



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

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

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Estudio de la formación de hidratos de gas de las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB)}$

Tesis

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. José Manuel Chima Maceda

Directores de tesis:

Dr. Luis Alejandro Galicia Luna

Dr. Alfredo Pimentel Rodas



Ciudad de México

Enero 2020



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del

se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	CHIMA	Apellido Materno:	MACEDA	Nombre (s):	JOSE MANUEL
-------------------	-------	-------------------	--------	-------------	-------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA
14272-EI-19/6 COLEGIADO TITULAR
DIRECTOR DE TESIS

Comisión Revisora de Tesis

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO
13440-EF-19/6 COLEGIADO TITULAR

DR. RODRIGO JIMENEZ GALLEGOS
EXTERNO

DR. ALFREDO PIMENTEL RODAS
EXTERNO
DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ
14323-EF-19/6 COLEGIADO TITULAR

DR. JIN AN WANG
13113-EG18 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores

DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER



ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 11 del mes Diciembre del año 2019, el que suscribe Jose Manuel Chima Maceda alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B180583, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Luis Alejandro Galicia Luna y el Dr. Alfredo Pimentel Rodas y cede los derechos del trabajo intitulado “**Estudio de la formación de hidratos de gas de las mezclas $H_2O + CO_2 + C_6H_{14} + C_{12}H_{26}$ y $H_2O + CO_2 + C_6H_{14} + C_{12}H_{26}$ + Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB)**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **josem.chima@gmail.com**, **lgalicial@ipn.mx** y **pimentelrodas@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

IBQ. Jose Manuel Chima Maceda

AGRADECIMIENTOS

A la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación (SEPI) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), por darme la oportunidad de estudiar en esta institución y por la formación académica que he recibido durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme la oportunidad de estudiar la maestría, esto mediante el apoyo económico que me otorgaron durante la misma.

A mis dos asesores el Dr. Luis Alejandro Galicia Luna y el Dr. Alfredo Pimentel Rodas les agradezco los consejos, conocimientos y apoyo que me otorgaron durante mis estudios de maestría. Ambos fueron parte fundamental para que pudiera culminar este trabajo de investigación y los estudios de maestría.

A los miembros del jurado, por sus observaciones y consejos realizados a esta tesis, al Dr. Jose Javier Castro Arellano, al Dr. Rodrigo Jiménez Gallegos, al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y al Dr. Jin An Wang

A toda mi familia, en especial a dos personas, a mi hijo Jose Manuel Chima Sosa quien es mi motivación y a mi pareja Arelis Anguiano Joya quien es mi inspiración y soporte en todos los ámbitos, a los dos muchas gracias por el tiempo que me han esperado, el apoyo que me han brindado y el amor que me han dado. Los amo enloquecidamente.

También agradezco de manera particular, el apoyo de mis hermanos, María del Carmen Chima Maceda y Elías de Jesús Castillo Maceda, gracias por animarme con sus palabras y creer en mí.

Además, le doy gracias a mis padres Dulce María Maceda Castillo y Jose Manuel Chima Villegas, estarán en mi memoria toda la vida. Los amo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio, Cristofher Arroyo, Tabai Díaz, Roberto Balan, Angel Notario, Juan Carlos Azuara y Rubén Mendo, gracias por el compañerismo, amistad y apoyo otorgado durante mi maestría. Gracias al Dr. Tabai Díaz por el apoyo en la parte experimental de mi trabajo de tesis. Gracias a todos por haber hecho mi estancia en el laboratorio amena y divertida.

ÍNDICE

	Pág.
Índice de figuras	i
Índice de tablas	iii
Nomenclatura	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Introducción	1
Capítulo 1: Generalidades	3
1.1. Campos petroleros maduros	3
1.1.1. Yacimiento Cantarell	4
1.1.2. Métodos tradicionales para separar el agua del crudo	4
1.2. Hidratos de gas	6
1.2.1. Antecedentes	7
1.2.2. Estructura y clasificación	8
1.2.3. Condiciones de formación	12
1.3. Cinética de formación de hidratos de gas	13
1.3.1. Nucleación	15
1.3.1.1. Efecto memoria	18
1.3.2. Crecimiento	19
1.3.3. Disociación	20
1.4. Aplicaciones potenciales de los hidratos de gas	21
1.5. Equilibrio de fases	24
1.5.1. Regla de fases	24
1.5.2. Diagrama de fases	26
1.6. Promotores termodinámicos	29
1.6.1. Semicladrato de TBAB	29
1.7. Inhibidores termodinámicos	30
1.8. Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases	31
1.9. Estado del arte	35

Capítulo 2: Metodología experimental	43
2.1. Equipo experimental	43
2.2. Procedimiento experimental	46
2.3. Calibración de instrumentos de medición	47
2.3.1. Transductor de presión	47
2.3.2. Sensor de temperatura	48
2.3.3. Balanza comparadora	48
2.4. Preparación de la muestra	48
2.5. Determinación del punto de disociación	50
2.6. Determinación de la incertidumbre experimental	52
Capítulo 3: Resultados	54
3.1. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de carbono	54
3.2. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de carbono + Dodecano + Hexano	56
3.3. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de carbono + Dodecano + Hexano + TBAB	59
3.4. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de carbono + Hexano + 1-Propanol	65
3.5. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de carbono + Dodecano + Hexano + 1-Propanol	67
Conclusiones	72
Recomendaciones	73
Referencias	74
Anexo A: Resultados de la calibración del transductor de presión	81
Anexo B: Resultados de la calibración del sensor de temperatura	84
Anexo C: Composición del crudo Maya	86
Anexo D: Composiciones másicas de las mezclas de estudio	88
Anexo E: Estimación de la incertidumbre.....	90
Anexo F: Productos de la tesis	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Hidrato de gas	8
Figura 2 Hidrato sI	9
Figura 3 Hidrato sII	10
Figura 4 Diagrama de presión y temperatura de la formación de hidratos simples de metano	14
Figura 5 Diagrama de consumo de gas vs tiempo para la formación de hidratos	15
Figura 6 Mecanismo cinético propuesto de la formación de hidratos a partir del agua líquida	17
Figura 7 Formación de hidratos de gas en un sistema agitado.....	19
Figura 8 Curva de equilibrio del sistema metano-agua (sistema univariante) ...	26
Figura 9 Diagrama de fases para un sistema agua + hidrocarburo ligero	27
Figura 10 Diagrama de fases de hidrocarburos ligeros formadores de hidratos ...	28
Figura 11 Semicladrato de TBAB	30
Figura 12 Clasificación de los métodos experimentales para el equilibrio de fases a alta presión	32
Figura 13 Diagrama esquemático de los equipos utilizados para la determinación de los puntos de disociación de los hidratos de gas	44
Figura 14 Ejemplo de determinación del punto de disociación (regresión lineal)	51
Figura 15 Comparación de puntos de disociación para el sistema H ₂ O + CO ₂ ...	55
Figura 16 Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de la mezcla de alcanos	58
Figura 17 Curvas de puntos de disociación de mezclas con alcanos y datos de referencias	59
Figura 18 Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de TBAB	61

Figura 19	Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de TBAB y curvas de datos de referencias de la literatura internacional de la mezcla $H_2O + CO_2$	63
Figura 20	Curvas de puntos de disociación de mezclas de estudio con y sin promotor termodinámico	64
Figura 21	Curvas de puntos de disociación del hidrