodos experimentales para determinar las condiciones termodinámicas (P y T) de disociación de hidratos y el estado del arte donde se presentan algunos trabajos recientes referentes al tema de investigación.

El Capítulo II muestra la metodología utilizada para la realización de este trabajo, la calibración de los sensores de medición utilizados. Se describe el procedimiento experimental así como la preparación de mezclas.

Los resultados obtenidos tras los experimentos realizados se presentan en el Capítulo III, donde son reportados: La validación de la metodología y equipo experimental, determinando el equilibrio termodinámico en la disociación de hidratos de las mezclas H_2O+CO_2 y H_2O+N_2 . Las condiciones termodinámicas (presión y temperatura) del equilibrio de fases para la mezcla $H_2O+C_6H_{14}+CO_2$. Adicionalmente, se muestra el análisis de incertidumbre de los datos obtenidos, utilizando la guía para determinar la incertidumbre en las mediciones, documento técnico emitido por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés).

Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas en esta investigación así como algunas recomendaciones derivadas de este trabajo. Las referencias citadas en este trabajo se encuentran listadas en la sección referencias bibliográficas. La metodología para determinar las composiciones de las mezclas estudiadas y la determinación de las condiciones de disociación de hidratos son presentadas en forma de anexos.





CAPÍTULO I

GENERALIDADES, MÉTODOS EXPERIMENTALES EXISTENTES PARA LA MEDICIÓN DE HIDRATOS

La formación de hidratos en la industria petrolera, ocasionan bloqueos en las líneas donde se transporta la materia prima, sin embargo, en los últimos años se han realizado algunos avances respecto a ellos, buscando nuevas aplicaciones entre las más comunes: la separación o secuestro de gases, tratamiento de agua (desalación) y por supuesto en la industria petrolera respecto a su inhibición para evitar bloqueos en ductos. ^[1, 2, 4]

I.1 Antecedentes

Los hidratos de gas fueron descubiertos en 1778 por Joseph Priestley en su laboratorio en Birmingham, Inglaterra. Al trabajar con aire vitriólico ácido (SO_2) durante el invierno, pero los primeros experimentos documentados fueron por Sir Humphrey Davy en la Royal Society en 1810, al descubrir de forma independiente el hidrato de cloro. ^[1]

Históricamente, la investigación relacionada hacia el tema de hidratos de gas puede definirse en 3 periodos: ^[1]

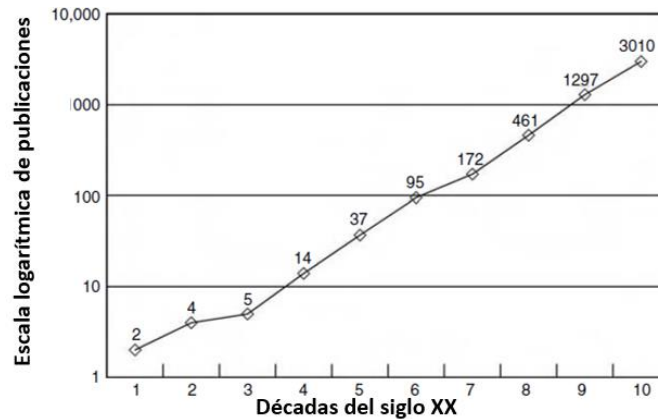
El primer periodo comienza desde su descubrimiento en el año 1778, considerándolo como una curiosidad científica, donde un gas en contacto con el agua, bajo ciertas condiciones, se transforma en un sólido. ^[1]

El segundo periodo inició en 1934, cuando la formación de hidratos representó un obstáculo para la industria petrolera al bloquear las líneas de transporte de gas natural. ^[1]

Desde 1960 hasta la actualidad, se comprende el último periodo, en donde se descubrió que la formación de hidratos se ha llevado a cabo desde hace millones de años en el fondo del océano. ^[1]

Estos periodos han despertado el interés de investigadores, ya que en la actualidad, como se muestra en la Gráfica I.1, el número de publicaciones científicas respecto al tema se ha incrementado exponencialmente.





Gráfica I.1 Crecimiento de publicaciones referentes a hidratos de gas en el siglo XX. ^[1]

En 1888, Villard determinó los hidratos de metano, etano y propano. Más tarde en 1902, Forcrand registró las temperaturas de equilibrio de 15 componentes más, incluyendo los del gas natural. La primera medición de un hidrato de iso-butano fue realizada por von Stackelberg y Muller en 1954. ^[1]

Desde su descubrimiento, los hidratos de gas eran determinados de forma directa (forma visual) y no fue hasta 1896, cuando Villard propuso un método macroscópico indirecto para determinar el número de hidratación y su calor de formación a condiciones cercanas al punto de congelación del agua. ^[1]

I.2 Hidratos de gas

Los hidratos de gas o bien compuestos de inclusión, son sólidos cristalinos similares al hielo, ya que están conformados por 85% en mol de agua y 15% en mol de un gas. Las moléculas de agua se encuentran unidas mediante puentes de hidrógeno, conformando una estructura cristalina (molécula anfitriona), la cual contienen una molécula de un gas en su interior (molécula huésped). ^[1, 2, 3]



Figura I.1 Taponamiento de una tubería causado por la formación de hidratos (Petrobras).



La importancia en los hidratos de gas comenzó en 1927 con Hammerschmidt, al revisar un estudio realizado por Schroeder. Hammerschmidt determinó que el bloqueo de las líneas de transporte de gas se debe a la formación de hidratos, donde las condiciones de temperatura son cercanas al punto de congelación del agua, por lo que se infiere que la formación de hidratos se debe al contacto de agua y gas, bajo estas condiciones de temperatura. ^[1] En la Figura I.1 se muestra el taponamiento de un ducto debido a la formación de hidratos. Un ejemplo de ello es la formación de hidratos de metano en el lecho marino, donde se cuentan con bajas temperaturas y altas presiones, termodinámicamente, los hidratos son más estables bajo estas condiciones. ^[3, 7, 8]

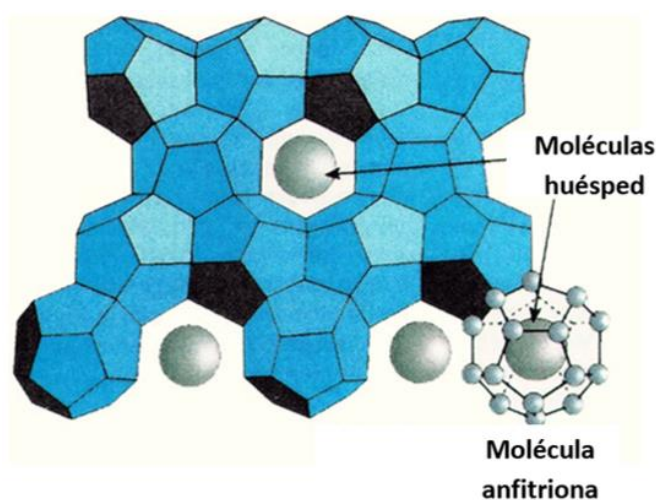


Figura I.2 Representación estructural de un hidrato de gas (GEO/OC 102 Exploring the Deep).

En la actualidad, se ha encontrado una amplia gama de moléculas gaseosas capaces de formar hidratos, siendo los hidrocarburos ligeros como CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 los de mayor interés, particularmente, existen otros gases como el CO_2 o H_2S que también son de interés. En la Figura I.2 se muestra que al formarse los hidratos, las moléculas de agua se cristalizan formando una estructura con cavidades de tamaño molecular, la cual captura o secuestra moléculas del gas. Cabe mencionar, que no existen uniones químicas entre las moléculas anfitrionas y las moléculas huésped. ^[7, 9]

A diferencia de otros compuestos (sales hidratadas), los hidratos son compuestos no estequiométricos, esto quiere decir que no existe una relación fija entre moléculas huésped y las moléculas anfitrionas, ya que esta relación varía en función de las condiciones de formación. A condiciones estándar de presión y temperatura (0.1 MPa y 273.15 K), una unidad de volumen de un hidrato de CH_4 , puede contener hasta 160 unidades de volumen de este gas, por lo que los hidratos presentan una característica excepcional como almacén de gases. ^[9]





I.2.1 Molécula anfitriona

Los hidratos de gas son clasificados según las moléculas de agua que disponen y su estructura cristalina que conforman. En 1949 von Stackelberg determinó 2 tipos de estructuras (sI y sII), empleando la difracción de rayos x sobre cristales de hidratos. Más tarde, en 1987, Ripmeester reportó la formación de una tercera estructura cristalina (sH), siendo las estructuras sI y sII las más comunes. La estructura sH se formaba con componentes volátiles de la gasolina y fracciones ligeras de nafta, esta estructura requiere tanto de moléculas gaseosas pequeñas como el CH_4 y moléculas más grandes para formarse. [1, 7, 9]

Todas las estructuras cuentan con unidades cristalinas representativas, es decir, cavidades esféricas conformadas por moléculas de agua (ver Figura I.3). Donde cada cavidad contiene una molécula de gas, la cual es retenida por fuerzas de van der Waals. La molécula del gas determina la presión y temperatura de estabilidad. [1, 9]

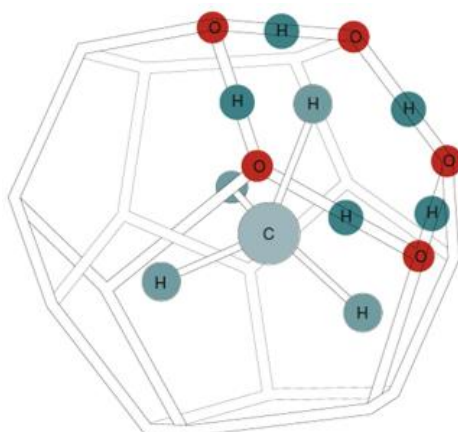


Figura I.3 Molécula de CH_4 atrapada en una cavidad. [9]

Estructura sI

La estructura sI es la unidad cristalina más pequeña, es un cubo conformado por 46 moléculas de agua, las cuales forman 6 cavidades grandes y 2 pequeñas. Las cavidades pequeñas de esta estructura tienen forma de un dodecaedro de caras pentagonales (5^{12}), mientras que las cavidades grandes tienen 12 caras pentagonales y 2 caras hexagonales ($5^{12}6^2$). Ambas cavidades se representan en la Figura I.4. [1, 7, 9]

Algunos gases como CH_4 , C_2H_6 , CO_2 y H_2S pueden formar hidratos de estructura sI; como se muestra en la Figura I.4, siendo el metano el gas en formar un hidrato de esta estructura, ocupando la mayoría de las cavidades (95% de cavidades pequeñas y 85% de cavidades grandes). Por otro lado, algunos gases con tamaños de molécula mayor; como el C_2H_6 , no





ocupan las cavidades pequeñas (5^{12}), ya que esta cavidad resulta ser pequeña para la molécula del gas. Se ha demostrado que a condiciones elevadas de presión, las moléculas de C_2H_6 ocupan un 5% de estas cavidades. ^[8]

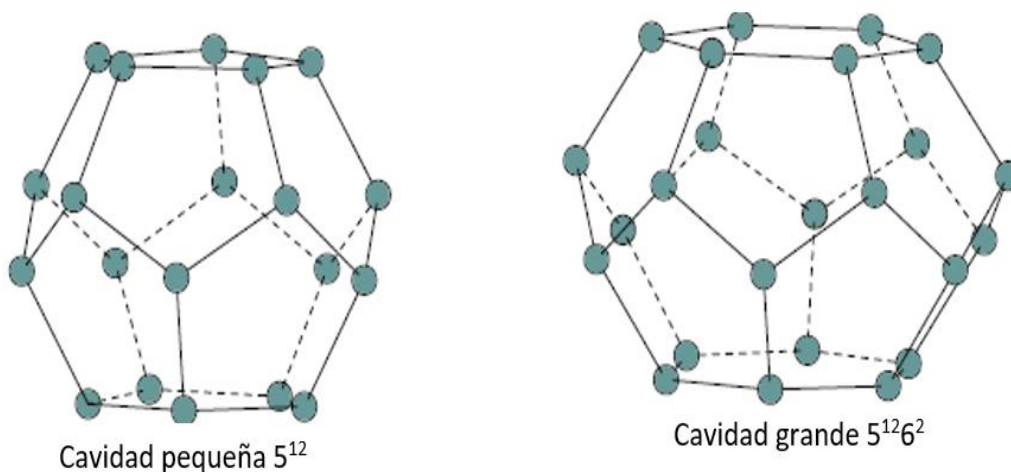


Figura I.4 Cavidades que conforman la estructura sI. ^[9]

Estructura sII

La estructura sII está conformada por 136 moléculas de agua, la cual contiene 8 cavidades grandes y 16 pequeñas. La cavidad pequeña de esta estructura es similar a la estructura sI, mientras que la cavidad grande se conforma por 12 caras pentagonales y 4 hexagonales ($5^{12}6^4$); estas cavidades se muestran en la Figura I.5, siendo más grande que las cavidades de la estructura sI. ^[1, 9]

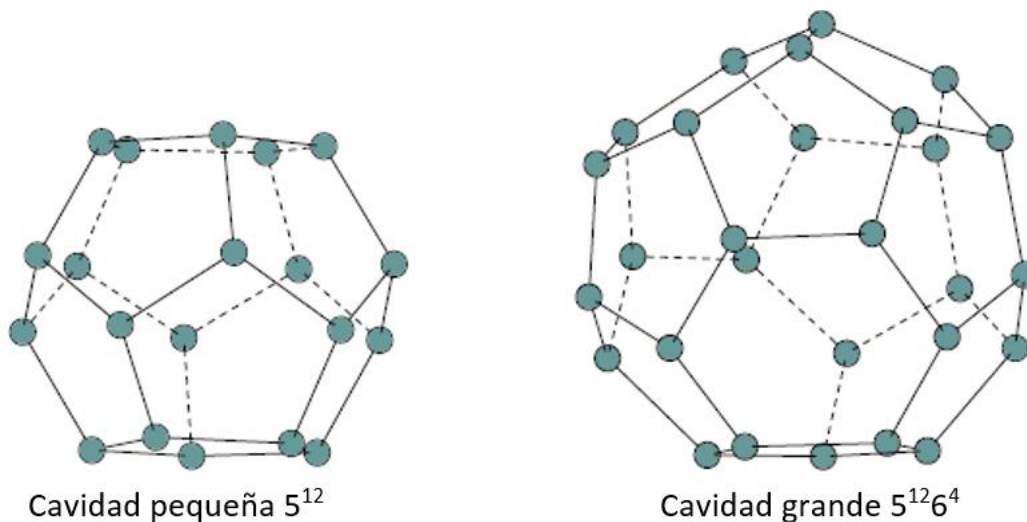


Figura I.5 Cavidades que conforman la estructura sII. ^[9]



Los gases que pueden formar esta estructura son el C_3H_8 e $i-C_4H_{10}$, por otra parte, existen moléculas más pequeñas que también forman esta estructura como el H_2 , He y N_2 . Cabe mencionar que estas moléculas, al ser de un tamaño menor, requieren de presiones mayores para formar hidratos. [9]

Algunas moléculas como el óxido de trimetileno o ciclopropano pueden formar las estructuras sI ó sII, esto depende de las condiciones de concentración y presión. Otras moléculas como el propano e i -butano, cuando son demasiado grandes para una cavidad $5^{12}6^2$ (estructura sI), el hidrato pasa a ser más estable en una estructura sII. Finalmente, para las moléculas más grandes como $n-C_4H_{10}$ y ciclohexano, forman hidratos de estructura sII, para ello requieren de moléculas más pequeñas, las cuales se ajustarán en las cavidades pequeñas. [1, 7, 9]

Estructura sH

A diferencia de las estructuras sI y sII, esta es una estructura hexagonal la cual se conforma por 34 moléculas de agua, contiene 3 tipos de cavidades diferentes (representadas en la Figura I.6): 3 cavidades pequeñas de doce caras pentagonales (5^{12}), 2 cavidades medianas de tres caras tetragonales, seis caras pentagonales y tres hexagonales ($4^35^66^3$) y 1 cavidad grande de doce caras pentagonales y ocho hexagonales ($5^{12}6^8$). [1, 7, 9]



Figura I.6 Cavidades que conforman la estructura sH. [1]

Los hidratos de estructura sH rara vez se encuentran en procesos artificiales, debido a que se necesitan presiones muy elevadas para su formación (1 GPa). Las moléculas más grandes como el pentano o ciclohexano, con la presencia de otras moléculas más pequeñas como el metano son capaces de formar hidratos de esta estructura. [1, 7, 9]

De acuerdo al tamaño de la molécula del gas huésped, será el tipo de estructura que podrá formar, es decir, el tamaño de las cavidades puede albergar moléculas de gas de dimensiones determinadas, como se muestra en la Tabla I.1 [1]



Tabla I.1 Características 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	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
Radio promedio de la cavidad	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
Número de moléculas de agua por estructura	46		136		34		

I.2.2 Molécula huésped

Otra clasificación de los hidratos se obtiene al considerar la naturaleza de las moléculas huésped, la cual se debe principalmente a dos factores: La naturaleza química de la molécula y su característica física (tamaño y forma). A pesar de que los hidratos son estructuras no estequiométricas, existe una relación entre el tamaño de las moléculas huésped y el número de hidratación. ^[1]

Se han propuesto 2 esquemas para su clasificación, el primero considera el tamaño y naturaleza química de la molécula, mientras que el segundo esquema se divide en 4 grupos: ^[1]

- Compuestos hidrofóbicos (componentes del gas natural)
- Gases ácidos solubles en agua (ácido sulfhídrico y dióxido de carbono)
- Compuestos polares solubles en agua (óxido de etileno y tetrahidrofurano)
- Sales ternarias o cuaternarias solubles en el agua.

Todos aquellos gases con moléculas entre 3.8 Å a 6.5 Å, pueden formar hidratos de estructura sI y sII, mientras que las moléculas de un tamaño mayor (7.1 a 9 Å) pueden formar la estructura sH, siempre y cuando se tenga la presencia de moléculas huésped





secundarias como el metano. ^[1] En la Figura I.7 se muestran los tamaños de moléculas de algunos gases formadores de hidratos, así como el tipo de estructura que forman.

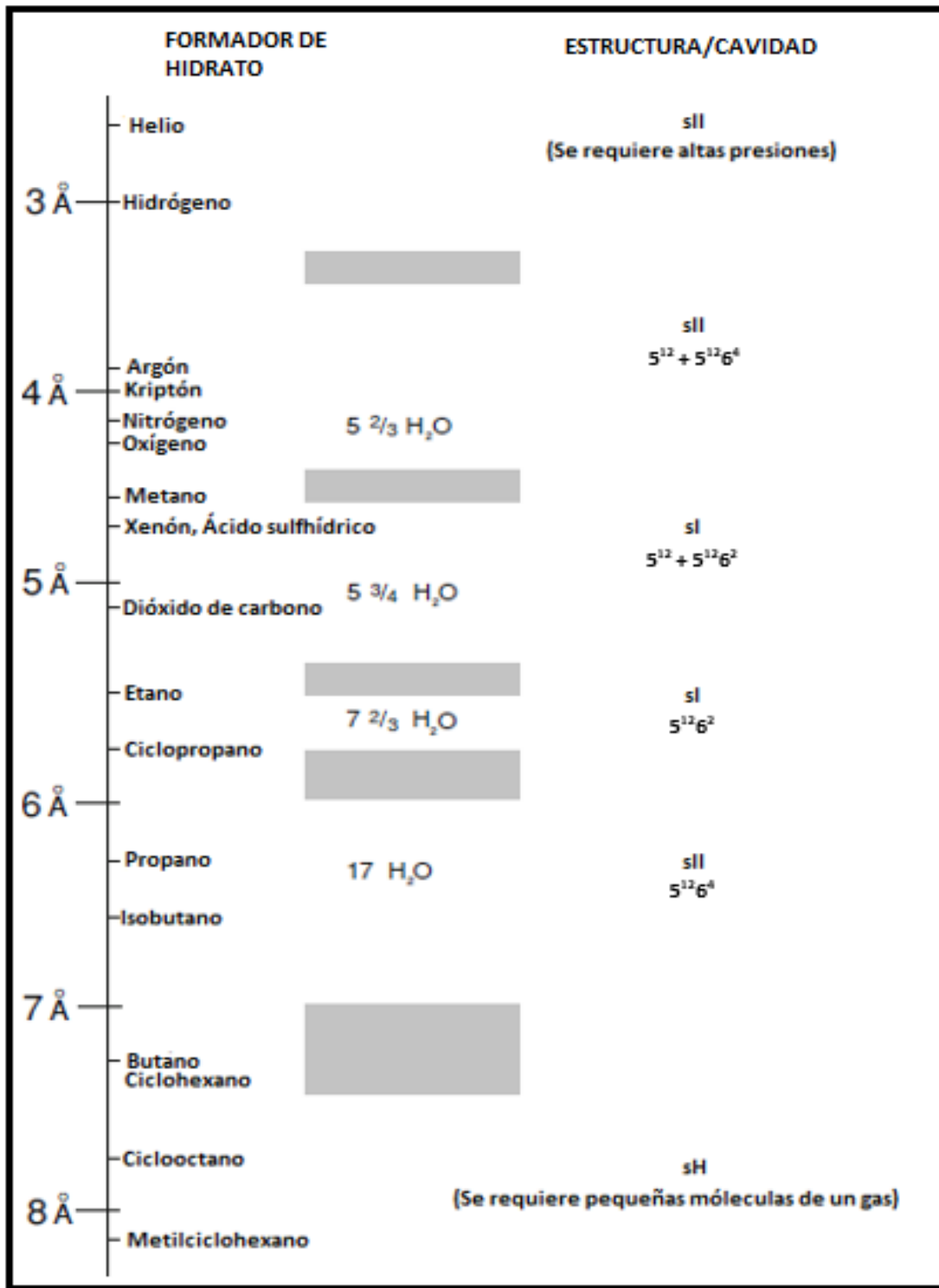


Figura I.7 Clasificación de los hidratos según el tamaño de la molécula huésped. ^[1,9]





Cabe mencionar que algunos estudios realizados, han demostrado que las moléculas más pequeñas como el hidrógeno, puede formar hidratos de estructura sII a temperaturas cercanas al punto de fusión del agua (273 K) y presiones de hasta 400 MPa y que moléculas más grandes como el C_5H_{12} , en presencia de CH_4 , pueden formar hidratos de estructura tipo sH a presión atmosférica y temperaturas de alrededor de 280 K. ^[1, 9]

I.3 Cinética de los hidratos de gas

Uno de los factores cruciales en la formación de hidratos, es la dependencia de este proceso con respecto al tiempo. Para ello es importante entender las etapas, por las cuales se llega a la formación de estos cristales. ^[1]

Este fenómeno involucra 3 etapas en general:

- Nucleación
- Crecimiento de los cristales
- Disociación

I.3.1 Nucleación

Es una etapa estocástica (probabilística), donde una gran cantidad de núcleos de agua y gas se aglomeran, creciendo a un tamaño crítico. Este fenómeno microscópico involucra miles de moléculas; por lo que es un proceso difícil de observar experimentalmente. Este fenómeno se basa en la hipótesis de la solidificación del agua y la disolución del gas en esta, durante el cambio de fase. La nucleación de cristales tiene lugar en la interfase agua-gas. ^[1]

La nucleación puede suceder de forma homogénea, la cual se efectúa en ausencia de impurezas o bien puede ser de forma inducida por agentes externos como micropartículas de polvo (nucleación heterogénea), siendo la nucleación homogénea el proceso más difícil de llevarse a cabo. ^[1]

I.3.2 Crecimiento de cristales

La cuantificación de la velocidad de crecimiento, proporciona información relevante para el modelado de formación. Sin embargo, se cuenta con un número limitado de datos precisos, que representen la velocidad de crecimiento de los cristales después de la nucleación. Algunos parámetros de la nucleación como el desplazamiento de las condiciones de equilibrio, área superficial, agitación, origen del agua y composición del gas, son importantes para describir la cinética de crecimiento. ^[1]

Durante el crecimiento de cristales, la transferencia de masa y de calor es de gran importancia, siendo el transporte de masa del gas a la superficie del hidrato el fenómeno





más relevante, ya que puede dominar este proceso. Por otra parte, el calor exotérmico de formación de hidratos, de igual forma, puede controlar el proceso de crecimiento. ^[1]

A nivel molecular, el crecimiento del hidrato se atribuye a tres factores: La cinética del crecimiento de cristales en la superficie del hidrato, la transferencia de masa de los componentes a la superficie en crecimiento y la transferencia de calor exotérmico de la formación del hidrato lejos de la superficie del cristal en crecimiento. ^[1]

A continuación, en la Figura I.8 se presenta la cinética de formación de un hidrato, la cual se describe como una secuencia de eventos que consisten en:

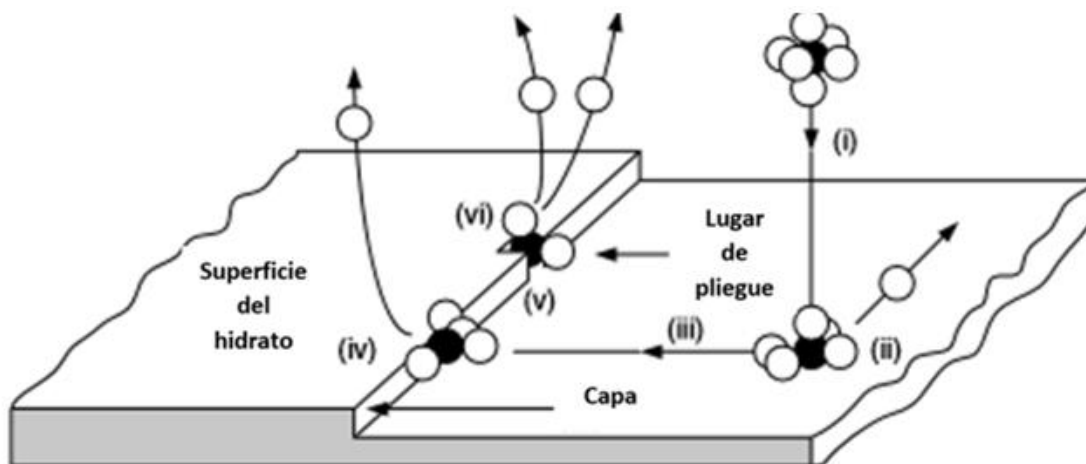


Figura I.8 Cinética de formación de un hidrato. ^[1]

- i. El gas huésped se agrupa con moléculas de agua y son atraídas hacia la superficie del cristal en crecimiento, debido a que esta superficie ejerce una fuerza de atracción sobre las moléculas aglomeradas. ^[1]
- ii. Una vez que el conjunto de moléculas se adsorbe sobre la superficie del cristal, las moléculas se adhieren a la superficie, durante este proceso algunas moléculas de agua se separan del aglomerado y se difunden sobre la superficie. ^[1]
- iii. El aglomerado se esparce sobre la superficie hasta formar una capa en el cristal. Debido a que el campo de fuerza de atracción del sólido es perpendicular a la cara del cristal, las especies adsorbidas solo pueden difundirse en dos dimensiones a lo largo de toda la superficie. ^[1]
- iv. La aglomeración puede unirse a una capa del cristal, liberando más moléculas de agua, ya que una capa es un sitio atractivo para que los aglomerados se muevan hacia estos, ya que las dos caras de una capa ejercen una fuerza de atracción mayor sobre los aglomerados, en comparación a una superficie plana. ^[1]



- v. De la misma forma, las moléculas pueden adsorberse en un pliegue sobre la capa ya que este es un sitio aún más atractivo en comparación a la fuerza que ejerce las dos caras de la capa. ^[1]
- vi. Finalmente, la molécula es inmovilizada en las tres dimensiones. ^[1]

I.3.3 Disociación

La disociación de hidratos es de gran importancia para la extracción de gas natural en yacimientos y en la remediación de taponamientos en tuberías. La disociación de hidratos es un proceso endotérmico, por lo que se debe suministrar un calor externo para romper los enlaces de hidrógeno entre las moléculas del agua y las fuerzas de interacción que hay entre las moléculas huésped y las moléculas anfitrionas, para separar los componentes que conforman el hidrato. Existen diferentes métodos empleados para disociar un hidrato formado en tuberías, por ejemplo: la despresurización, estimulación térmica, inyecciones de inhibidores termodinámicos o la combinación de estos métodos. ^[1]

Al realizar un experimento en el lecho marino, se determinaron las velocidades de disociación de hidratos de CO₂ y CH₄. Las condiciones del lecho marino permitieron que la presión y la temperatura fueran constantes, demostrando que la disociación del hidrato es causada por un gradiente en la concentración del gas en la superficie del hidrato y en la solución alrededor de esta. Los resultados demostraron que la disociación del hidrato de CO₂ es mucho más rápida que la disociación del hidrato de CH₄, esto se debe a que la solubilidad del CO₂ es mayor en comparación a la del CH₄. ^[1]

I.4 Aplicaciones de los hidratos de gas

Si bien la formación de hidratos tiene connotaciones negativas en la industria del petróleo y gas, son considerados como alternativas potenciales para otras aplicaciones. Algunos ejemplos de esto es utilizarlo como medio de almacenamiento para algunos gases, desalación o tratamiento de aguas, concentración de soluciones acuosas diluidas, separación de gases de combustión y otros. Estas aplicaciones han atraído un gran interés durante los últimos años. ^[4]

Suministro de gas natural

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. Actualmente, se estima una reserva aproximadamente de 10¹⁶ m³ de gas natural en forma de hidratos. Por lo que se cree que existen mayores reservas de recursos





energéticos en forma de hidratos que en comparación al resto de las formas de los combustibles fósiles convencionales. [4, 9]

Generalmente se cuentan con 3 métodos para la extracción de metano a partir de las reservas en forma de hidratos: [4]

- 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 alternativos 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.

Aunque la explotación de metano no se ha producido a escala industrial, se considera prometedor ser explotado en un plan de 15 años, debido al agotamiento de depósitos de gas natural. [4]

Almacenamiento de gases

Algunos estudios demuestran que las estructuras de los hidratos tienen el potencial suficiente para ser considerados como un medio de almacenamiento de gases. Un ejemplo de ello, es que pueden ser utilizados para almacenar y transportar gas natural. El transporte de gas en forma de hidrato tiene la ventaja de una mayor seguridad durante el proceso así como transportarlo en volúmenes menores a los métodos convencionales. Se ha demostrado que, económicamente, es más rentable el transporte de gas en forma de hidratos en comparación de la licuefacción de este, debido a una menor inversión en infraestructura y equipamiento. [4, 9]

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 por el uso de combustibles fósiles. Varios estudios han demostrado que, la combustión de combustibles fósiles emite grandes cantidades de CO₂, CO y H₂S; los cuales forman parte de los gases de efecto invernadero. [9, 15] El aumento en la concentración de estos gases repercute en la atmósfera terrestre, contribuyendo al calentamiento global. 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. ^[4, 9]

Secuestro de CO₂

Aproximadamente el 64% de los efectos en la atmósfera, producidos por los gases invernadero, están relacionados con el CO₂. Debido a que los procesos de separación de este gas son muy costosos, un enfoque novedoso para solucionar este problema, sería el secuestro de CO₂ a través de la cristalización de hidratos. Para ello será necesario el desarrollo de un proceso eficiente, amigable con el medio ambiente, y que la captura de CO₂ sea a gran escala. Posterior al secuestro del CO₂, el hidrato puede ser disociado por despresurización y el gas puede ser recuperado. Algunos estudios demuestran que el CO₂ tiene una mayor selectividad hacia la fase del hidrato que hacia la fase gaseosa de la mezcla de gases de efecto invernadero. Utilizar sales cuaternarias para aumentar la temperatura de formación de hidratos de CO₂, resultaría ser un proceso más rentable en comparación al método convencional de separación. ^[4]

Secuestro de CH₄

Se le atribuye un 18% de los efectos globales de gases invernadero. Es el principal componente en corrientes de gas natural, reservas en forma de hidratos y emisiones tras la descomposición de materia orgánica en el lecho marino. Actualmente, se han realizado estudios acerca del proceso de separación de CH₄ por medio de la formación de hidratos, en donde el foco de interés radica en el precio de promotores que ayuden a minimizar la presión y aumentar la temperatura de formación, para que su separación sea rentable. ^[4]

Secuestro de otros gases

La separación del ácido sulfhídrico (H₂S) de las corrientes de gas, es una labor imperativa para la industria del petróleo, ya que las altas concentraciones de este ácido aumentan la posibilidad de precipitación de sólidos de azufre durante la extracción de gas amargo e instalaciones de producción, donde la operación de producción se realiza a altas presiones y temperaturas. ^[4]

Se debe considerar los materiales de construcción y diseños de equipos, para la separación de gases como H₂S y SF₆ ya que son gases tóxicos y corrosivos. Por lo que el estudio económico se centra en los materiales adecuados para la construcción de equipos y en cuestiones de salud. ^[4]





Separación de H₂

El H₂ es considerado como un recurso energético limpio, su separación, almacenamiento y transporte son de gran interés para la industria energética.^[4] Para llevar a cabo la formación de hidratos de hidrógeno, se requieren de presiones muy elevadas (100 a 360 MPa). Durante el proceso de reformado con vapor, el cual consiste mezclar gas natural y vapor de agua, se obtiene una corriente de H₂ y CO₂, los cuales pueden ser separados al capturar el CO₂ utilizando la formación de hidratos, ya que sus condiciones de formación son menos severas en comparación a la formación de hidratos formados únicamente con H₂. La diferencia entre estas condiciones de formación, es la principal razón por lo que se considera una tecnología innovadora para la industria de los hidrocarburos.^[4]

Procesos de desalinización

La tecnología para la desalación del agua, usando la formación de hidratos con diferentes gases formadores, por ejemplo, los refrigerantes que pueden funcionar mejor en comparación a los métodos de desalación tradicionales. 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.^[4]

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.^[4, 16]

Separación de petróleo y gas

Ya que algunos componentes durante la extracción del petróleo, coinciden con los de un hidrato de gas, es posible un proceso alternativo para la separación de las fases petróleo-gas a través de la formación de hidratos. 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.^[4, 12]

En la industria petrolera se produce constantemente corrientes con hidrocarburos (líquidos y gaseosos), agua y otros gases (CO₂, N₂, H₂S, 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. ^[17] Actualmente, se utiliza la destilación *flash* para separar estas fases, este proceso consiste en despresurizar la corriente con la mezcla petróleo-gas, obligando la separación de fases líquida y gaseosa mediante diferencias de densidades.

Una vez que el petróleo es separado del gas, ambos productos son enviados a procesos posteriores, implicando un costo significativo en transporte y tratamiento. Adicionalmente en estos procesos se emiten grandes cantidades de aguas residuales, cuyo contenido de sales e impurezas impiden que estas sean vertidas al mar, generando un gasto extra en la producción de hidrocarburos. ^[16]

I.4.1 Agua producida durante la extracción del petróleo

La industria petrolera se ve obligada a satisfacer la demanda de hidrocarburos, procurando el mínimo impacto al medio ambiente. Esta situación empeora con el aumento del agua producida durante la extracción del petróleo. Por esta razón, las compañías petroleras son las responsables del manejo y tratamiento de estas aguas, por lo que estas industrias realizan grandes inversiones en investigaciones que proporcionen información útil para la regulación y un manejo de sus aguas residuales. ^[18]

Actualmente, por cada barril de petróleo extraído, aproximadamente se extraen 10 barriles de agua. ^[18] Este problema es cada vez mayor a medida que un pozo envejece, ya que cada vez se extrae un volumen mayor de agua mientras que la extracción de petróleo disminuye. ^[18, 19]

La recolección, manejo, tratamiento y disposición del agua producida, es uno de los principales objetivos de las industrias petroleras, ya que de no hacerlo, puede tener un impacto negativo y duradero en el medio ambiente. El volumen total de agua producida en 1993 de todas las compañías petroleras, fue alrededor de los 26 mil millones de barriles. Esta agua producida es inadecuada para la mayoría de los usos domésticos o agrícolas debido a su alta salinidad o debido a los compuestos tóxicos o radioactivos que contiene. El agua producida tiene una concentración de sal que va desde 1 ppm hasta 400,000 ppm. El origen de estas sales es debido a la precipitación y disolución de minerales en las rocas a las condiciones del yacimiento. ^[18]

Cantarell es uno de los campos que registró una mayor extracción de petróleo en México, en el año 1981 se extrajo 1,156 millones de barriles de petróleo por día (MMbd), al explotar 40 pozos gracias técnicas de recuperación como la inyección de agua en el yacimiento. Actualmente, es considerado como un yacimiento maduro, debido a que el petróleo extraído se obtiene con un contenido de agua cada vez mayor. ^[20, 21]





I.4.2 Hidratos de gas una alternativa para el tratamiento de petróleo

A pesar del rechazo rotundo a la presencia de hidratos de gas en la industria petrolera, el conocimiento de los fundamentos de la formación de hidratos, para un control adecuado del fenómeno, puede ser la solución a los problemas asociados con la obstrucción de ductos debido a la presencia de estos, de manera similar ofrece una alternativa de deshidratación y desalado del petróleo, considerando que para la formación de hidratos se necesita agua y gas en contacto, se le puede considerar como una tecnología de separación de las fases involucradas: petróleo, agua y gas. La Figura I.9 muestra una alternativa para el tratamiento del agua producida, empleando la formación de hidratos en presencia de hidrocarburos cíclicos. ^[16]



Figura I.9 Desalinización del agua producida. ^[16]

Con un estudio enfocado al fenómeno de la formación de hidratos, involucrando las fases de interés, se podrá controlar de manera más segura la formación de estos. Es un hecho que la presencia de hidratos en las líneas de producción resulta un peligro, pero una vez que el petróleo recién extraído, se encuentre fuera de las condiciones que ofrece el lecho marino, el recurrir a un proceso de separación de fases por medio de la formación de hidratos, puede resultar una manera más económica y sencilla de tratarlo antes de ser procesado. ^[16]

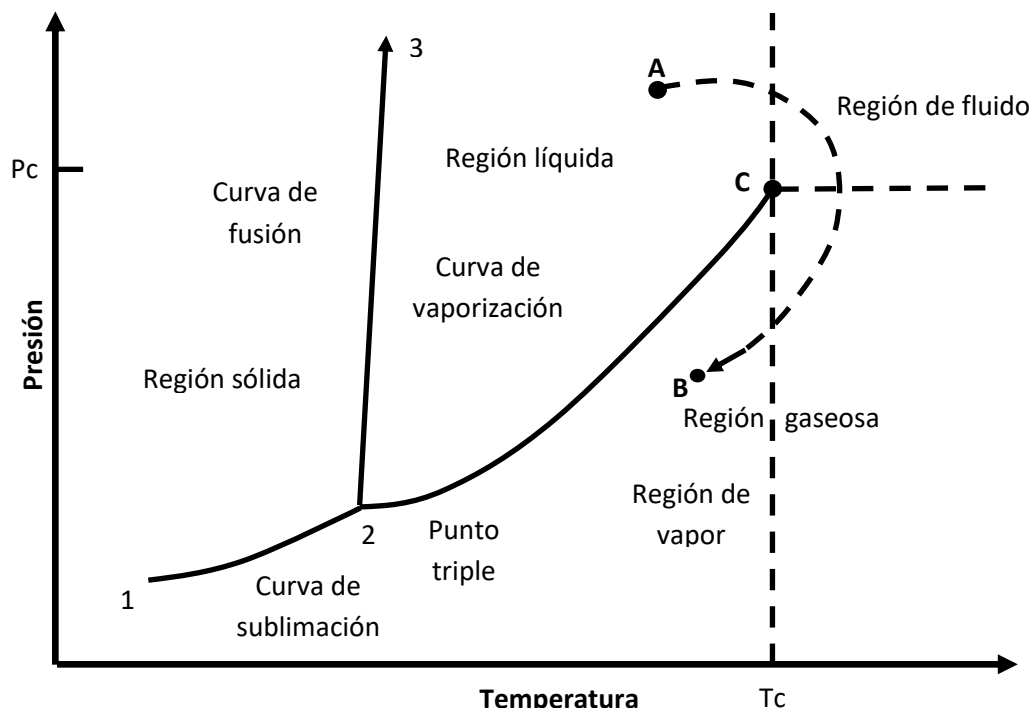
La aplicación de promotores termodinámicos, favorece la formación de hidratos aumentando la temperatura de formación y reduciendo la presión, por lo que no se tendría la necesidad de realizar gastos en cuestión de energía. Al separar el agua y gas del petróleo en un solo proceso, el tiempo del tratamiento del petróleo se podría ver favorecido. ^[1, 11, 13]



Un estudio adecuado de los métodos experimentales que existen para la determinación de las propiedades de los hidratos de gas, ayudarían en gran medida a comprender este fenómeno. Determinar, experimentalmente, las condiciones de disociación de hidratos, definirá si es posible separar el agua del petróleo. Ya que el petróleo se conforma por una gran variedad de componentes, el estudio se delimitará a un solo componente del petróleo, para este caso un hidrocarburo en fase líquida (C_6H_{14}).

I.5 Diagramas de fases

Los diagramas de fase son gráficas que representan un conjunto de propiedades para una sustancia en particular. Estas propiedades termodinámicas describen el proceso por el cual esta sustancia cambia de una fase a otra. Entre una variedad de diagramas, los más comunes son aquellos en donde se involucran propiedades como presión, temperatura, entalpía y entropía. Es posible representar los cambios de estado mediante un diagrama presión vs temperatura. ^[10]



Gráfica I.2 Diagrama de fases para una sustancia pura. ^[10]

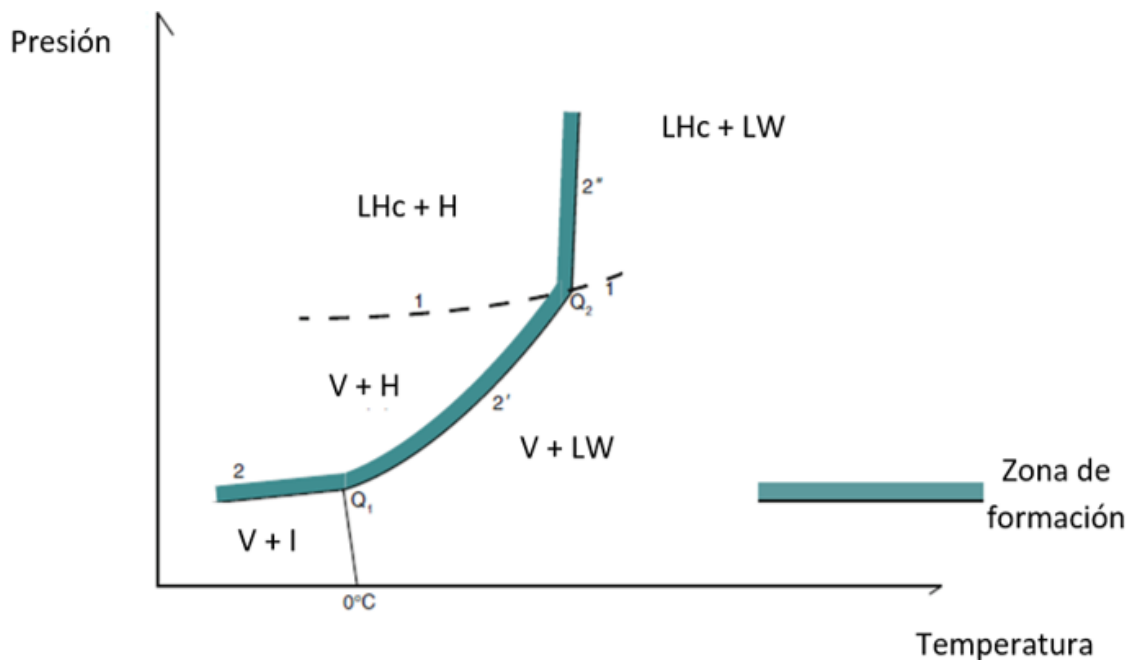
La Gráfica I.2 representa un diagrama de fase para un componente puro; para el caso del agua, se pueden identificar los estados de agregación (sólido, líquido y vapor) y sus condiciones a las cuales se encuentran en equilibrio (punto triple del agua a 273.156 K y 6.117×10^{-4} MPa). El límite entre la fase líquida y la fase gaseosa inicia desde el punto triple y termina en el punto crítico de la sustancia (para el agua 647.1 K y 22.064 MPa). A





temperaturas mayores de la temperatura crítica de la sustancia, el fluido entra en su forma supercrítica. ^[10]

Los diagramas de fase permiten identificar las condiciones de presión y temperatura a las cuales la formación del hidrato se lleva a cabo. Cabe mencionar, que a pesar de que se esté hablando del diagrama de fases para un hidrato, las condiciones de equilibrio varían de acuerdo al gas que contiene y la concentración de este. La Gráfica I.3 representa un diagrama de fases para la formación de un hidrato, en donde se puede observar la región de formación, es decir, todas aquellas condiciones de presión y temperatura en donde se puede formar un hidrato. ^[1, 9]



Gráfica I.3 Diagrama de fases para un hidrato de gas. ^[9]

En donde:

LHc: Hidrocarburo en fase líquida

LW: Agua en fase líquida

H: Hidrato

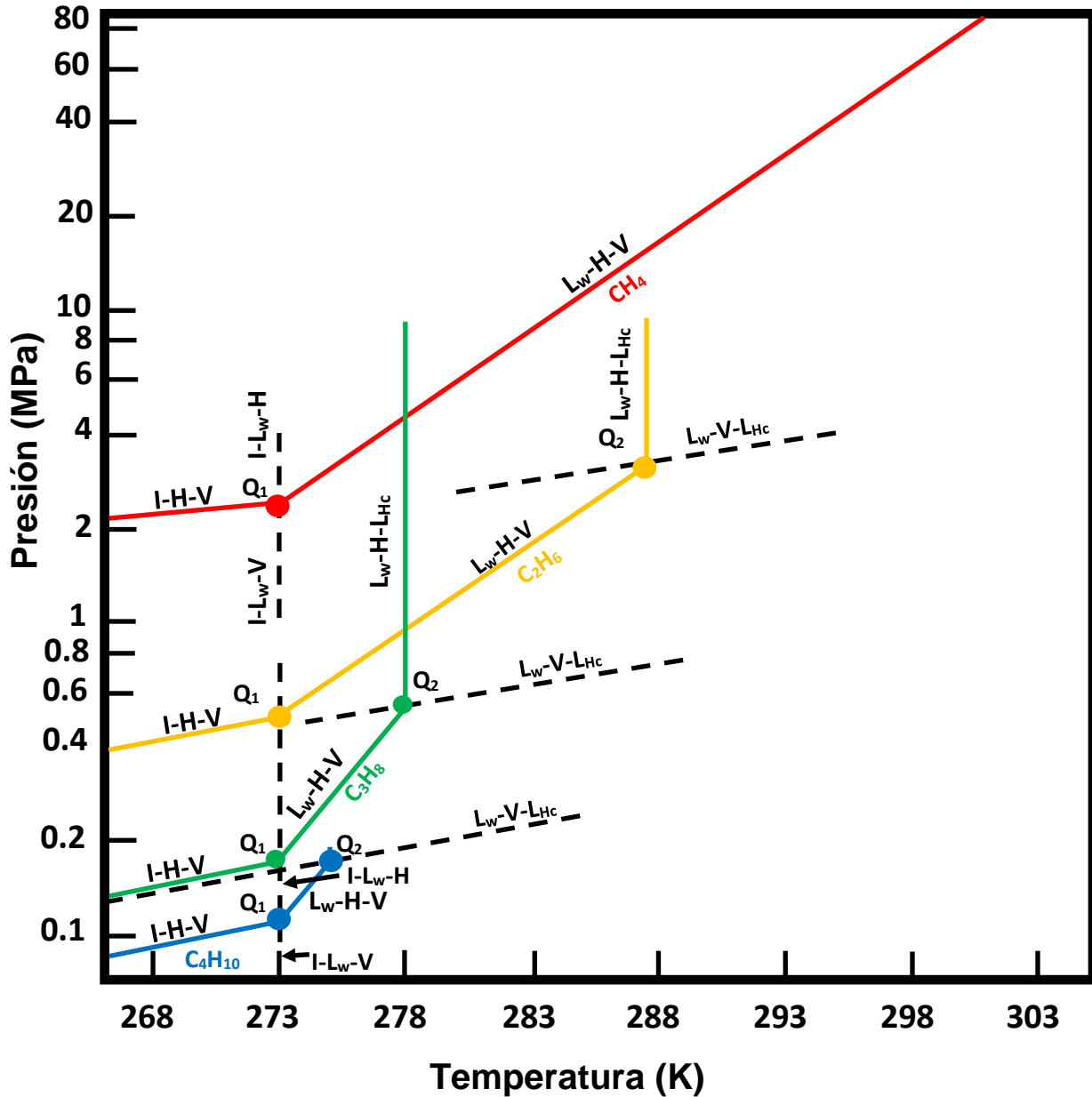
I: Agua en fase sólida

V: Gas





En el año 1884, se generó el primer diagrama de fase presión-temperatura, para la formación de hidratos con SO₂ como molécula huésped. La Gráfica I.4 muestra diagramas de fases para hidrocarburos ligeros. ^[1]



Gráfica I.4 Diagrama de fases para hidratos de hidrocarburos ligeros. ^[1]

En donde:

H Representa la fase del hidrato

I Representa la fase sólida del agua

V Representa la fase gaseosa de la molécula huésped (Metano, Etano, Propano, etc.)





L_W Representa la fase líquida del agua

L_{HC} Representa la fase líquida del hidrocarburo

Como se puede observar en la Gráfica I.4, el diagrama presión-temperatura para cada componente se conforma de diferentes condiciones de equilibrio, esto se debe a las características de la molécula huésped que contiene cada hidrato. La región donde se puede formar el hidrato, se encuentra en el lado izquierdo de las líneas que representan el equilibrio de las fases (I-H-V), (L_W -H-V), (L_W -H- L_{HC}), a la derecha de estas líneas, existen las fases: agua en estado líquido o sólido y el componente huésped en estado gaseoso o líquido; ya que las moléculas huésped son condensables. ^[1]

Todos los hidratos de gas tienen la particularidad de poseer un punto cuádruple inferior y un punto cuádruple superior, los cuales están definidos por la intersección de las líneas que representan tres fases en el diagrama P-T (ver Gráfica I.4). El punto cuádruple inferior (Q_1) se conforma de las fases (I- L_W -H-V) y el punto superior (Q_2) se conforma por las fases (L_W -H-V- L_{HC}). ^[1]

El punto Q_1 representa la transición del agua en fase líquida a la fase sólida, por esta razón la presión disminuye en este punto, esto implica un cese en la formación del hidrato de la fase líquida del agua y su formación tendrá lugar en la fase sólida. El punto Q_2 se encuentra aproximadamente en la intersección de las líneas de equilibrio de las fases (L_W -H-V) y (L_W -H- L_{HC}). El punto Q_2 representa la temperatura límite superior a la cual es posible la formación del hidrato. Algunos componentes no tienen este punto cuádruple debido a que presentan una presión de vapor muy baja a la temperatura crítica. ^[1,10]

El diagrama de fases para hidratos de mezclas agua + hidrocarburo en comparación al diagrama de fases para hidratos + otros gases, difieren significativamente por dos razones: La primera es que para moléculas huésped de un tamaño menor a los 9 Å, la fase del hidrato representa una parte significativa en el diagrama de fases. La segunda razón es cuando el hidrocarburo se encuentra en fase líquida, las moléculas del agua e hidrocarburo son diferentes, por lo que se forman dos fases líquidas distintas, cada una con muy baja solubilidad en la otra. ^[1]

En la Tabla I.2 se presentan las condiciones de presión y temperatura para el equilibrio de los puntos cuádruples de algunas moléculas huésped: ^[1]





Tabla I.2 Condiciones para el punto cuádruple de fases.

Componente	Q ₁	Q ₂
	T (K) P (MPa)	T (K) P (MPa)
Metano	272.90 , 2.563	No existe Q2
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 Q2
Ácido sulfhídrico	272.80 , 0.093	302.70 , 2.239

I.5.1 Regla de las fases

El estado de un fluido homogéneo se determina una vez que se definen las propiedades termodinámicas intensivas (propiedades que no dependen de la cantidad de materia). Para un sistema de un componente puro, el cual se encuentra en equilibrio Líquido-Vapor, el sistema se establece al definir una sola propiedad intensiva, según la regla de las fases propuesta por J. Willard Gibbs. ^[10]

Para un sistema conformado por más de 2 fases, el número de variables independientes que debe fijarse para establecer el sistema, está dado por la regla de las fases. ^[10] Ya que en la formación de hidratos, no existe reacción química alguna, la regla de las fases para este caso se presenta mediante la ecuación 1:

$$F = 2 - \pi + N \dots \dots \dots (1)$$

En donde:

π Representa el número de fases en el sistema.

N Representa el número de componentes.

F Representa los grados de libertad del sistema.

La ecuación 1 permite determinar el número de variables independientes (intensivas) que se deben especificar para conocer las variables faltantes que describirán el estado intensivo





del sistema. Esta regla se aplica en el análisis termodinámico de los sistemas en equilibrio (Hidrato + Líquido + Vapor).^[11]

I.5.2 Promotores e inhibidores termodinámicos

Para la industria petrolera, la presencia de hidratos en ductos de transporte es uno de los principales problemas, por lo que, evitar su formación es de carácter primordial. Para inhibir su formación se ha implementado el uso de químicos, los cuales no intervienen químicamente con el petróleo. Estos químicos alteran la fase líquida, modificando las condiciones de formación del hidrato, disminuyendo la temperatura de formación a una presión determinada. Algunas sustancias que son considerablemente solubles en la fase acuosa, como alcoholes y glicoles, actúan como inhibidores de la formación de hidratos.^[1,9]

Los alcoholes y glicoles son solventes polares que inhiben la formación de hidratos, reduciendo su temperatura de formación, conforme aumenta la concentración del alcohol en la mezcla líquida. A diferencia de los alcoholes, los glicoles cuentan con un peso molecular mayor, siendo menos volátiles se pueden recuperar y reciclarse para utilizarse de nuevo.^[1,9]

Para los alcoholes, el grupo hidroxilo forma enlaces con las moléculas de hidrógeno del agua, impidiendo que estas se arreglen y formen la estructura cristalina. Entre los alcoholes utilizados como inhibidores, el metanol es el más popular por su costo y efectividad.^[1]

Por otra parte, se puede usar aditivos químicos como el tetrahidrofurano, ciclopentano, acetona, etc., los cuales no forman parte de la estructura cristalina y favorecen las condiciones de formación. Entre estos aditivos se encuentran las sales cuaternarias de amonio, a diferencia de otros aditivos, estas sales forman parte de la estructura del hidrato, por lo que forman estructuras llamadas “semi-clatratos”. Estos semi-clatratos tienen la particularidad de ser amigables con el medio ambiente y en comparación a otros aditivos presentan una capacidad superior de almacenamiento de gases.^[11, 12, 13]

Las sales cuaternarias están conformadas por un catión *Tetra-n-butílamonio* $[C_{16}H_{36}N^+]$ y un anión $[Cl^-, Br^-, F^-, NO_3^-]$. Estas sales forman hidratos a presiones atmosféricas y temperaturas más altas (cercanas 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. La Figura I.10 representa una estructura semi-clatrática de la sal cuaternaria bromuro de tetrabutílamonio (TBAB).^[11, 12, 13, 14]



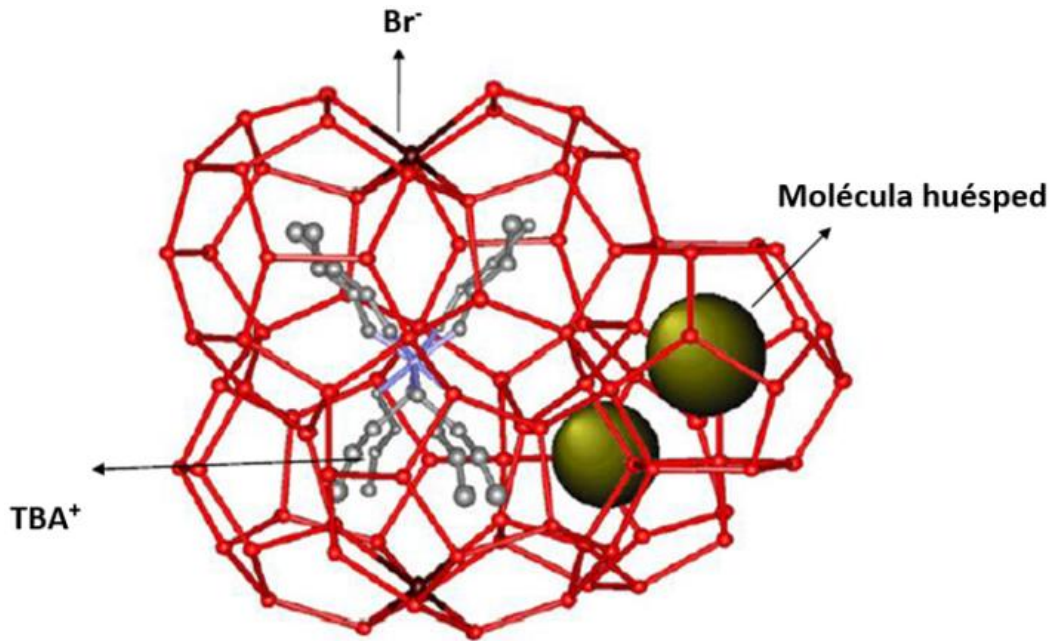


Figura I.10 Estructura semi-clatratca. [12]

Varios hidrocarburos con moléculas de tamaño intermedio han sido identificados como promotores termodinámicos, fueron nombrados como formadores de hidratos sII (ciclopentano, neopentano, benceno y ciclohexano) y los formadores de hidratos sH (metilciclopentano, metilciclohexano, neohexano y 2,2,3 trimetilbutano). Estos formadores de hidratos tienen una baja solubilidad en el agua, por lo que resulta atractivo para considerarlos en la desalación o tratamiento de aguas residuales, en donde el propósito de formar el hidrato es separar hidrocarburos de las aguas residuales de las industrias petroleras. [1, 10, 11]

I.6 Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a alta presión

La determinación del equilibrio de fases es importante para entender los procesos técnicos y naturales que se producen a altas presiones. La comprensión del proceso de formación de hidratos, es esencial para optimizar este proceso a alta presión. Los datos experimentales son necesarios para una variedad de aplicaciones como la simulación de yacimientos, captura y almacenamiento de gases, transporte y almacenamiento de gas natural, sistemas de refrigeración, entre otros. [5]

El protocolo habitual durante la determinación experimental de datos en el equilibrio de fases (punto de disociación), implica observar la fase del hidrato por medios indirectos, como una despresurización o el incremento en la temperatura, estos eventos serán asociados a un cambio de fase. Por otra parte, la observación visual es la única evidencia





fehaciente del hidrato. Sin embargo, la necesidad de medir directamente la fase del hidrato es cada vez mayor, un ejemplo de ello son los datos macroscópicos en el equilibrio de fases, que se limitan a mostrar una formación del hidrato homogénea, mientras que las mediciones microscópicas de las fases como la espectroscopia o la difracción de rayos X, podrían mostrar una formación del hidrato más detallada. La Figura I.11 muestra la simulación de una estructura cristalina e imágenes que sirven como evidencia visual del hidrato, al realizar una microscopía electrónica de barrido a diferentes escalas. ^[1]

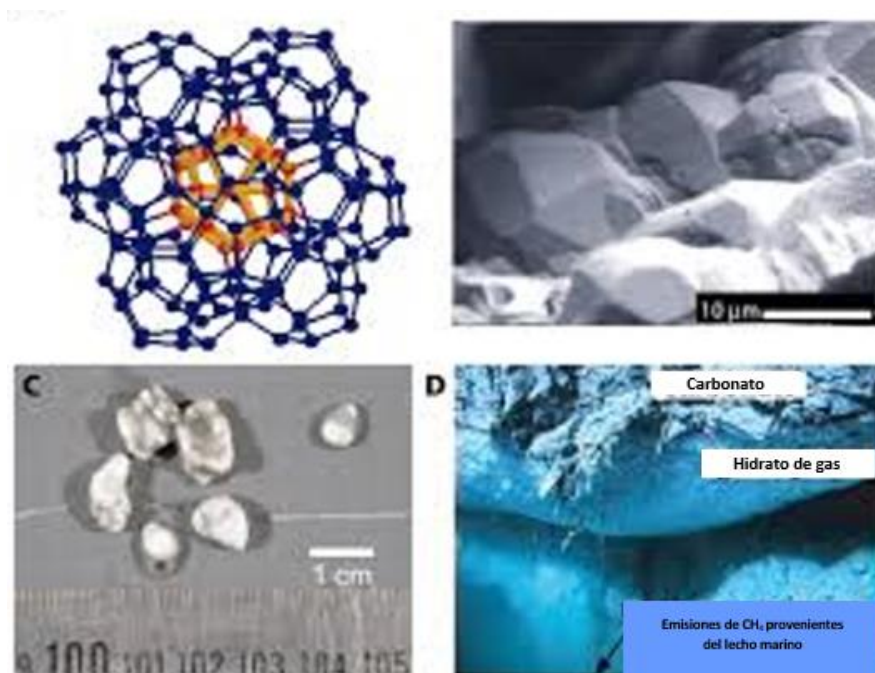


Figura I.11 A) Estructura clatrática, B) Micrografía de barrido 1 μm , C) Macrografía de barrido 1 cm, D) Hidrato de gas en el lecho marino. ^[1]

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 composicional de las fases en el equilibrio. ^[5]

Los métodos analíticos se clasifican en función a la forma en la que se alcanza el equilibrio: ^[5]

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

El tomar una muestra con una válvula autoclave; provoca una caída de presión del sistema, por lo que se perturba el equilibrio de este. Este problema puede solucionarse utilizando



una celda de volumen variable o bien se puede tomar una muestra pequeña utilizando capilares o válvulas tipo HPLC (Cromatografía líquida de alto rendimiento, por sus siglas en inglés) acoplados a un cromatógrafo de líquidos o gases. En ocasiones, estas celdas de equilibrio cuentan con una ventana para visualizar el contenido de la celda. ^[5]

Para los métodos analíticos sin muestreo, la determinación de la composición se realiza utilizando una prueba fisicoquímica. Estas pruebas pueden ser espectroscópicas, gravimétricas, o empleando una balanza de cristal de cuarzo, al usar estas pruebas se evitan problemas en el muestreo en sistemas a alta presión. La principal ventaja de estos métodos analíticos es que pueden analizarse sistemas con más de 2 componentes sin complicaciones. ^[5]

Existen muchas formas para obtener información sobre el comportamiento de las fases en mezclas fluidas, por lo que se han revisado algunas investigaciones experimentales y datos reportados en la literatura, sobre el equilibrio de fases a altas presiones, entendiendo que los procesos a alta presión, operan a presiones superiores a 1 MPa (9.8 atm). El comportamiento de fases a altas presiones es complejo de predecir, ya que su comportamiento se aleja mucho más del comportamiento ideal. ^[5, 22]

Los métodos sintéticos se basan prácticamente en preparar una mezcla de composición conocida y posteriormente, observar el comportamiento de las fases en equilibrio, para determinar las propiedades termodinámicas como presión y temperatura. El problema en estos métodos radica en la preparación de las mezclas, ya que en estos puede o no existir un cambio de fase, para ambos casos se conoce la composición inicial de la mezcla. ^[5]

En los métodos sintéticos al presentarse un cambio de fase 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 primera composición de la mezcla (composición inicial) es conocida, pero la segunda composición se desconoce, por lo que en cada experimento se obtiene un punto con valores P, T y x de las fases involucradas. Dependiendo de cómo se detecte el cambio de fase, pueden dividirse en métodos visuales y no visuales. ^[5]

Los métodos comúnmente utilizados para la determinar las condiciones de equilibrio para la disociación de hidratos, se basan en los métodos sintéticos visuales y no visuales. La observación visual de la formación y disociación de estos cristales, se aplicaron a bajas temperaturas en 1934 por Hammerschmidt y posteriormente, en 1937 Deaton y Frost utilizaron una celda de equilibrio equipada con una ventana para su observación. Ya que para realizar estos experimentos necesitaban mantener la P y T constantes, solo se pudo utilizar temperaturas por encima del punto de congelación del agua; Para evitar





confundirlos con el hielo. Por otra parte, el tiempo en alcanzar el equilibrio podría demorar horas por lo que eran experimentos prolongados. ^[1]

La Figura I.12 nos muestra en resumen la clasificación de los métodos experimentales propuestos por Dohrn y colaboradores, para la determinación de propiedades del equilibrio de fases en sistemas a alta presión, al realizar una recopilación de todos los sistemas utilizados en la determinación del equilibrio de fases (V-L), (L-L), (V-L-L), (S-L), (S-V) a alta presión. ^[5, 22]

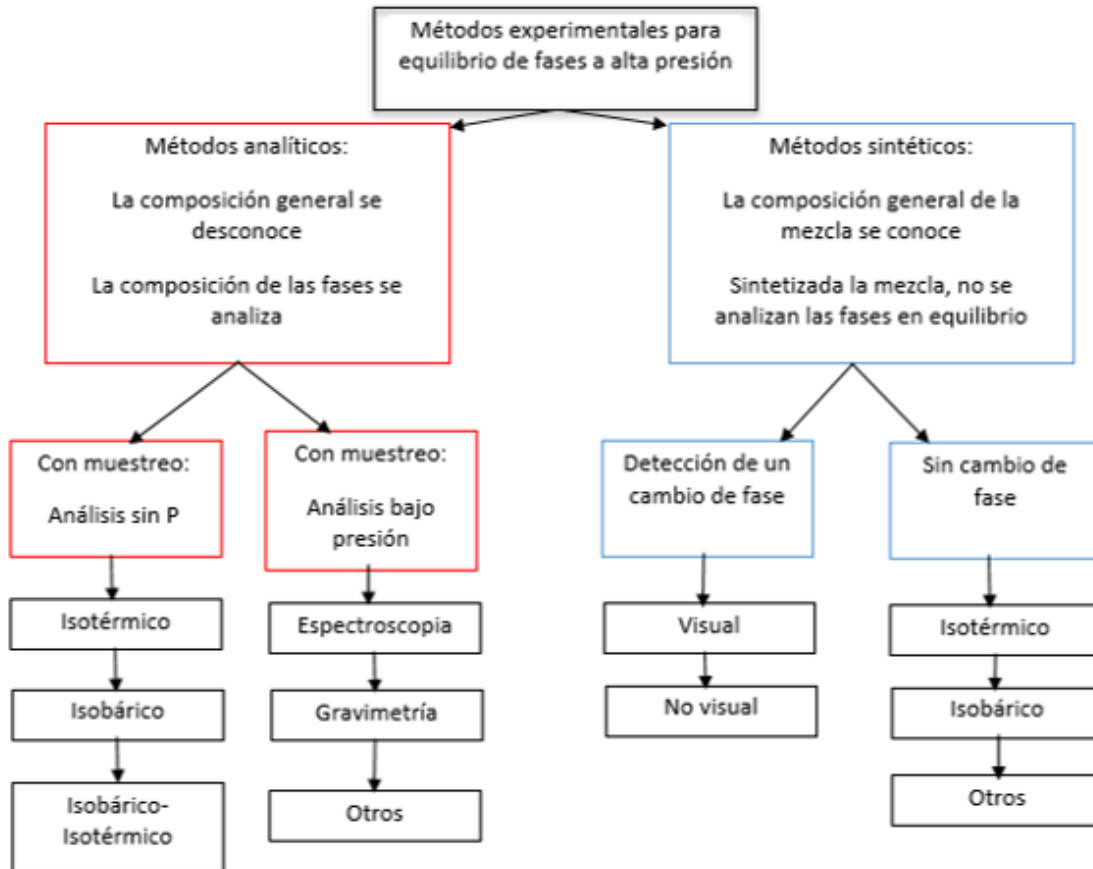


Figura I.12 Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a alta presión. ^[5, 22]

Mientras Dohrn describe una clasificación de métodos basado en las composiciones de las fases en el equilibrio (métodos analíticos) o bien mediante la preparación de una mezcla con una composición determinada (métodos sintéticos), otros autores como Richon, basándose en la recirculación de alguna de las fases del sistema clasificó los métodos experimentales en: método dinámico y método estático. ^[6]

- Método dinámico (Circuito abierto): Implica la recirculación forzada de una o más fases para alcanzar el equilibrio. ^[6]



- Método estático (Circuito cerrado): El equilibrio se alcanza sin la recirculación de fases, utilizando un mecanismo de agitación interna para reducir el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio. ^[6]

En la Tabla I.3 se demuestran algunos métodos macroscópicos experimentales para la determinación de propiedades de hidratos a alta presión: ^[1]



Tabla I.3 Métodos para la determinación de propiedades de hidratos. ^[1]

Método	Datos de Equilibrio de Fase	Datos cinéticos (Dependientes del tiempo)	Límites de presión y Temperatura	Información clave
Celda autoclave visual de alta presión (Turner 2005)	P y T	P, T y Crecimiento vs tiempo	Ventanas de zafiro y cuarzo con un límite de 5,000 psi Con agitación	P y T de disociación. Consumo de gas durante el crecimiento. Imagen del crecimiento
Microbalanza de cristal de cuarzo en una celda de alta presión (Burgass 2002 Mohammadi 2003)	P y T	P y T vs tiempo	Límite de 6,000 psi	P y T de disociación Las muestras en mg reducen el tiempo de equilibrio (tiempo experimental)
Celda de oscilación (Oskarsson 2005)	P y T	P y T vs tiempo	Celda ciega: 10,000 psi Celda visual 5,000 psi Con agitación	P y T de disociación Consumo de gas durante el crecimiento. Pruebas LDHI
Calorimetría diferencial de barrido de alta presión	P y T	Fase del hidrato vs tiempo	Mayores 5,800 psi T en un intervalo de 230 a 400 K	T disociación Capacidad calorífica Calor de disociación Aglomeración del hidrato

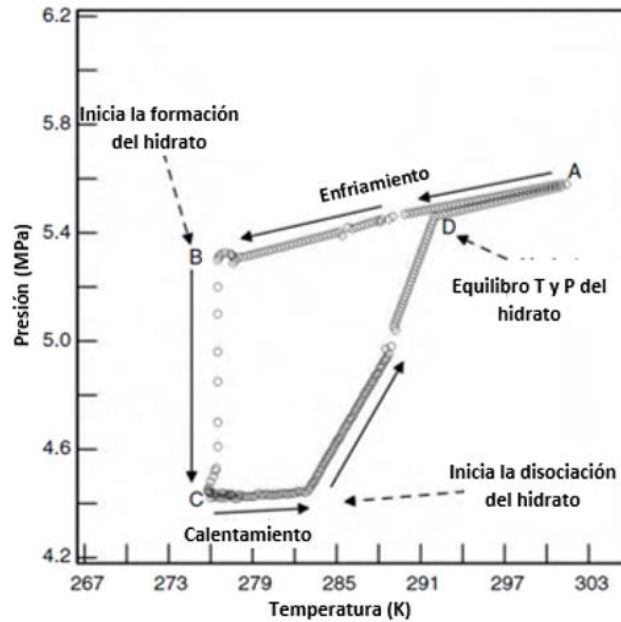


I.6.1 Consideraciones para el desarrollo de equipos para la determinación del equilibrio de fases

A pesar que desde sus inicios en 1778, los primeros investigadores en experimentar con la formación de hidratos, no contaban con los aparatos adecuados para determinar su formación a presiones elevadas, los métodos experimentales eran realizados con gases de alta solubilidad o bien a presiones pequeñas en donde la formación del hidrato se llevara a cabo. Estas cuestiones requirieron el uso de instrumentos de vidrio; los cuales eran costosos, frágiles e inseguros. Y sin embargo, sus trabajos realizados se utilizan como guía para el desarrollo de aparatos y métodos experimentales, ya que aportaron 3 principios importantes: ^[1]

- Agitación vigorosa es necesaria para asegurarse de una transformación completa del agua. Algunos estudios realizados por Villard en 1896 y Hammerschmidt en 1934, demostraron que un incremento en la agitación causa la disminución en el número de moléculas de agua en el hidrato. La agitación es necesaria por 3 razones: ^[1]
 - 1.- Para exponer el agua líquida a la formación del hidrato y proveer nuevas superficies de contacto.
 - 2.- Previene la oclusión del agua
 - 3.- Algo de agitación mejora el proceso inicial a la formación del hidrato.
- Disociación del hidrato es utilizado para determinar el punto de equilibrio del hidrato. Ya que el último punto de la disociación del hidrato es mucho más reproducible y a su vez representa las condiciones límites para la formación del hidrato. ^[1]
- Caída de presión repentina o un incremento en la temperatura indican la formación del hidrato en un aparato a volumen constante. Todos los investigadores notaron una caída de presión cuando una concentración del gas era encapsulado en el hidrato. De manera contraria, para la temperatura, ya que la formación exotérmica causaba un incremento en la temperatura. ^[1] Al trazar el comportamiento de la presión vs temperatura durante la formación del hidrato, como el que se muestra en la Gráfica I.5, la formación se indica en el punto B. Al proponerse la determinación de las condiciones de equilibrio, para que el último cristal desaparezca (punto de disociación), este se encontrará en la intersección de las líneas isocóricas de enfriamiento y calentamiento (punto D). ^[1]





Gráfica I.5 Diagrama presión vs temperatura para la formación de hidratos. ^[1]

I.7 Equipos existentes en la literatura para la determinación del equilibrio de fases

Desde el descubrimiento de los hidratos de gas, se han desarrollado aparatos para determinar el equilibrio de fases en la disociación de hidratos. En 1934 Hammerschmidt construyó un aparato que consiste en un tubo de vidrio, en el cual se lleva a cabo la formación del hidrato al poner en contacto agua y gas. Una vez que la formación del hidrato era visible, el tubo era calentado lentamente hasta observar su disociación, obteniendo experimentalmente las condiciones de presión y temperatura en el equilibrio de fases. En la Figura I.13 se muestra la celda de equilibrio, con la cual se simuló la formación de hidratos en ductos, el cual representaba un severo problema para la industria petrolera. ^[1]

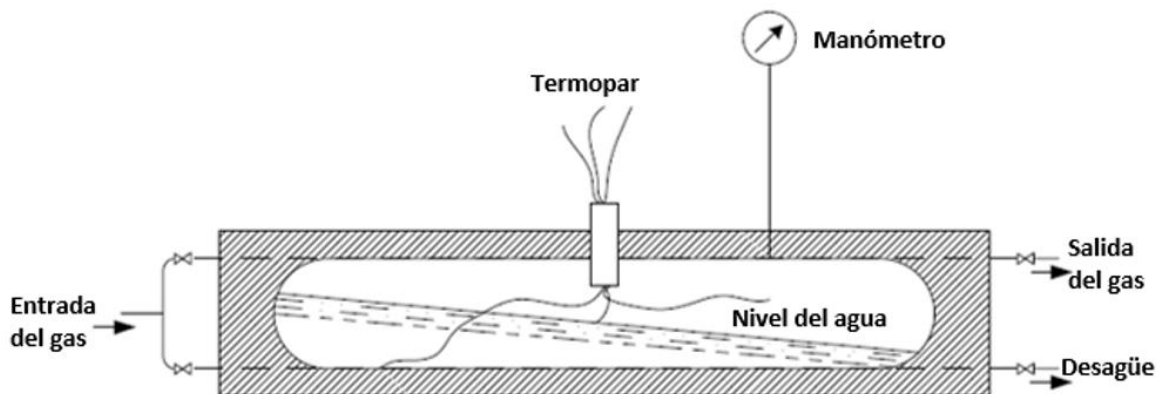


Figura I.13 Celda de equilibrio para la simulación de taponamiento de ductos. ^[1]

El aparato experimental desarrollado por Hammerschmidt cuenta con las siguientes características:

1. La parte fundamental del aparato para la determinación de propiedades de hidratos consiste en una celda de vidrio (aproximadamente de 300 cm^3), con el fin de confirmar la formación y desaparición del hidrato. Este tubo de vidrio puede contener un intervalo de agua entre $20\text{-}150 \text{ cm}^3$, el resto del volumen es ocupado por el gas en el sistema y la presencia de hidratos. ^[1]
2. La celda es introducida a un baño termostático con el fin de controlar la temperatura del sistema, y a su vez son colocados termopares en el interior de la celda para medir la temperatura dentro de la celda. ^[1]
3. La presión es determinada utilizando medidores tipo tubo Bourdon o bien con transductores de presión. ^[1]
4. La mezcla de las fases líquido-gas puede ser proporcionada de diversas formas: agitadores mecánicos o magnéticos, rotación u oscilación de la celda, por burbujeo del gas a través del agua en la celda o por agitación ultrasónica. ^[1]

Este aparato experimental se representa en la Figura I.14.

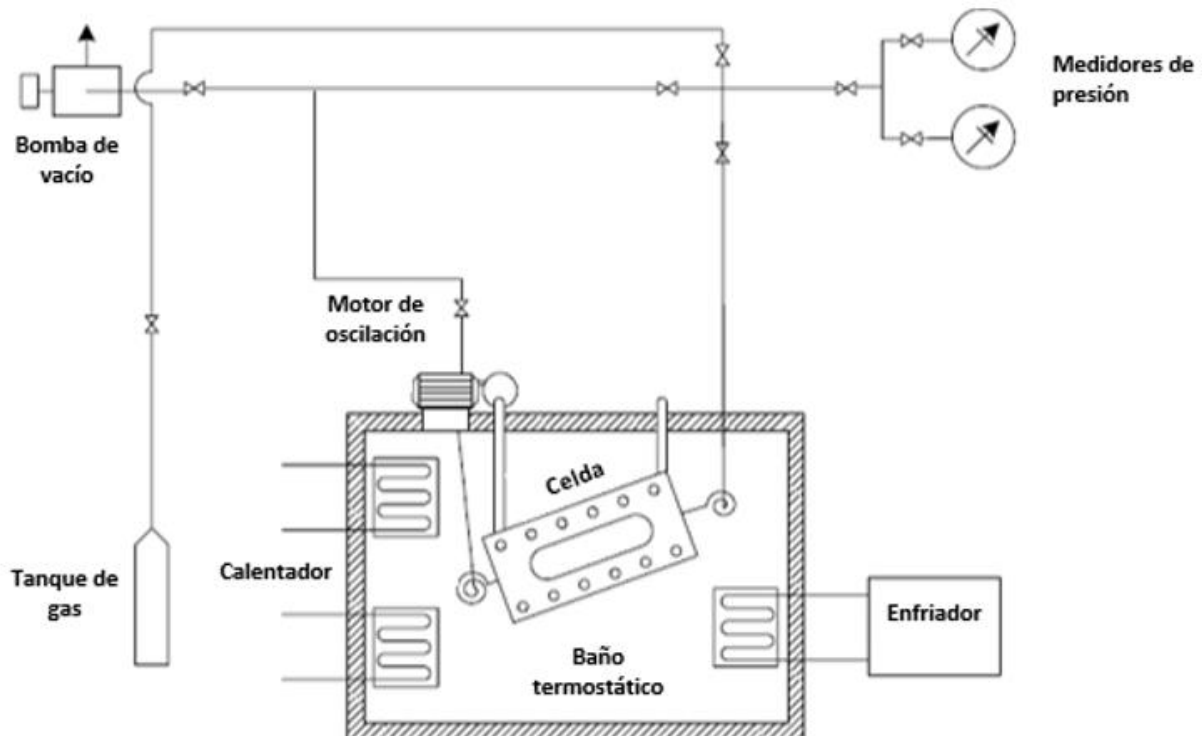


Figura I.14 Equipo experimental desarrollado para el estudio de taponamiento en ductos debido a la formación de hidratos. ^[1]

I.7.1 Funcionamiento de aparatos basados en el método estático

Existen diversas técnicas experimentales dentro de la clasificación del método estático, para la determinación experimental de propiedades termodinámicas en la disociación de hidratos, entre las cuales se tienen:

Técnica isotérmica (Temperatura constante):

Inicialmente el sistema está conformado por la fase líquida a una temperatura establecida, posteriormente el sistema es presurizado por un gas formador de hidratos, hasta observarse físicamente la formación del hidrato o bien observar una caída de presión en un gráfico presión vs temperatura (Gráfica I.5), debido al consumo del gas al formarse el hidrato. Durante la formación del hidrato, la temperatura del sistema incrementa debido a que las moléculas de las fases fluidas (líquido-gas) emiten energía de translación a la fase sólida, por lo que esta energía es disipada hacia los alrededores. [1, 24]

El diagrama de flujo del equipo experimental isotérmico mostrado en la Figura I.15, consiste en una celda de zafiro de volumen variable la cual soporta una presión máxima de 20 MPa, esta celda contiene un sistema interno de agitación magnética para favorecer la formación del hidrato. Se establece una temperatura constante en un intervalo de 276 a 282 K, la celda es presurizada a razón de 100 kPa por cada 2 minutos, hasta observar la formación del hidrato, posteriormente el sistema es despresurizado utilizando una bomba manual hasta observar la disociación del hidrato. [24]

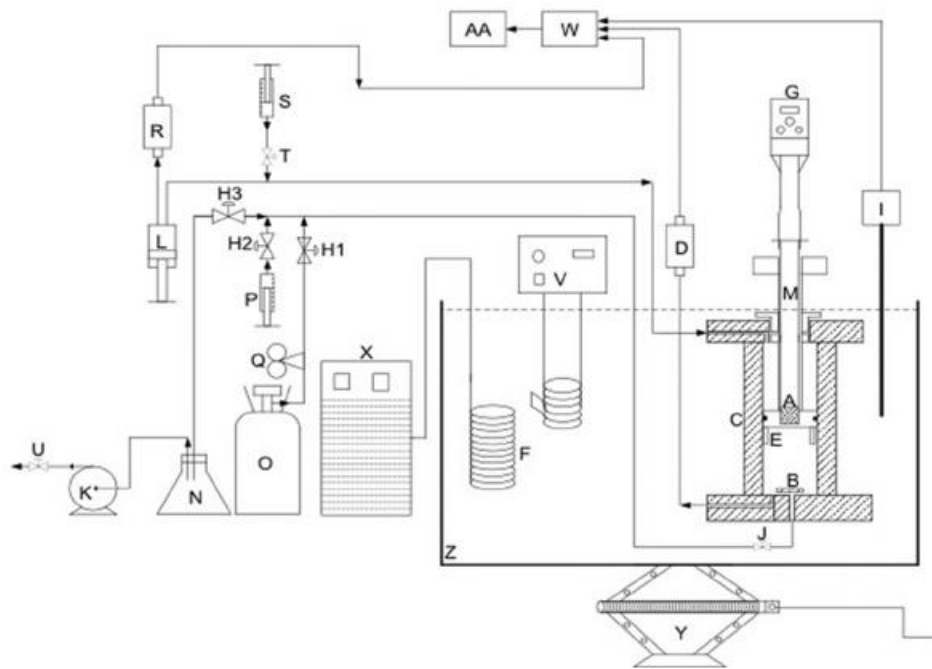


Figura I.15 Diagrama de flujo del equipo experimental del método isotérmico. [24]

Técnica isobárica (Presión constante):

El sistema se encuentra conectado con una fuente externa, ya sea del gas en estudio o por un líquido, con esto se asegura que el sistema sea alimentado por alguna de las fases externas y se mantenga a una presión constante. 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. [1, 25]

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. El diagrama mostrado en la Figura I.16 utiliza una celda de equilibrio que puede operar a presiones mayores de los 20 MPa, la cual cuenta con un pistón en la parte superior para modificar el volumen de la celda. [25]

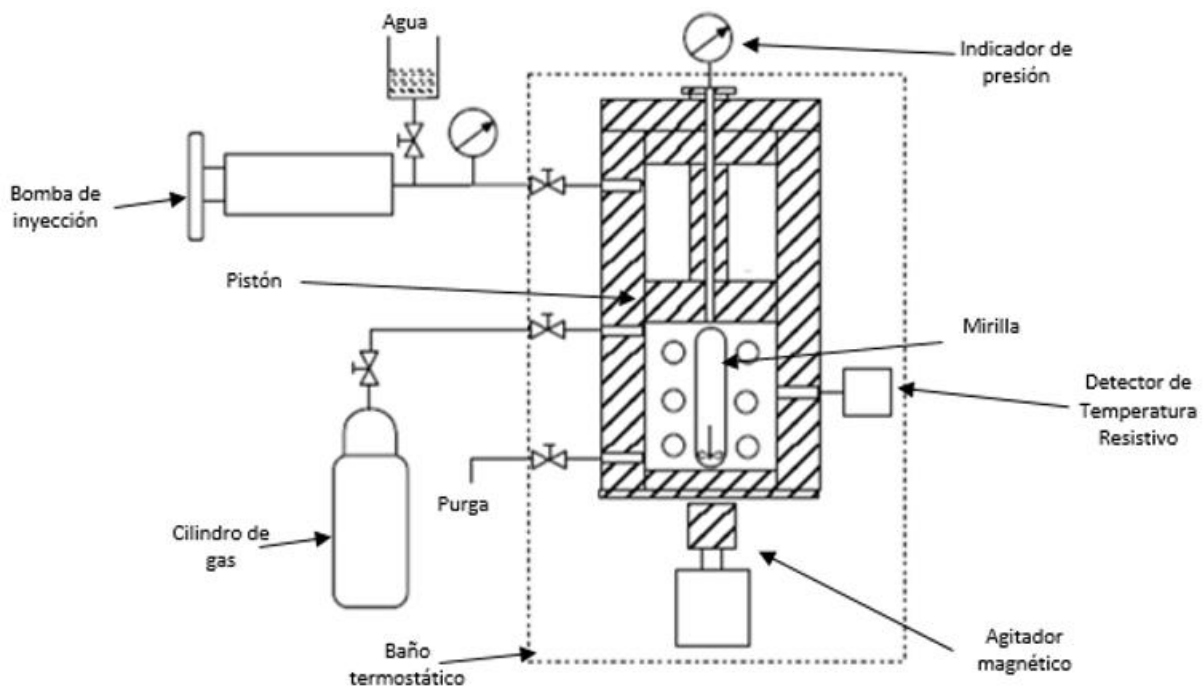


Figura I.16 Diagrama de flujo del equipo experimental del método isobárico. [25]



Técnica isocórica (Volumen constante)

Está basado en el procedimiento desarrollado por Kobayashi mostrado en la Figura I.17, y que posteriormente, Tohidi aporta algunas mejoras en la eficiencia en el mezclado, el método y velocidad de calentamiento. La formación del hidrato dentro de la celda se ilustra con ayuda de un diagrama presión vs temperatura (Gráfica I.5) del sistema, por lo que estos parámetros son monitoreados en todo momento durante la experimentación. ^[1]

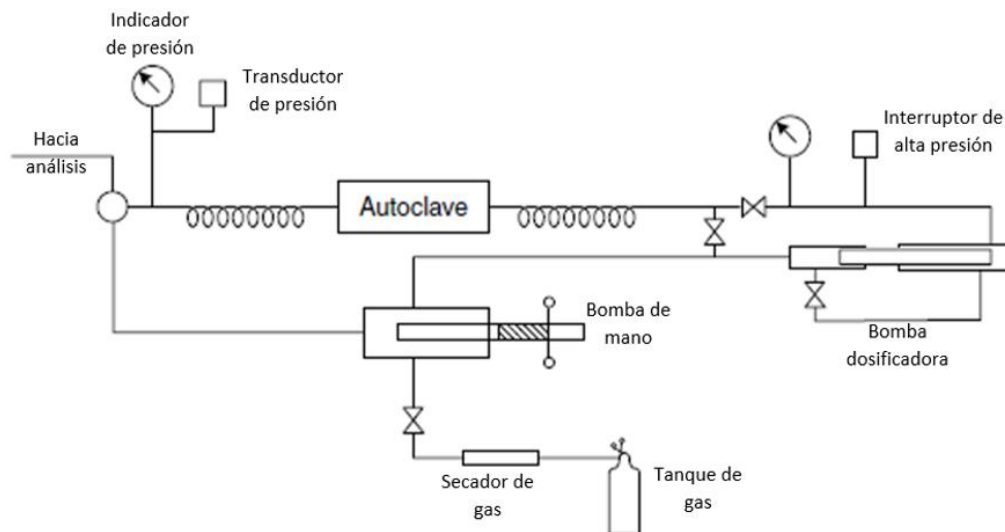


Figura I.17 Diagrama de flujo del equipo experimental del método isocórico. ^[1]

La estabilidad en el sistema se identifica a través del comportamiento de las propiedades de presión y temperatura del sistema. Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, se procede a bajar su temperatura a partir de la región líquido-gas mediante un baño termostático. Un enfriamiento isocórico de las fases involucradas (L-V) causa una ligera disminución de la presión en el sistema. ^[1]

La formación del hidrato tiene lugar en el límite de la metaestabilidad de las fases, es decir, el sistema conformado por las fases líquida y 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; este sistema pasa de una región a otra para tratar de alcanzar una estabilidad. 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 (líquido-Hidrato-Gas) a las condiciones determinadas de presión y temperatura. ^[1, 26]

Una vez que el sistema haya alcanzado el equilibrio y cuenta con las fases (Sólido-Líquido-Gas), se procede a subir su temperatura en pequeños incrementos utilizando el baño





termostático para disociar el hidrato. Y de manera similar, la disociación del último cristal perteneciente a la fase del hidrato, se identifica utilizando una gráfica presión vs temperatura del sistema, del cual se toma la intersección de la línea inicial de enfriamiento y la línea de calentamiento. Este método se utiliza comúnmente en formaciones de hidratos a presiones elevadas, ya que de acuerdo al tipo de celda de equilibrio (celda con mirilla), se puede realizar una observación visual de la formación del hidrato, determinando las condiciones de disociación. ^[1, 26]

I.8 Estado del arte

Como se ha presentado anteriormente, de acuerdo a los componentes que conforman la formación del hidrato (agua y gas), la formación de hidratos puede considerarse como una alternativa para la separación de las fases petróleo-agua, las cuales se encuentran comúnmente en la industria petrolera. ^[1]

Generalmente el petróleo tiene una composición basada en materia orgánica; es decir, un 80% comprende cadenas de hidrocarburos, mientras que componentes como: nitrógeno, oxígeno, azufre y metales inorgánicos, conforman el otro 20%. Estos hidrocarburos suelen presentarse de una forma simple como alcanos (CH_4 , C_2H_6 , etc.) o de formas más complejas como cicloalcanos, aromáticos, asfáltenos, entre otros. ^[27]

En el proceso de formación de hidratos, la presencia de hidrocarburos gaseosos modifica la naturaleza del proceso, afectando sus propiedades termodinámicas (P y T) de formación. Es por ello que se tiene la necesidad de comprender el proceso y el impacto que tiene la presencia de compuestos que conforman al petróleo.

Actualmente, se cuenta con un amplio estudio en sistemas conformados por H_2O + hidrocarburos ligeros (metano, etano y propano), pero se cuenta con información escasa de sistemas conformados por tres fases (H_2O +Hidrocarburo+Gas); especialmente hidrocarburos líquidos. En la Tabla I.4 se mencionan algunos trabajos de investigación relacionados al tema, los cuales sirven de soporte para el tema desarrollado en este trabajo:





Tabla I.4 Estado del arte.

Año	Autor	Título	Condiciones
2005	A. H. Mohammadi, R. Anderson & B Tohidi	CO clathrates hydrates: Equilibrium data and thermodynamic modeling	Se determinó las condiciones de disociación de hidratos de CO, CO-CO ₂ y CO-C ₃ H ₈ , empleando una técnica isocórica en un intervalo de temperatura de 274.5 a 284.9 K y presiones hasta 40.3 MPa
2013	S. H. Kim, C. Huh, S. G. Kang, J. W. Kang & C. S. Lee	Phase equilibria containing gas hydrates of CO ₂ , SO ₂ and H ₂ O mixtures	Se determinó el equilibrio de fases en la formación de hidratos de las mezclas CO ₂ , SO ₂ y H ₂ O, empleando el método isobárico en un intervalo de presión de 2 a 5 MPa.
2013	A. Joshi, J. S Sangwai, K. Das & N. A. Sami	Experimental investigation on the phase equilibrium of semiclathrate hydrates of CO ₂ in TBAB with small amount of surfactant	Se estudió el efecto de un surfactante en el equilibrio de fases de semi-clatratos de CO ₂ utilizando una técnica isocórica y variado el contenido de TBAB, a presiones inferiores a los 10 MPa.
2011	V. Belandria, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, P. Theveneau, H Legendre & D.Richon	Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for CO ₂ +CH ₄ +H ₂ O systems	Se determinaron las condiciones de disociación del sistema CO ₂ +CH ₄ +H ₂ O utilizando una técnica isocórica en un intervalo de temperatura de 233 a 373 K y hasta una presión de 60 MPa.
2010	A. H. Mohammadi & D Richon	Ice-clathrate hydrate-gas phase equilibria for air, O ₂ , N ₂ , CO ₂ , CH ₄ or C ₂ H ₆ + H ₂ O system	Se reportan datos experimentales de disociación de sistemas aire, O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ y C ₂ H ₆ , +H ₂ O, utilizando una técnica isotérmica, en un intervalo de temperatura de 261 a 273 K



Continuación Tabla I.4

2008	A. H. Mohammadi, W. Azfal & D. Richon	Experimental data and predictions of dissociation condition for C_2H_6 and C_3H_8 simple hydrates in presence of distilled H_2O and CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and CO_2 simple hydrates in presence of C_2H_6O aqueous solution	Reportan datos experimentales para la disociación de hidratos de los sistemas $C_2H_6+H_2O$, $C_3H_8+H_2O$, adicionando C_2H_6O a presiones inferiores a los 10 MPa, usando una técnica isocórica.
2010	A. H. Mohammadi & D. Richon	Clathrates hydrates of iC_5+CO_2 and iC_5+CH_4 : Experimental measurements of dissociation condition	Reportan las condiciones de disociación para los sistemas $iC_5H_{12}+CO_2+H_2O$; $iC_5H_{12}+CH_4+H_2O$ en un intervalo de temperatura de 273.5 a 282.4 K y 275.5 a 285.7 K, respectivamente, utilizando una técnica isocórica.
2008	M. Nakajima, R. Ohmura & Y. H. Mori	Clathrate hydrate formation from cyclopentane in water emulsion	Se estudió la formación de hidratos para emulsiones del ciclopentano en agua, adicionando pequeñas cantidades de surfactante. Evaluando el calor de formación utilizando un escaneo diferencial de calorimetría.
2009	A. H. Mohammadi & D. Richon	Phase equilibria of clathrate hydrates of cyclopentane+ H_2S and cyclopentane+ CH_4	Se reportan datos experimentales de los puntos de disociación de hidratos para los sistemas $H_2S+C_5H_{10}+H_2O$; $CH_4+C_5H_{10}+H_2O$, en un intervalo de temperatura de 295.4 a 310.0 K y 284.8 a 299.3 K, respectivamente, empleando una técnica isocórica.





Continuación Tabla I.4

2009	J. S. Zhang & J. W. Lee	Equilibrium of $H_2+C_5H_{10}$ and $CO_2+C_5H_{10}$ binary hydrates	Se estudia la temperatura de disociación de los sistemas $C_5H_{10}+H_2$; $C_5H_{10}+CO_2$ en un intervalo de presión de 2.7 a 11.1 MPa y 0.89 a 3.51 MPa, respectivamente, utilizando un método de calorimetría.
2006	J. D. Lee, M. Song, R. Susilo & P. Englezos	Dynamics of $CH_4-C_3H_8$ clathrate hydrate crystal growth form liquid water with or without the presence of nC_7H_{16}	Se presenta un estudio detallado del crecimiento de los cristales en la interfase de la mezcla $CH_4+C_3H_8+H_2O$; $CH_4+C_3H_8+C_7H_{16}+H_2O$, así como determinar las condiciones de equilibrio del hidrato.

De acuerdo a los trabajos presentados en la Tabla I.4^[26-37], la técnica seleccionada para la determinación experimental de puntos de disociación de hidratos será la técnica isocórica, por ser ampliamente estudiada y a diferencia de otras técnicas, alcanza el equilibrio de fases en un tiempo menor, controlando únicamente la variable temperatura y no requiere equipos tan complejos como celdas de volumen multivariable, siendo la técnica más sencilla para la determinación de las condiciones de disociación de hidratos.



CAPÍTULO II

EQUIPO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE DISOCIACIÓN DE HIDRATOS

En el Capítulo I se abordaron los conocimientos fundamentales para entender el tema acerca de los hidratos de gas, sus componentes, su proceso de formación, las condiciones de formación, la adición de promotores termodinámicos con el objeto de favorecer las condiciones de formación, sus aplicaciones en la industria, así como los métodos experimentales que han sido utilizados para estudiar algunas de sus propiedades termodinámicas.

En este capítulo se detalla la metodología experimental utilizada, así como el equipo experimental propuesto, para el desarrollo de este trabajo se utilizó un método estático-sintético, ya que una vez que todos los experimentos fueron aislados, conociéndose únicamente la composición inicial de cada uno de ellos. El equipo experimental cuenta con una celda de equilibrio de carga ciega de acero inoxidable con un volumen fijo de aproximadamente 19 ml, por lo que la determinación de la formación y disociación de hidratos se realiza de forma indirecta, apoyándose de un gráfico presión vs temperatura como el que se muestra en la Gráfica I.5. Esta celda ha sido diseñada para soportar una presión de 50 MPa. Con el equipo experimental utilizado, se determinaron puntos de disociación de hidratos a presiones de hasta 30 MPa y temperaturas cercanas al punto de congelación de agua (273.15 K).

II.1 Metodología experimental

Previo a la experimentación es necesario consultar la literatura para tener un entorno actual sobre las investigaciones realizadas sobre el tema de hidratos, esta información ha sido consultada y presentada en el estado del arte (Tabla I.4) en forma resumida, enfocándose en los métodos, técnicas y sistemas utilizados, así como las condiciones a las cuales fueron realizadas.

Una vez establecidos el método y técnica experimental utilizados, así como las condiciones de cada sistema estudiado, fue necesario calibrar los instrumentos de medición a las condiciones que fueron utilizados, esto con el objetivo de minimizar la incertidumbre experimental. Ya calibrados los instrumentos de medición, se realizó la validación del procedimiento experimental empleado, para ello fue necesario determinar,





experimentalmente, las condiciones de disociación de hidratos de las mezclas $H_2O + CO_2$ para baja presión (1.5 a 3.5 MPa) y $H_2O + N_2$ para alta presión (15 a 35 MPa). Los datos experimentales obtenidos para estos sistemas, fueron comparados con datos reportados en la literatura.

Finalmente, ya validado el procedimiento experimental, se determinaron las condiciones de disociación de hidratos para los sistemas de interés $H_2O + C_6H_{14} + CO_2$. Estos puntos fueron reportados, con el objeto de presentar un diagrama de fases para los sistemas y determinar el efecto que tiene el hidrocarburo líquido (C_6H_{14}), durante el proceso de formación de hidratos. Ya que los datos experimentales deben proporcionarse con una indicación cuantitativa de la calidad de estos, fue necesario reportarlos con un intervalo de confianza (incertidumbre).^[38]

II.2 Calibración de instrumentos de medición

El objetivo de este trabajo es presentar las condiciones del equilibrio de fases en la disociación de hidratos, por lo que la calibración de los instrumentos utilizados reduce la incertidumbre de los datos obtenidos. La calibración de los instrumentos de medición es necesaria ya que existen diversos factores como el clima o el desgaste mecánico que deterioran sus funciones, reduciendo la confianza de las mediciones. La calibración de estos instrumentos, ofrece una mayor confianza en las mediciones realizadas.

Tras una calibración, dependiendo de los resultados obtenidos, existe un ajuste para los datos proporcionados por los instrumentos, este ajuste es representado por una curva de calibración la cual proporciona precisión a los datos obtenidos con los instrumentos, de acuerdo a la magnitud en medición.

II.2.1 Calibración de transductores de presión

Como primer instrumento de medición a calibrar fue un transductor de presión, ya que este dispositivo es esencial para la calibración del termómetro de platino. Para ello se utilizó una balanza de pesos muertos DH Instruments Modelo 5304 Pressure Standards (Figura II.1).

La balanza de pesos muertos, tiene como función presurizar el sistema mostrado en la Figura II.2, utilizando sebacate como fluido de presurización, la adición de masas a la balanza, ejerce una mayor presión al sistema. La calibración se realizó hasta una presión de 36.0 MPa (27 kg en la balanza) y a una temperatura de 293.15 K.



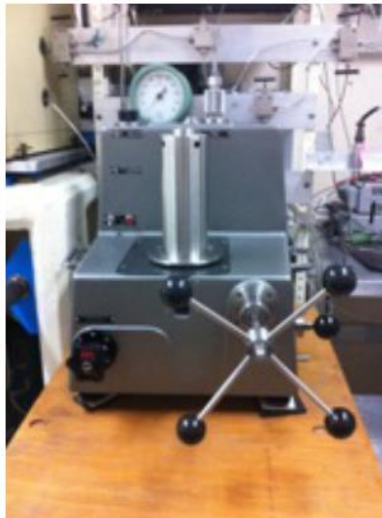


Figura II.1 Balanza de pesos muertos.

Para la calibración del transductor de presión es necesario montar un sistema experimental como el que se muestra en la Figura II.2.

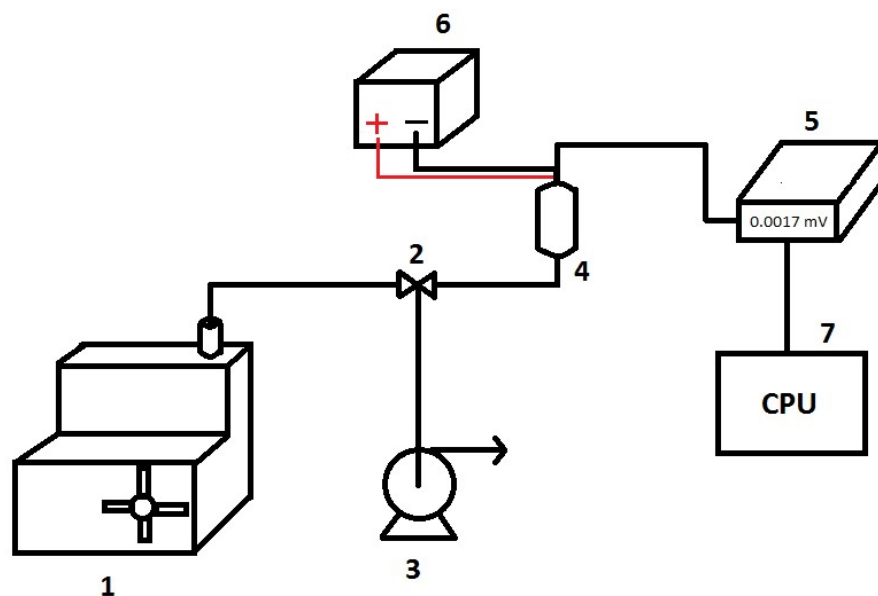


Figura II.2 Diagrama de flujo equipo del experimental para la calibración de transductores de presión.

Donde:

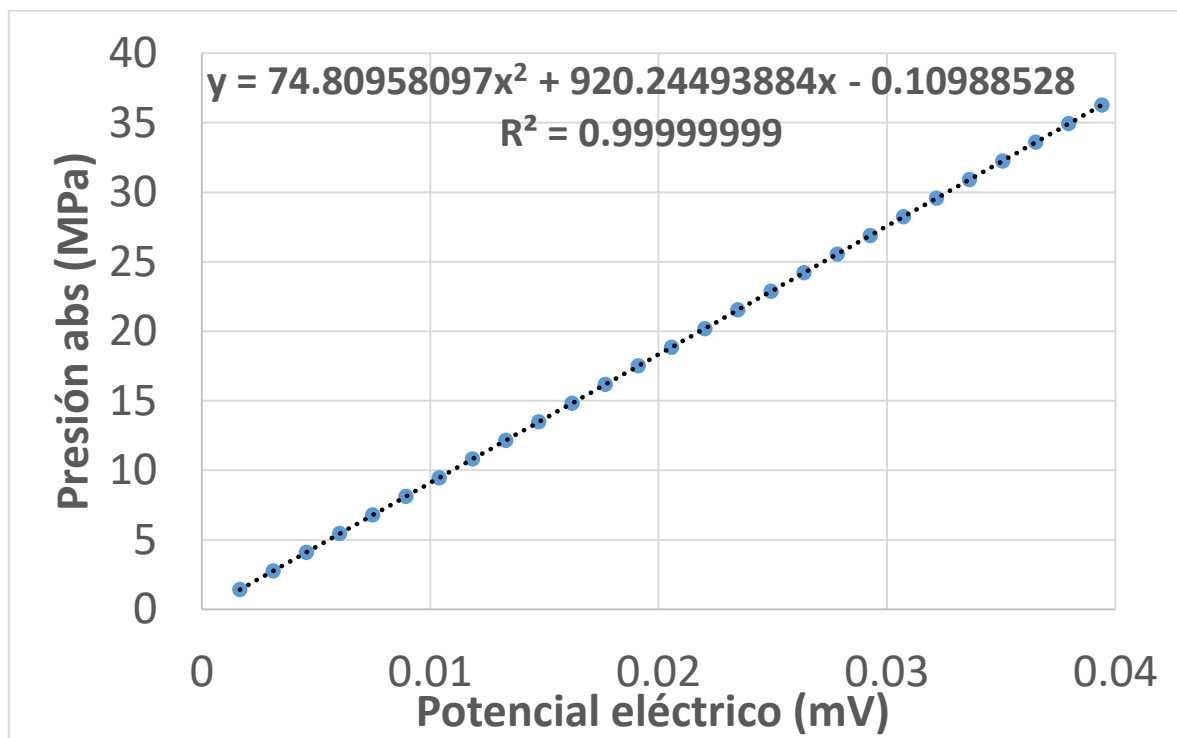
- 1) Balanza de pesos muertos marca DH Instruments Modelo 5304 Pressure Standards
- 2) Válvula de 3 vías Marca HiP
- 3) Bomba de vacío marca Leroy Somer modelo P-100



- 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 (ordenador)

Para comenzar con la calibración del transductor de presión se necesitó extraer el aire del sistema (mostrado en la Figura II.2), para ello se utilizó una bomba de vacío (3). Para permitir la salida del aire del sistema, se abre la válvula de 3 vías (2), una vez que el aire es removido, se procede a presurizar el sistema utilizando la balanza de pesos muertos (1). El sistema se presuriza adicionando una masa de valor conocido a la balanza de pesos muertos, la presión ejercida por la masa es transmitida por todo el sistema hasta el transductor de presión (4), el cuál se encuentra conectado a un multímetro digital (5) y a una fuente de poder (6). El multímetro digital recibe la señal del transductor de presión (4), convirtiendo la señal recibida en milivolts. Finalmente, la señal convertida en milivolts es enviada a una unidad de adquisición de datos (7) para su análisis.

Cada masa adicionada a la balanza de pesos muertos, ejerce una presión mayor al sistema y estas presiones absolutas son relacionadas con el voltaje registrado por el multímetro digital como se muestra en la Gráfica II.1.



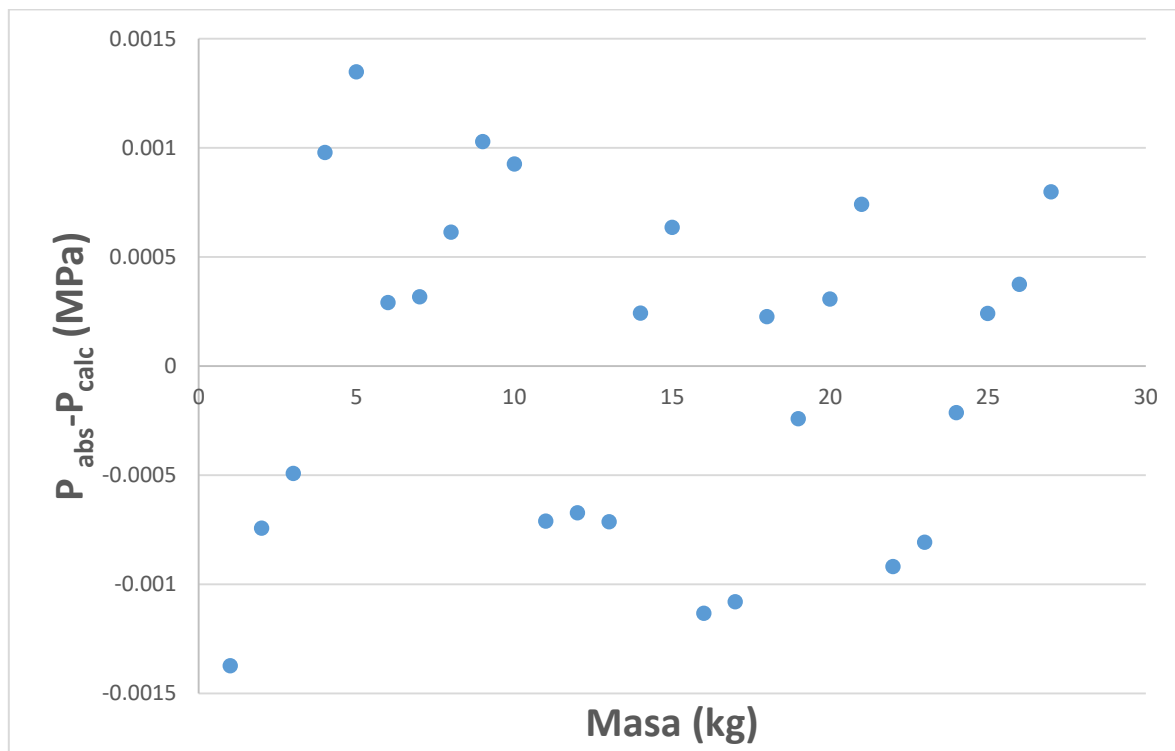
Gráfica II.1 Curva de calibración para el transductor de presión.



Los datos experimentales son registrados y almacenados utilizando un ordenador para su posterior tratamiento, el cual consiste en eliminar aquellos datos que representan una mayor dispersión en las mediciones de cada una de las masas. 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 más precisos, favoreciendo la calibración del instrumento.

Al realizar un tratamiento de los datos y graficando la presión absoluta, en función del potencial eléctrico se obtiene un ajuste de segundo orden (Gráfica II.1), el cual representará una curva de calibración para el transductor de presión, por lo que los valores registrados por el transductor de presión son recalculados, obteniendo valores más confiables.

La Gráfica II.2 representa la diferencia entre la presión absoluta y la presión calculada vs masa adicionada a la balanza de pesos muertos, obteniéndose una diferencia máxima de 0.0015 MPa.

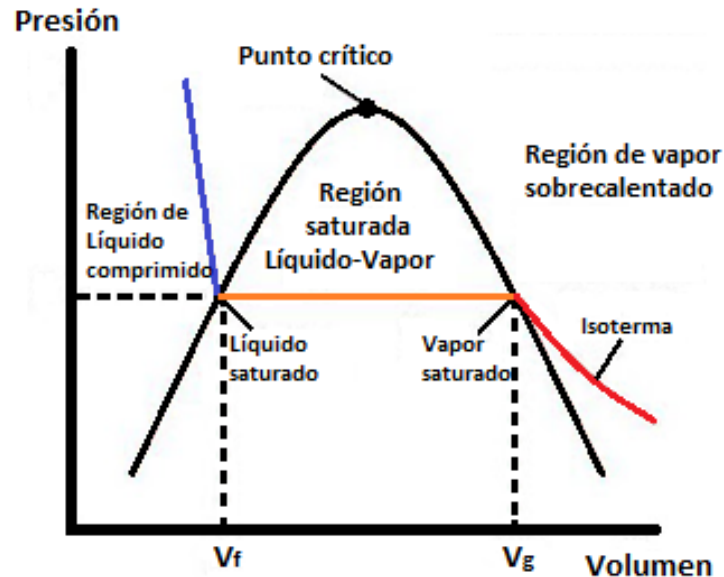


Gráfica II.2 Diferencia entre presión absoluta y presión calculada.



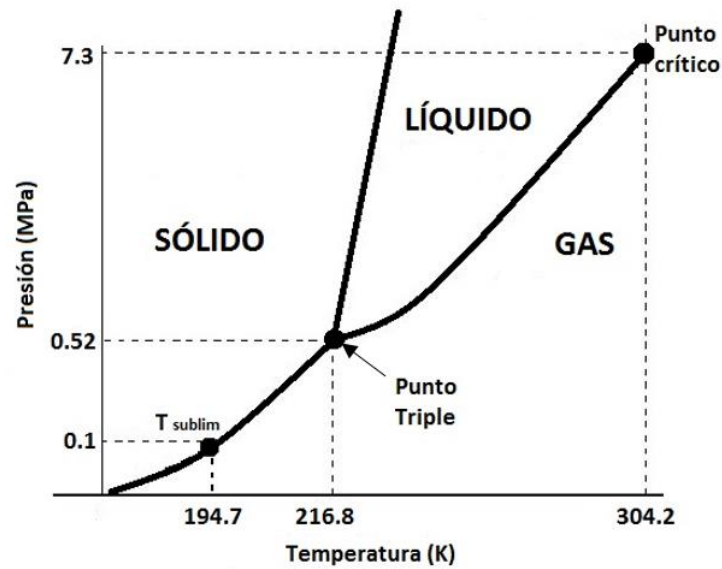
II.2.2 Calibración de termómetro de platino

Para la calibración del termómetro de platino se utilizó una metodología que consiste en determinar, experimentalmente, la temperatura de saturación del CO_2 a diferentes presiones establecidas. Este fluido se encuentra ampliamente estudiado, por lo tanto, los resultados experimentales obtenidos tras la calibración, son comparados con los datos reportados en la literatura. Los datos de referencia fueron tomados de la base de datos del NIST (National Institute Standards and Technology).



Gráfica II.3 Diagrama presión vs volumen para un fluido condensable.

La Gráfica II.3, demuestra el comportamiento de un fluido condensable durante una transición de la fase líquida a la fase vapor y viceversa. Para el caso de la calibración del termómetro de platino, el cambio de la fase gaseosa a la fase líquida del CO_2 , se realizó presurizando lentamente el gas hasta condensarlo y una vez condensado, nuevamente es vaporizado al despresurizar el fluido.



Gráfica II.4 Diagrama de fases del dióxido de carbono.

La temperatura de la formación de hidratos se encuentra alrededor del punto de congelación del agua (273.15 K), por lo que el termómetro de platino se calibró en un intervalo de temperatura de 258.15 a 293.15 K, este intervalo de temperatura concuerda con el diagrama de fases para el CO₂, en la transición de la fase gaseosa a la fase líquida, mostrado en la Gráfica II.4.

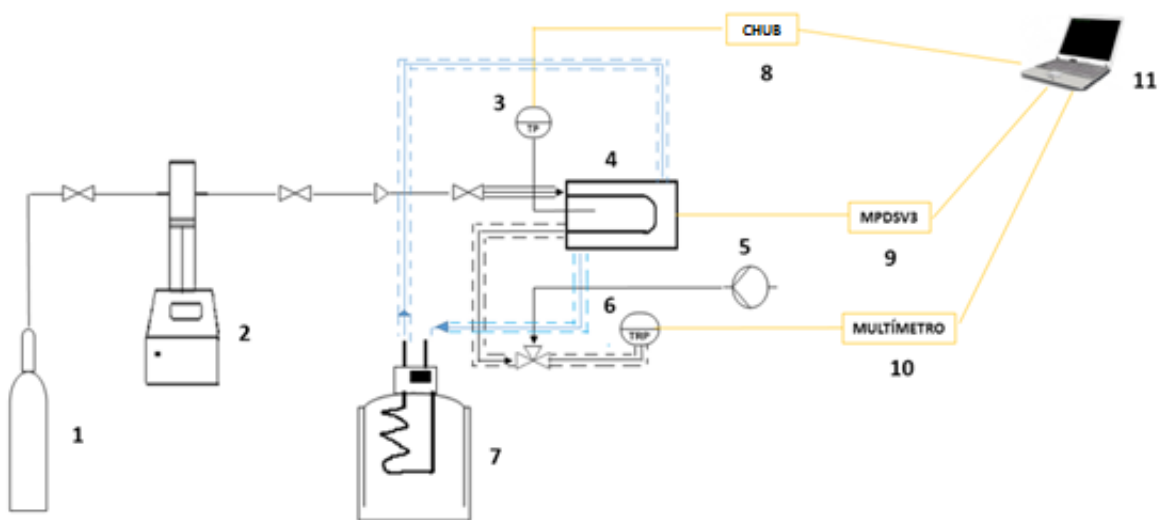


Figura II.3 Diagrama de flujo del equipo experimental para la calibración del termómetro de platino.

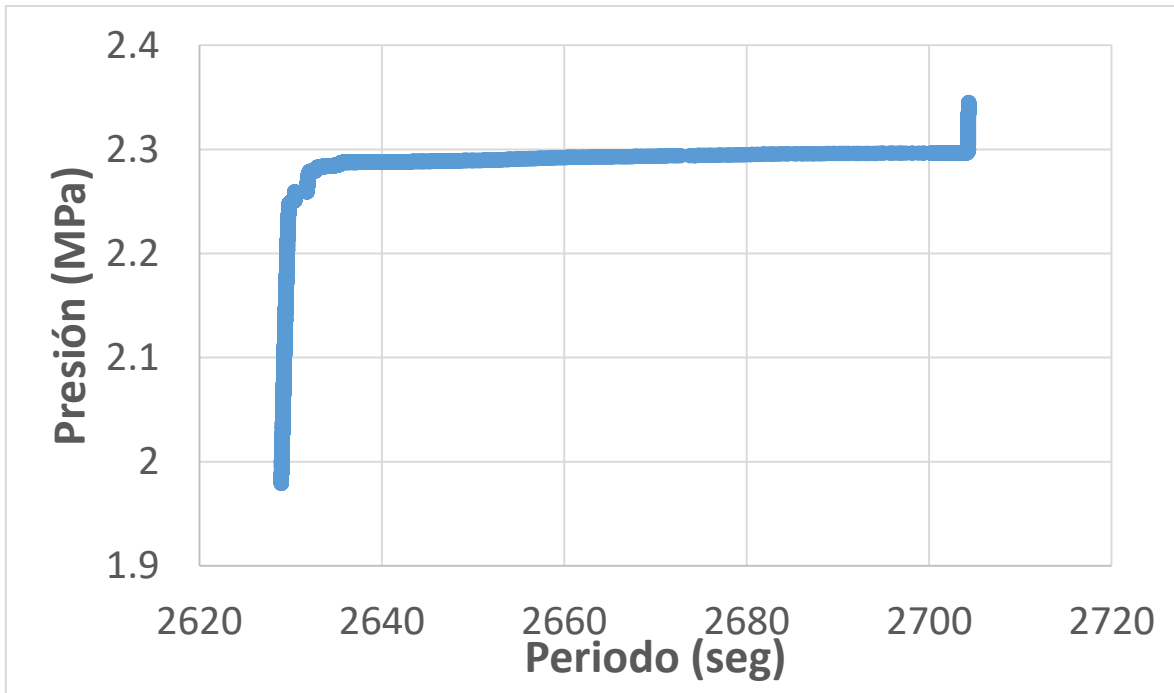


El equipo experimental utilizado para la calibración del termómetro de platino, mediante la determinación de presiones de saturación del CO₂, se muestra en la Figura II.3 y se conforma por:

- 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 P-100
- 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 (ordenador)

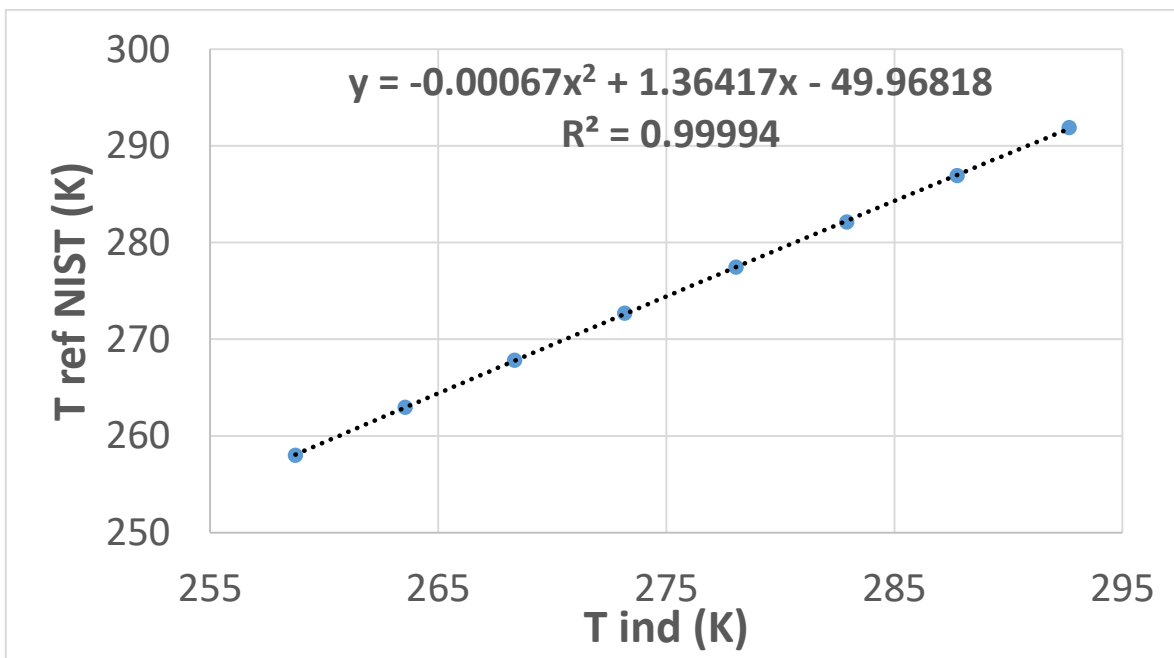
Para calibrar el termómetro de platino, se necesitó buscar en la base de datos del NIST, las condiciones de presión de saturación (presión de referencia) en el intervalo de temperaturas establecido (258.15 a 293.15 K). Una vez que se conocen estas presiones, el sistema es purgado utilizando la bomba de vacío, removiendo el aire contenido en el sistema. Posteriormente, el sistema se acondiciona a la temperatura a calibrar utilizando el recirculador termostático, permitiendo que el sistema alcance el equilibrio termodinámico. A continuación, el sistema es presurizado utilizando CO₂, mediante una bomba tipo jeringa a una presión inferior a la de referencia, por lo que el sistema debe estabilizarse nuevamente. Una vez que el sistema alcanzó el equilibrio, es presurizado lentamente, hasta alcanzar la presión de referencia y sobrepasar dicha presión. Durante este proceso se aprecia la condensación del CO₂ de forma indirecta, apoyándose con una gráfica de presión vs período (mostrada en la Gráfica II.5), la cual es generada a partir de una unidad de adquisición de datos. Haciendo una analogía entre las Gráficas II.3 y II.5, la saturación del CO₂ se representa por la línea horizontal que se muestra en la Gráfica II.5. Ya que la presión del sistema permanece constante durante la transición de fase, esta corresponde a la presión experimental de saturación del CO₂, por lo que corresponde buscar la temperatura de saturación de referencia a esta presión de saturación experimental.





Gráfica II.5 Diagrama presión vs periodo del dióxido de carbono.

Las temperaturas de saturación reportadas en la literatura, corresponden a las presiones de saturación experimentales y son comparadas con respecto a las temperaturas registradas por el instrumento de medición. Los datos teóricos y experimentales de temperatura deberían ser los mismos, por lo que se obtuvo una curva de calibración de segundo orden, como se muestra en la Gráfica II.6

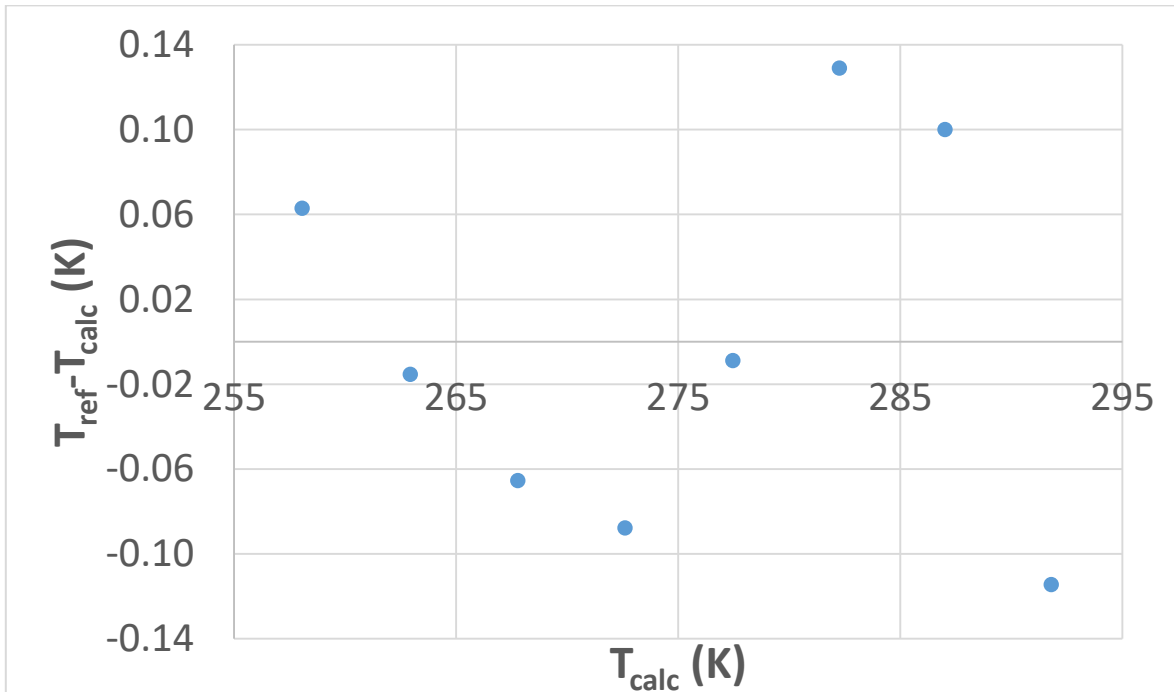


Gráfica II.6 Curva de calibración para el termómetro de platino.





La Gráfica II.7 representa la diferencia entre la temperatura de referencia, tomada a partir de las presiones de saturación experimentales y la temperatura calculada vs la temperatura calculada, obteniéndose una diferencia máxima de 0.14 K.



Gráfica II.7 Residual entre la temperatura de referencia (NIST) y temperatura experimental.

II.2.3 Calibración de 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 II.4. Este equipo fue calibrado cada vez que se determinó la composición de una mezcla. Para reducir el error en las mediciones de este equipo, la balanza se ubica sobre una mesa de mármol con el fin de evitar vibraciones sobre el equipo que pudieran alterar las mediciones. Debe encontrarse nivelada correctamente, utilizando niveladores de rosca ubicados en cada soporte de esta balanza, el indicador para un nivel adecuado se sitúa en la parte posterior del equipo.

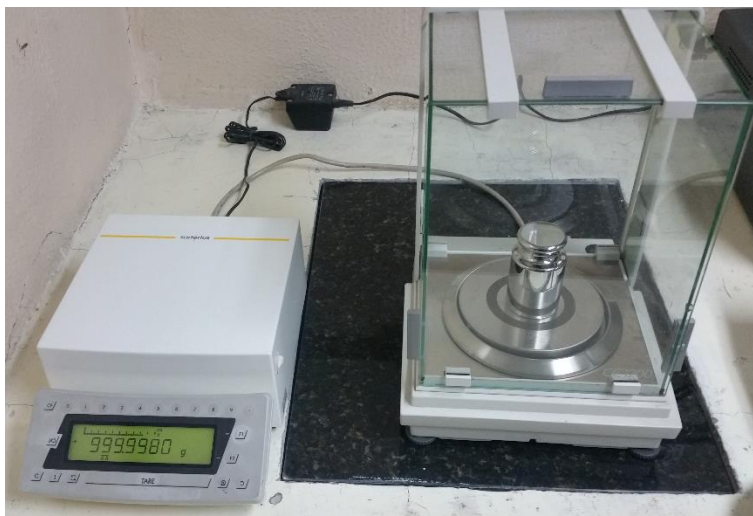


Figura II.4 Balanza comparadora Sartorius.

Su calibración se realizó utilizando una función de la balanza comparadora, que consiste en ajustar la medición que registra el equipo con respecto al peso de un patrón primario de 1 kg, el cual se presenta en la Figura II.5.



Figura II.5 Patrón primario de 1 kg.

II.3 Principio de operación

Para determinar experimentalmente el equilibrio de fases en la disociación de hidratos, se ha seleccionado una técnica isocórica. Ya que se utilizó un método sintético, el equipo experimental no cuenta con aparatos adicionales que nos ayuden a determinar la composición de la mezcla en el equilibrio de fases, durante la formación y disociación de hidratos, por lo que se conoce únicamente la composición inicial para cada mezcla. Adicionalmente, siendo un método estático, el equipo utilizado necesita de una fuente



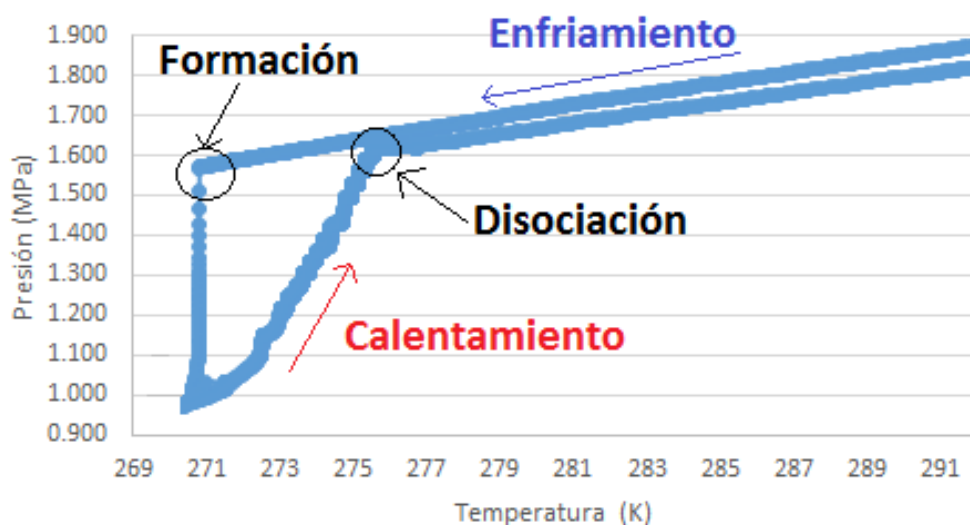
externa de agitación, esto con el fin de disminuir el tiempo para alcanzar el equilibrio de fases en el sistema.

La presión del sistema se determinó utilizando un transductor de presión. Utilizando una bomba tipo jeringa, el sistema es presurizado únicamente al inicio de cada experimento. La celda de equilibrio cuenta con empaques (*o-rings*) en su interior, para que de esta manera se asegure que el sistema no presente fugas, debido a la presión que ejerce el gas en el interior de la celda al ser presurizada.

La temperatura de la celda de equilibrio es controlada por medio de un baño termostático. Utilizando una mezcla agua-etanol fue posible disminuir la temperatura del sistema por debajo del punto de fusión del agua. La temperatura del sistema se determinó utilizando un termómetro de resistencia de platino.

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 celda de equilibrio es de acero inoxidable sin ventanas, por lo que la formación y disociación del hidrato es determinada indirectamente utilizando una gráfica presión vs temperatura como la que se muestra en la Gráfica II.8. 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 su adquisición de datos. La función del *software* es registrar, almacenar y representar gráficamente los datos experimentales en tiempo real. La formación del hidrato se identifica en la Gráfica II.8, al apreciarse una caída de presión repentina durante el proceso de enfriamiento.



Gráfica II.8 Diagrama experimental presión vs temperatura.



II.4 Equipo experimental

El diagrama del equipo experimental utilizado para determinar el equilibrio de fases se muestra en la Figura II.6.

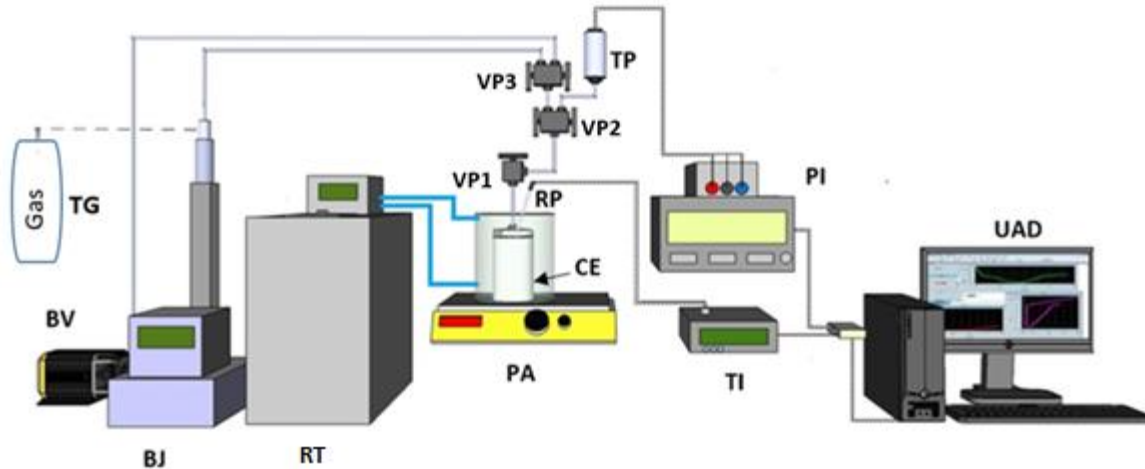


Figura II.6 Diagrama de flujo del equipo experimental utilizado en la determinación de puntos de disociación de hidratos de gas

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 P-100

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 Válvula de 3 vías



TG Tanque de almacenamiento de CO₂

El equipo experimental mostrado en la Figura II.6 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, permitiendo homogenizar la mezcla; la celda se encuentra inmersa en un vaso de aluminio, el cual contiene una solución agua-etanol, que sirve para refrigerar 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, recibe una señal emitida por el termómetro y la transforma en una medición legible; a continuación el indicador de temperatura se encuentra conectado 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 consta de la válvula de 2 vías y la celda de equilibrio, la segunda sección se conforma por el transductor de presión (**TP**), con el cual se determina la presión del sistema; un indicador de presión (**PI**) que recibe la señal emitida por el transductor y lo transforma en un valor cuantificable, al igual que el indicador de temperatura, envía la señal a la unidad de adquisición de datos para ser almacenada y la tercera sección se utiliza para carga y descarga del sistema; para su carga se utiliza una bomba de vacío (**BV**), la cual extrae el aire contenido en todo el equipo experimental; una vez que el sistema fue purgado, se utiliza un bomba tipo jeringa (**BJ**) para presurizar el sistema a una presión determinada; para ello necesitará de un gas de compresión el cual fue tomado de un tanque del CO₂ (**TG**).

II.4.1 Procedimiento experimental

Al tratarse de un método estático–sintético, es imprescindible contar con un algoritmo eficiente a la hora de determinar la composición inicial de cada experimento. Para la determinación de la composición inicial de las mezclas se utilizó la metodología de pesadas sucesivas, la cual es descrita en el Anexo A de este trabajo.





El procedimiento experimental para la determinación de puntos de disociación de hidratos es el siguiente:

1.- Limpieza del equipo experimental. Es necesario realizar una limpieza a la celda de equilibrio (**CE**), un agitador, empaques (*o-rings*), tuberías y válvulas; utilizando etanol. Posterior a la limpieza, se utilizó nitrógeno para secar las piezas, evitando que tengan trazas de agua que pueda afectar la composición del experimento.

2.- Una vez limpios todos los accesorios y realizando la carga de la celda (**CE**) utilizando la metodología de pesadas sucesivas, se acopla el equipo experimental como el que se presenta en la Figura II.6. Es necesario realizar una purga en el sistema, para ello se utilizó la bomba de vacío (**BV**), abriendo las válvulas **VP2** y **VP3**.

3.- Inicialmente, la temperatura de la celda de equilibrio (**CE**) es controlada a una temperatura de 293.15 K, utilizando un recirculador termostático (**RT**), el cual contiene una solución acuosa (Agua-Etanol), que permite reducir la temperatura del sistema hasta 263.15 K. Esta temperatura es determinada utilizando un termómetro de platino (**TP**), el cual está conectado a un indicador de temperatura (**TI**), y este a su vez se encuentra conectado a una unidad de adquisición de datos (**UAD**) para registrar la variable termodinámica del sistema.

4.- Utilizando una bomba tipo jeringa (**BJ**) el sistema es presurizado con CO_2 , el cual proviene del tanque (**TG**) manteniendo abiertas las válvulas **VP2** y **VP3**. La presión del sistema es monitoreada empleando un transductor de presión (**TP**), el cual está conectado a un indicador de presión (**PI**) y este envía la señal de presión a la unidad de adquisición de datos.

5.- Una vez que se presuriza el sistema, se abre la válvula **VP1** para hacer pasar CO_2 a la celda de equilibrio (**CE**). La presurización de la celda debe ser controlada, ya que una inyección abrupta del gas hacia la celda, provoca una dispersión de los componentes de la celda hacia las tuberías del sistema, modificando la composición del experimento. Para ello es necesario abrir, lentamente, la válvula **VP1**, permitiendo un flujo controlado de CO_2 hacia la celda de equilibrio.

6.- Al presurizar el sistema en conjunto con la celda de equilibrio y con el fin de homogenizar la mezcla que se encuentra presente en el interior de la celda, la mezcla es agitada utilizando un agitador magnético, para ello se enciende la parrilla de agitación (**PA**), la cual ejerce una fuerza electromagnética hacia el agitador, ubicado en el interior de la celda. Al agitar la mezcla del sistema, se observa una disminución de la presión de éste, debido a la solubilidad del CO_2 en el agua, por lo que es necesario utilizar la bomba **BJ**, para nuevamente presurizar el sistema a la presión deseada.





7.- Una vez que el sistema se encuentra presurizado, éste es aislado, cerrando la válvula **VP3** y se deja en estabilización por un tiempo de aproximadamente 4 horas, es importante dejar estabilizar el sistema antes de comenzar las mediciones para conocer las condiciones iniciales del experimento, a las cuales el sistema se encuentra estable.

8.- Ya estabilizado el sistema, se inicia el enfriamiento de éste, utilizando el recirculador termostático. El enfriamiento se realiza por tiempos, primero la temperatura del sistema desciende a los 283.15 K, posteriormente a los 273.15 K. Ya que las condiciones del sistema son monitoreadas y registradas en un ordenador (**UAD**), es posible apreciar de forma indirecta el fenómeno de formación, al observarse una caída de presión repentina en la gráfica presión vs temperatura, como se muestra en la Gráfica II.9. Finalmente el enfriamiento se realizó hasta los 265.15 K, esto con el fin de agotar la formación del hidrato.

9.- Al agotarse la formación del hidrato, el sistema deberá mantenerse en estabilidad por al menos 4 horas, para que las condiciones de presión y temperatura permanezcan estables, una vez que la formación del hidrato se haya realizado.

10.- Posteriormente, se inicia el calentamiento del sistema. Para ello se utiliza una rampa de calentamiento, la cual consiste en pequeños incrementos de temperatura de 0.1 K por hora, estos calentamientos se realizan de esta forma para no alterar significativamente las condiciones del sistema, y así observar indirectamente la disociación del hidrato, la cual se aprecia al observarse un cambio en la pendiente de la línea de calentamiento, como se muestra en la Gráfica II.9.

11.- Una vez que el sistema haya alcanzado su temperatura inicial (293.15 K), se procede a desmontar la celda de equilibrio, para ello se cierra la válvula **VP1** y se retira la celda del sistema.

12.- Se abren las válvulas **VP2** y **VP3** para despresurizar el sistema.

13.- La celda de equilibrio se pesa para determinar la masa del gas utilizado para presurizar.

14.- Una vez que se pesó la celda, se procede a su limpieza, para ello se despresuriza la celda abriendo la válvula **VP1**. Los empaques y agitador son retirados para limpiarlos con etanol.

15.- Los datos de las condiciones de presión y temperatura, registrados en el ordenador son analizados para determinar las condiciones de disociación del hidrato. La determinación de las condiciones de disociación de hidratos, utilizando un método indirecto se muestra en el Anexo B.





II.5 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 II.1

Tabla II.1 Sustancias químicas utilizadas para la preparación de mezclas.

Componente	Características	Proveedor
H₂O	Grado HPLC Densidad: 1.000 g/mL	Sigma-Aldrich
C₆H₁₄	99% pureza Densidad: 0.659 g/mL	Sigma-Aldrich
CO₂	Grado Supercrítico	Airgas
N₂	H ₂ O < 5ppm O ₂ < 10 ppm	INFRA

Para la preparación de las mezclas H₂O+C₆H₁₄+CO₂, inicialmente, se adicionó 2.5 ml de H₂O a la celda, utilizando una pipeta graduada de 10 ml. Para tener una mayor precisión en la medición de este volumen de agua, se debe considerar que las sustancias involucradas son claras, por lo que el menisco cóncavo debe encontrarse por encima de la marca de enrase.

La composición de las mezclas se consideró únicamente a la fase líquida, por lo que, para una solución del 95% en peso del agua y 5% en peso del alcano, se realizó el siguiente cálculo:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} * \rho_{\text{H}_2\text{O}} \dots \dots (2)$$

Donde:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ Representa la masa del agua

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ Representa el volumen del agua

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ Es la densidad del agua a 293.15 K

Utilizando la ecuación 2, se calculó la masa del agua de la mezcla:





$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \text{ ml} * \frac{1 \text{ gr}}{1 \text{ ml}} = 2.5 \text{ gr}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Para determinar la cantidad de alcano que se adicionó a la celda, se utilizó la regla de proporción lineal (ecuación 3):

$$\left. \begin{array}{l} 2.5 \text{ gr de H}_2\text{O} \rightarrow 95\% \text{ en peso de solución} \\ x \text{ gr de C}_6\text{H}_{14} \leftarrow 5\% \text{ en peso de solución} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

Por lo que la masa del C_6H_{14} , resultó ser de:

$$x = \frac{5\% * 2.5 \text{ gr de H}_2\text{O}}{95\%} = 0.1316 \text{ gr de C}_6\text{H}_{14}$$

Para ser más precisos en la preparación de la mezcla, el hidrocarburo es agregado utilizando una micropipeta de capacidad de 200 μl , este volumen se calcula en ml, despejando el volumen de la ecuación 2:

$$V_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} = \frac{0.1316 \text{ gr de C}_6\text{H}_{14}}{0.659 \frac{\text{gr de C}_6\text{H}_{14}}{\text{mL}}} = 0.1997 \text{ ml de C}_6\text{H}_{14}$$





CAPÍTULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez seleccionados método, técnica y equipo experimental, se presenta la validación del procedimiento experimental utilizado, la cual se realizó al determinar las condiciones del equilibrio de fases de los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$, comparando los resultados obtenidos con los que han sido reportados en literatura. [32, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]

En este capítulo se reportan los datos experimentales del equilibrio de fases en la disociación de hidratos para los sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$. Para el sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$, se modificó la composición del hidrocarburo en 5, 10 y 30% en peso. Se realizó un estudio modificando el volumen de agua del sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$; manteniendo la misma composición en las mezclas. Finalmente se presenta la determinación de la incertidumbre de los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

III.1 Equilibrio (H-L-V) para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

El equilibrio de fases (H-L-V) ha sido determinado por un equipo experimental basado en el método estático-sintético utilizando una técnica isocórica. Las condiciones de presión y temperatura de disociación de hidratos de CO_2 , han sido comparados con datos reportados en la literatura, mediante un diagrama presión vs temperatura. [32, 39, 40, 41, 42]

Para la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ se utilizó 2.5 ml de agua, la cual fue presurizada con CO_2 en un intervalo de presión de 2.0 MPa a 4.5 MPa. Los datos experimentales obtenidos se encuentran en un intervalo de temperatura desde 276.22 K hasta 282.54 K y un intervalo de presión de 1.74 MPa hasta 4.09 MPa, las condiciones de equilibrio se reportan en la Tabla III.1.

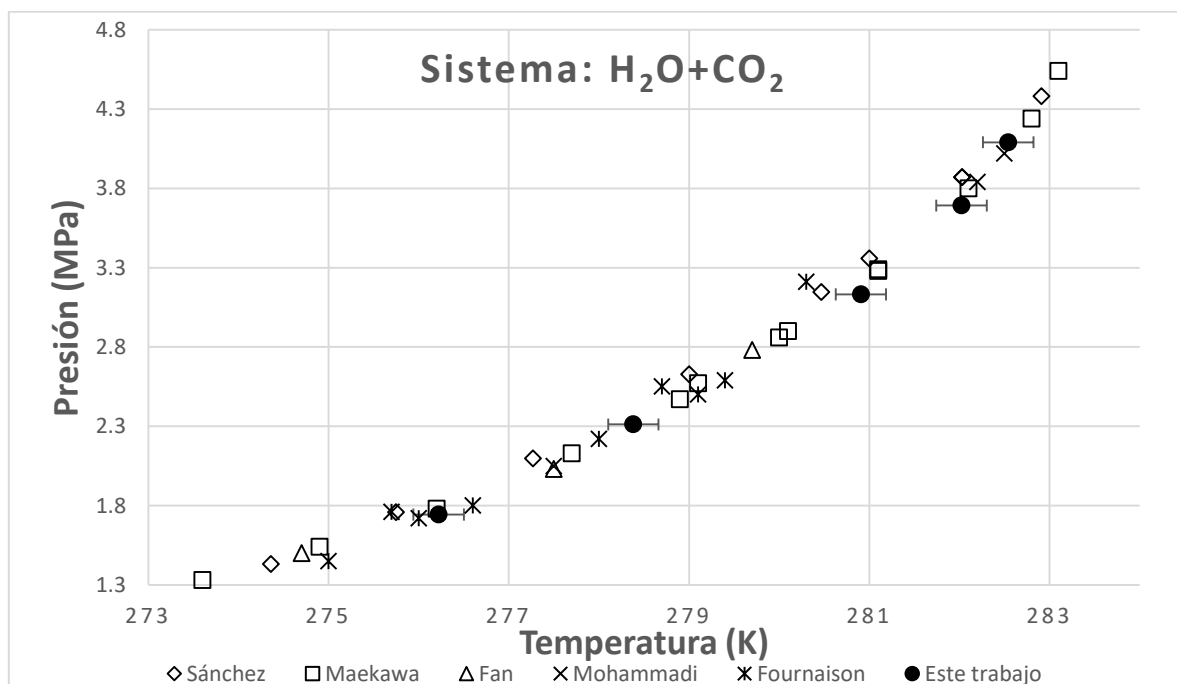




Tabla III.1 Condiciones de disociación para la mezcla H₂O+CO₂.

Temperatura (K)	Presión (MPa)
276.22	1.744
278.38	2.312
282.55	4.159
280.91	3.132
282.02	3.692
282.54	4.091

Los datos experimentales fueron comparados con datos reportados en la literatura, los cuales utilizan diferentes métodos y técnicas experimentales. La Gráfica III.1 muestra el diagrama de fases para la mezcla H₂O+CO₂, en donde se observa que los datos experimentales, medidos en este trabajo, tienen un comportamiento similar en comparación a los datos reportados en la literatura, por lo que el procedimiento experimental utilizado ha sido validado. [32, 39, 40, 41, 42]



Gráfica III.1 Puntos de disociación de hidratos para la mezcla H₂O+CO₂.





III.2 Equilibrio (H-L-V) para el sistema $H_2O + N_2$

Los puntos de disociación para el sistema H_2O+N_2 , fueron obtenidos utilizando la misma cantidad de agua (2.5 ml), la cual fue presurizada con nitrógeno, en un intervalo de presión de 22.0 MPa a 33.0 MPa.

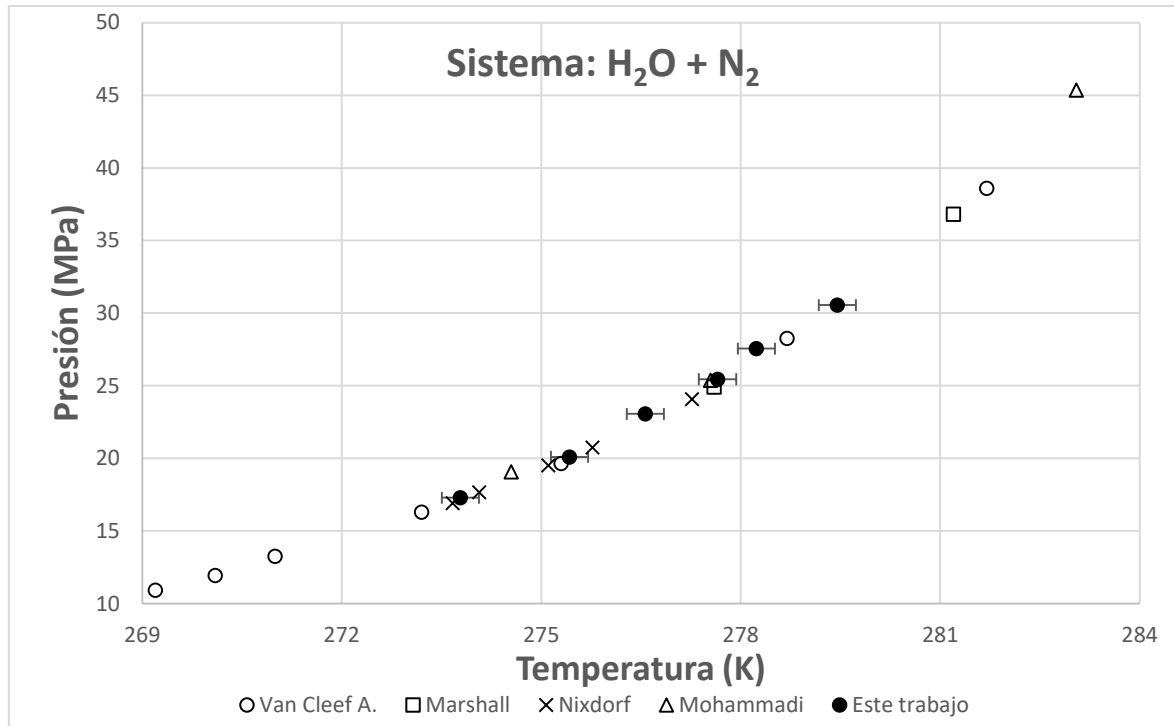
Para este sistema se determinaron las condiciones del equilibrio de fases (H-L-V), en un intervalo de 273.78 K a 279.45 K en temperatura y un intervalo de presión de 17.29 MPa a 20.55 MPa. En la Tabla III.2 se presentan las condiciones de disociación de hidratos para la mezcla H_2O+N_2 .

Tabla III.2 Condiciones de disociación para la mezcla H_2O+N_2 .

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

Los datos presentados en la Tabla III.2, forman el diagrama de fases para la disociación de hidratos de la mezcla H_2O+N_2 mostrado en la Gráfica III.2. La comprobación del procedimiento y equipo experimental utilizados en el desarrollo de este trabajo, se realizó también para altas presiones, esto con el objetivo de demostrar la capacidad del equipo experimental utilizado, trabajando a altas presiones. Los datos experimentales obtenidos, han sido comparados con datos reportados en la literatura.^[43,44,45,46] En la Gráfica III.2, se observa un comportamiento similar, siguiendo la tendencia de los diagramas de fases reportados por estos autores, demostrando que el equipo experimental utilizado, es capaz de operar a presiones superiores a los 30 MPa.





Gráfica III.2 Puntos de disociación de hidratos para la mezcla H₂O+N₂.

Mediante la determinación de los puntos de disociación de las mezclas H₂O+CO₂ y H₂O+N₂, se ha comprobado que el equipo y procedimiento experimental funcionan en un intervalo de presión que va desde 1.7 MPa hasta 30 MPa e intervalos de temperatura que van desde 273.7 K hasta 282.5 K.

La validación del procedimiento experimental, ofrece confiabilidad a los datos experimentales obtenidos en la determinación de las condiciones de disociación de hidratos para el sistema H₂O+C₆H₁₄+CO₂.

III.3 Equilibrio (H-L-V) para el sistema H₂O + C₆H₁₄ + CO₂

La finalidad de este trabajo, al estudiar el equilibrio de fases en la disociación de hidratos para el sistema H₂O+C₆H₁₄+CO₂, es comprobar si el hidrocarburo (en fase líquida) tiene algún efecto durante el proceso de formación o disociación de hidratos, modificando las condiciones del equilibrio de fases. Para ello fue necesario determinar, experimentalmente, las condiciones de disociación de hidratos de estas mezclas, en sus diferentes composiciones. Los datos experimentales obtenidos para estas mezclas se muestran en la Tabla III.3 (para una composición del 5% en peso de C₆H₁₄ en solución), Tabla III.4 (para una composición del 10% en peso de C₆H₁₄ en solución) y en la Tabla III.5 (para una composición del 30% en peso de C₆H₁₄ en solución).





Tabla III.3 Puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_6\text{H}_{14}$ al 5% en peso de hidrocarburo.

Temperatura (K)	Presión (MPa)
273.33	1.286
275.92	1.735
277.93	2.220
279.20	2.629
280.48	3.105
281.42	3.568

Tabla III.4 Puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_6\text{H}_{14}$ al 10% en peso de hidrocarburo.

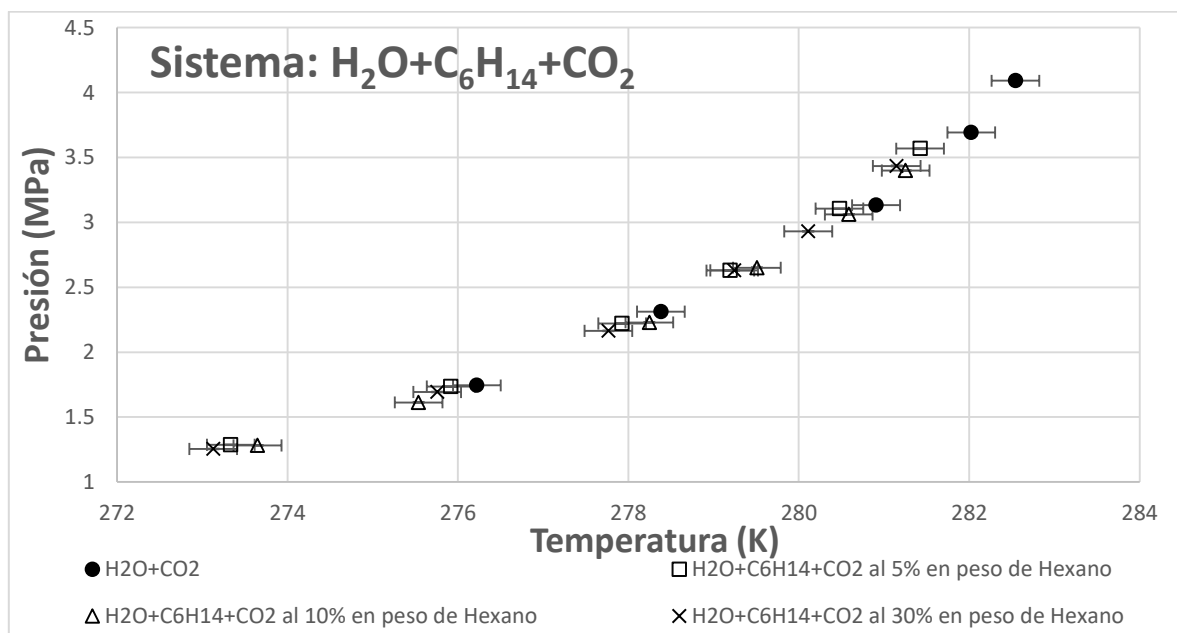
Temperatura (K)	Presión (MPa)
273.65	1.281
275.54	1.613
278.25	2.229
279.51	2.650
280.59	3.061
281.25	3.399



Tabla III.5 Puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_6\text{H}_{14}$ al 30% en peso de hidrocarburo.

Temperatura (K)	Presión (MPa)
273.13	1.254
275.76	1.694
277.77	2.164
279.24	2.630
280.11	2.930
281.15	3.434

Una vez que se determinaron las condiciones de disociación para el sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$, en sus diferentes concentraciones (5, 10 y 30% en peso), son representadas en la Gráfica III.3, en donde se observa que los diagramas de fase para las mezclas ya mencionadas, presentan una tendencia similar, demostrando que la presencia del C_6H_{14} , en sus diferentes concentraciones, no altera las condiciones del equilibrio de fases.



Gráfica III.3 Puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_6\text{H}_{14}$ al 5,10 y 30% en peso de C_6H_{14} .





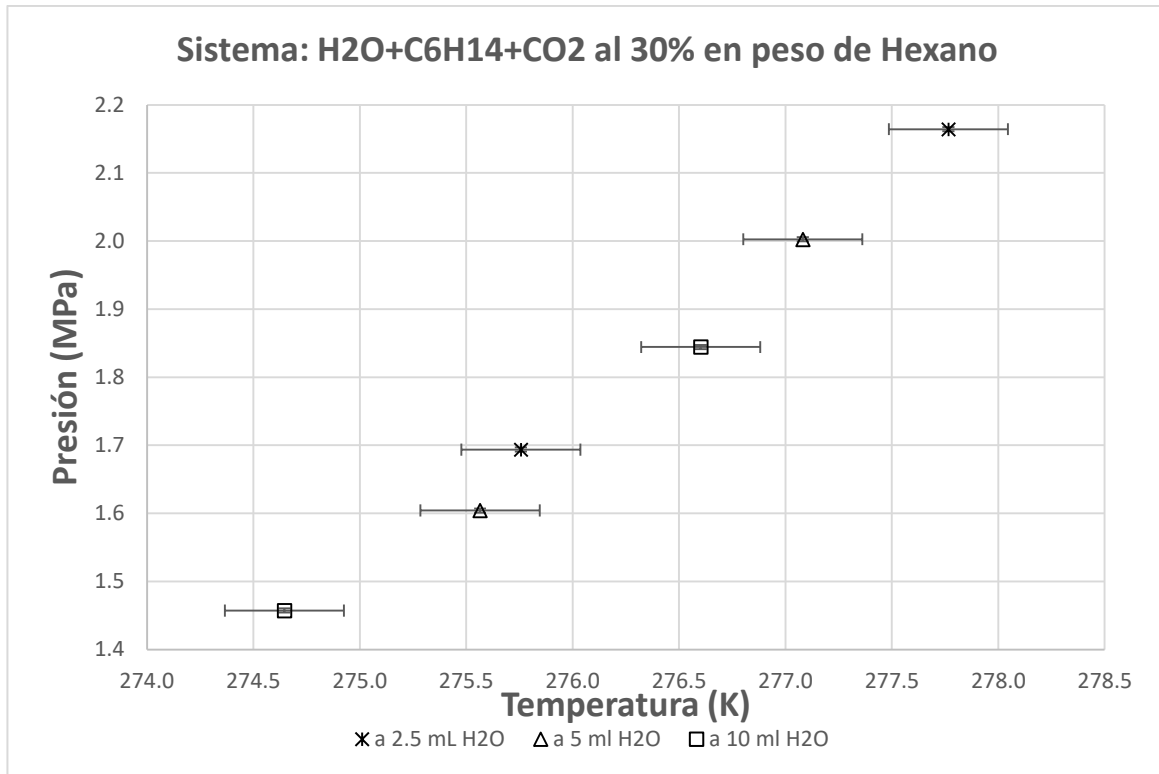
A continuación se realizó un estudio para determinar las condiciones de disociación de hidratos, al aumentar la cantidad de agua presente en las mezclas $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$, manteniendo la misma composición en las mezclas (30% en peso C_6H_{14} y 70% en peso H_2O).

Anteriormente, para el estudio de las condiciones del equilibrio de fases en la disociación de hidratos, se utilizó un volumen de agua de 2.5 ml para la elaboración de las mezclas. Para este caso se incrementó la cantidad de agua a 5 y 10 ml. Las condiciones de disociación de hidratos, modificando el contenido de agua en las mezclas, se presentan en la Tabla III.6

Tabla III.6 Puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_6\text{H}_{14}$, a diferentes cantidades de agua.

Presión inicial (MPa)	2.5 mL		5 mL		10 mL	
	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Temperatura (K)	Presión (MPa)
2.0	275.76	1.694	275.57	1.604	274.65	1.457
2.5	277.77	2.164	277.08	2.003	276.60	1.844

Los datos experimentales para este estudio se muestran en la Gráfica III.4, en donde son comparados con respecto al diagrama de fases que se obtuvo a partir de la mezcla $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{CO}_2$ con una composición 30% en peso para el alcano y 70% en peso para el agua. Como se puede observar en la Gráfica III.4, el aumento de agua en las mezclas desplaza el punto de equilibrio de fases sobre la misma curva de equilibrio. Este desplazamiento se debe a un aumento de moléculas de agua presente en las mezclas, generando más cavidades anfitrionas en las cuales el CO_2 es atrapado, disminuyendo la presión en el sistema.



Gráfica III.4 Puntos de disociación de la mezcla H₂O+CO₂+C₆H₁₄ al 30% en peso de C₆H₁₄ a diferentes volúmenes de agua.

III.4 Determinación de la incertidumbre experimental

Las determinaciones experimentales de los puntos de disociación tienen como objetivo representar la magnitud de las condiciones del equilibrio de fases en cada medición. Sin embargo, para que estos valores puedan ser considerados como verdaderos deben reportarse con una desviación mediante la incertidumbre experimental. Esta incertidumbre representa un factor de confianza para los datos reportados.

La determinación de la incertidumbre de las mediciones experimentales se realizaron tomando como base la nota técnica 1297 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés), la cual presenta una guía escrita para determinar las incertidumbres experimentales.

La incertidumbre combinada correspondiente para las variables presión y temperatura se determinó 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).





$$u_c(T) = \sqrt{u^2(T)_{resol} + u^2(T)_{repet} + u^2(T)_{calib} \dots \dots \dots} \quad (4)$$

III.4.1 Incertidumbre en temperatura

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

- La incertidumbre debido a la resolución es propia del instrumento de medición (CHUB-E4 marca Hart Scientific modelo 1529) la cual es de $\pm 0.001 K$.
- La incertidumbre debido a la repetibilidad de la medición es determinada mediante la ecuación 5:

$$u(T)_{rep} = \frac{a}{\sqrt{3}} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

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

Los límites inferior y superior (a_-, a_+) de la ecuación 6, deberán representar la mayor diferencia, entre todos los puntos experimentales de temperatura.

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

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

- La incertidumbre por calibración corresponde al valor máximo del residual calculado, el cual se muestra en la Gráfica II.7, siendo de $\pm 0.14 K$.

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

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

La incertidumbre expandida para la temperatura es afectada por un factor de cobertura k , para tener un nivel de confianza mayor.

$$U = u_c(T) * k \dots \dots \dots (7)$$





Para un nivel de confianza del 95%, el factor de cobertura (k) tiene un valor de 2, entonces la incertidumbre expandida para la temperatura es:

$$U = 0.14 K * 2 = 0.28 K$$

III.4.2 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), el cual es de 0.0001 MPa
- La incertidumbre causada por la repetibilidad de la medición, se determina utilizando las ecuaciones 5 y 6:

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

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

- Para la incertidumbre por calibración del instrumento de medición, el valor máximo de los residuales calculados, se observa en la Gráfica II.2 un valor de $\pm 0.0015 MPa$

La incertidumbre combinada para la variable de presión, utilizando la ecuación 4 tenemos:

$$u_c(P) = \sqrt{(0.0001 MPa)^2 + (0.0003 MPa)^2 + (0.0015 MPa)^2} = 0.0015 MPa$$

Aplicando un factor de cobertura, para obtener un nivel de confianza del 95%, la incertidumbre expandida para la presión es:

$$U = 0.0015 MPa * 2 = 0.0031 MPa$$



CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones termodinámicas para la disociación de hidratos de mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CO}_2$, utilizando un equipo experimental basado en el método estático-sintético no visual.

El equipo experimental utilizado, se validó al determinar los diagramas de fases de las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$, en intervalos de temperaturas de 276.22 a 282.54 K y 273.78 a 279.45 K, respectivamente, mientras que para la presión se tiene intervalos de 1.74 a 4.09 MPa y 17.291 a 20.55 MPa.

Se determinó el equilibrio de fases en la disociación de hidratos para las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CO}_2$, modificando las concentraciones del hidrocarburo (5, 10 y 30% en peso), observándose que el hidrocarburo líquido no modifica las condiciones de disociación.

Finalmente, se determinó la incertidumbre experimental de los datos obtenidos en este trabajo siendo de 0.28 K en temperatura y 3×10^{-3} MPa en presión.





RECOMENDACIONES

Implementar al equipo experimental utilizado, un dispositivo analítico para determinar la composición de la mezcla en el equilibrio de fases H-L-V, así como modificar la celda de equilibrio, por una celda de carga visible, para confirmar de forma visual, la formación de hidratos así como la presencia del hidrocarburo en fase líquida.

Utilizar otros equipos experimentales basados en las técnicas isobárica e isotérmica, para comparar los procedimientos experimentales, determinando que método es el más adecuado para determinar la disociación de hidratos para estas mezclas.

Utilizar aditivos termodinámicos para favorecer el proceso de disociación de hidratos, aumentando la temperatura de formación.

Continuar con la línea de investigación, tratando con mezclas más complejas hasta hacer posible la separación de fases de una mezcla que contenga petróleo-agua-gas.





REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] E Dendy Sloan & C. A. Koh, Clathrates hydrates of Natural Gases 3rd Edition, 2011.
- [2] T. S. Collett, R. Lewis & T. Uchida, El creciente interés en los hidratos de gas, Oilfield Review, 2000.
- [3] R. Birchwood, J. Dai, D. Shelander, R. Boswell, T. Collett, A. Cook, S. Dallimore, K. Fujii, Y. Imasato, M. Fukuhara, K. Kusaka, D. Murray & T. Saeki, Developments in Gas Hydrates, Oilfield Review, 2010.
- [4] A. Eslamimanesh, A. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo & D. Ramjugernath, Application of gas hydrates formation in separation processes: A review of experimental studies, J. Chem. Thermodynamics 46 (2012) 62-71.
- [5] R. Dohrn, S. Peper & J. M. Fonseca, High-prssure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004), Fluid Phase Equilibria 288(2010) 1-54.
- [6] D. Richon, Experimental techniques for the determination of thermophysical properties to enhance chemical processes, Pure Appl. Chem, Vol. 81 No. 10, pp. 1769-1782, 2009.
- [7] D. Sloan, C. Koh & A. K. Sum, Natural Gas Hydrates in Flow Assurance, 1st Edition, 2011.
- [8] F. Ahmadloo, G. Mali, A. Chapoy & B. Tohidi, Gas separation and storage using semi-clathrate hydrates, Proceedings of the 6th International conference on gas hydrates, 2008.
- [9] C. Giavarini & K. Hester, Gas Hydrates Immense Energy Potencial and Environmental Challengues, 1st Edition, 2011.
- [10] J. M. Smith, H. C. Van Ness & M. M. Abbott, Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química, 7^a Edición, 2007.
- [11] V. Belandria, TESIS Hydrate Phase Equilibria Study of CO₂ Containing Gases in Thermodynamic Promoter Aqueous Mixtures, 18 Junio 2012.
- [12] W. Shimada, M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma & H. Narita, Tetra-n-Butylammonium bromide-water (1/38), Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications, 2005.





- [13] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh & D. Richon, Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the $\text{CO}_2+\text{H}_2/\text{CH}_4+\text{tetra-n-butylammonium bromide}$ aqueous solution system, *Chemical Engineering Science* 94 (2013) 284-290.
- [14] G. A. Jeffrey, Hydrate Inclusion Compounds, *Journal of Inclusion Phenomena* 1, 211-222, 1983.
- [15] British Petroleum, *Statistical Review of World Energy*, 2015
- [16] J. Ho Cha & Y. Seol, Increasing Gas Hydrate Formation Temperature for Desalination of High Salinity Produced Water with Secondary Guests, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2013, 1, 1218-1224.
- [17] D. R. Smith, PATENTE Method for the sub-sea separation of hydrocarbon liquids from water and gases, Número de patente: US 6,245,955 B1, 2001.
- [18] USGS, *Research on Saline Waters Co-Produced with Energy Resources*, USGS, 2015.
- [19] B. Bailey, M. Crabtree, J. Tyrie, J. Elphick, F. Kuchuk, C. Romano & L. Roodhart, *Control del agua*, *Oilfield Review*, 2000
- [20] D. Romo, El campo petrolero Cantarell y la economía mexicana, *Revista Problemas del Desarrollo*, 183 (46), 2015.
- [21] Comisión Nacional de Hidrocarburos, *Reporte Operativo del campo Akal del Activo de Producción Cantarell*, 2015.
- [22] J. M. S. Fonseca, R. Dohrn & S. Peper, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008), *Fluid Phase Equilibria* 300 (2011) 1-69.
- [23] P. T. Ngema, W. M. Nelson, P. Naidoo, D. Ramjugernath & D. Richon, Isothermal method for hydrate studies using a transparent variable volume cell, *AIP Publishing, Review of Scientific Instruments* 85, 045123 (2014).
- [24] C. S. Xiang, B. Z. Peng, H. Liu, C. Y. Sun, G. J. Chen & B. J. Sun, Hydrate Formation/Dissociation in (Natural Gas + Water + Diesel Oil) Emulsion System, *Energies* 2013, 6, 1009-1022.
- [25] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, V. Belandria, D. Richon, P. Naidoo & D. Ramjugernath, Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of $(\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{tetra-n-butylammonium bromide})$ aqueous solution system, *Journal Chemical Thermodynamics* 46 (2012) 57-61.





- [26] A. H. Mohammadi, R. Anderson & B. Tohidi, Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling, American Institute of Chemical Engineers, Vol. 51, No. 10, 2005.
- [27] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami & A. G. Marshall, Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer, 1st Edition, 2007.
- [28] S. H. Kim, C. Huh, S. G. Kang, J. W. Kang & C. S. Lee, Phase Equilibria Containing Gas Hydrate of Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide, and Water Mixtures, Journal Chemical & Engineering data, 2013, 58, 1879-1882.
- [29] A. Joshi, J. S. Sangwai, K. Das & N. A. Sami, Experimental investigations on the phase equilibrium of semiclathrate hydrates of carbon dioxide in TBAB with small amount of surfactant, International Journal of Energy and Environmental Engineering 2013, 4:11.
- [30] V. Belandria, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, P. Théveneau, H. Legendre & D. Richon, Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 5783-5794.
- [31] A. H. Mohammadi & D. Richon, Ice-Clathrate hydrate-Gas Phase Equilibria for Air, Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, or Ethane + Water System, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49, 3976-3979.
- [32] A. H. Mohammadi, W. Afzal & D. Richon, Experimental Data and Predictions of Dissociation Conditions for Ethane and Propane Simple Hydrates in the Presence of Distilled Water and Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide Simple Hydrates in the Presence of Ethanol Aqueous Solutions, Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53, 73-76.
- [33] A. H. Mohammadi & D. Richon, Clathrate Hydrates of Isopentane + Carbon Dioxide and Isopentane + Methane: Experimental Measurements of Dissociation Conditions, Oil & Gas Science and Technology – Rev IFP Energies nouvelles, Vol. 65 (2010), No. 6, pp. 879-882.
- [34] M. Nakajima, R. Ohmura & Y. H. Mori, Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane – in – Water Emulsions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47, 8933-8939.
- [35] A.H. Mohammadi & D. Richon, Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Cyclopentane + Hydrogen Sulfide and Cyclopentane + Methane, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 9045-9048.





- [36] J. S. Zhang & J. W. Lee, Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Ciclopentane Binary Hydrates, *Journal of Chemical & Engineering Data* 2009, 54, 659-661.
- [37] J. D. Lee, M. Song, R. Susilo & P. Englezos, Dynamics of Methane-Propane Clathrate Hydrate Crystal Growth from Liquid Water with or without the Presence of n-Heptane, *Crystal Growth & Design*, 2006 Vol. 6 No. 6 1428-1439.
- [38] B. N. Taylor & C. E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, 1994.
- [39] M. F. S. Mora, TESIS Formación de Hidratos de CO₂ + H₂O en presencia de aditivos termodinámicos, Junio 2012.
- [40] T. Maekawa, Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols, and Glycerol. *Journal Chemical & Engineering Data*, (55), 1280-1284 (2010).
- [41] S. S. Fan, G. J. Chen, Q. L. Ma & T. M. Guo, Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂ rich gas mixtures, *Chem. Eng. Journal* (78), 173-178 (NIST).
- [42] L. Fournaison & D. C. Imen, CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (43), 6521-6526 (2004).
- [43] A. Van Cleef & G. A. M. Diepen, Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (79), 582-586.
- [44] D. R. Marshall, S. Saito & R. Kobayashi, Hydrates at high pressures: methane + water, argon + water, and nitrogen + water systems, *AIChE* (10), 202-5.
- [45] J. Nixdorf & L. R. Oellrich, Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases, *Fluid Phase Equilibria* (139), 325-333.
- [46] A.H. Mohammadi, B. Tohidi & W. R. Burgass Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling of Nitrogen, Oxygen, and Air Clathrate Hydrates, *J. Chem. Eng. Data* (48), 612-616.





ANEXO A: Metodología de pesadas sucesivas

Esta 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 de estos. Al tratarse de líquidos, se recomienda su manipulación a través del volumen de estos. Para esto, es necesario conocer algunas propiedades de las sustancias utilizadas como las densidades de los fluidos (para este caso agua y hexano).

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 II.6, 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.

La metodología de pesadas sucesivas es un algoritmo para cargar la celda de equilibrio, siguiendo las condiciones de composiciones requeridas para las mezclas:

- 1.- Extraer la celda de equilibrio del equipo experimental, cerrando la válvula **VP1**.
- 2.- Conectar la bomba de vacío **BV** a **VP1** para extraer el aire contenido en la celda al aplicar un vacío en el interior de esta.
- 3.- Desconectar **BV** para determinar la masa de la celda, utilizando la balanza comparadora Sartorius.
- 4.- Ya que se conoce la masa de la celda, se abre para cargar con agua, adicionando un volumen de 2.5 ml, utilizando para ello una pipeta.
- 5.- Una vez que es adicionada la cantidad de agua, se cierra nuevamente la celda y utilizando **BV** se conecta a **VP1**, para remover el aire contenido dentro de la celda.
- 6.- Nuevamente se determina la masa de la celda ahora con el contenido de agua, y mediante una diferencia de las pesadas realizadas, se obtiene la masa adicionada al sistema.
- 7.- Al utilizarse las ecuaciones (2) y (3), se determina el volumen de hidrocarburo que se debe adicionar a la celda de equilibrio. Abrir la celda nuevamente para adicionar el hexano 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 determinadas, anteriormente, determinar la composición de la mezcla adicionada a la celda.

10.-Finalmente, la celda de equilibrio es colocada en el equipo experimental para continuar con el procedimiento experimental.



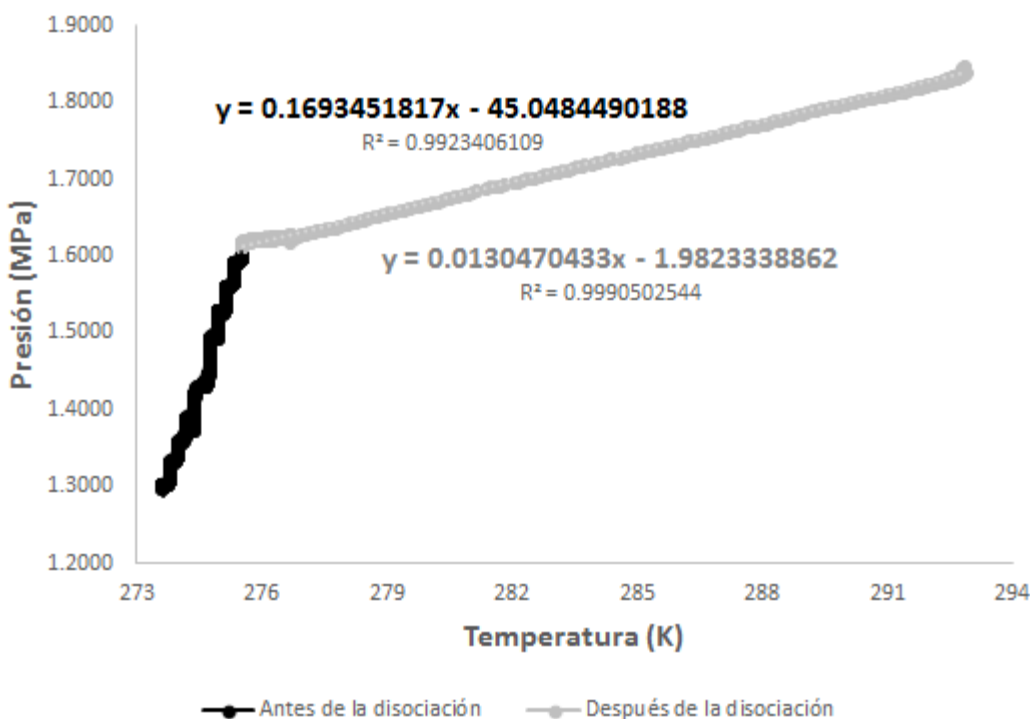
ANEXO B: Determinación de las condiciones del equilibrio de fases en la disociación de hidratos

La determinación de las condiciones termodinámicas para el equilibrio de fases en la disociación de hidratos, puede realizarse puntualmente, utilizando la Gráfica II.9, o bien con un método alternativo, utilizando la intersección de las líneas que se presentan en el proceso de calentamiento.

Este método implica separar los datos experimentales que se obtienen en el proceso de calentamiento en 2 grupos: antes y después de la disociación del hidrato y por medio de una regresión lineal obtener la ecuación de la recta para cada grupo. Finalmente ambas ecuaciones se igualan encontrando la temperatura en el equilibrio de fases, para posteriormente obtener la presión de disociación.

A continuación se muestra un ejemplo de este método:

Considerando la Gráfica II.9 como referencia, los grupos antes y después de la disociación del hidrato se muestran en la Gráfica B.1, con sus respectivas ecuaciones de las rectas:



Gráfica B.1 Obtención del punto de disociación.

Estas ecuaciones se igualan para encontrar la temperatura de disociación:

$$0.1693451817x - 45.0484490188 = 0.0130470433x - 1.9823338862$$



Despejando x tenemos:

$$x = \frac{45.0484490188 - 1.9823338862}{0.1693451817 - 0.0130470433} = \frac{43.0661}{0.1562} = 275.538 \text{ K}$$

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

$$\begin{aligned} P &= 0.1693451817T - 45.0484490188 \\ &= 0.1693451817(275.538 \text{ K}) - 45.0484490188 = 1.6127 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Los resultados obtenidos corresponden a la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$ al 10% en peso del hidrocarburo, con una presión inicial de 2.0 MPa (ver Tabla III.2).

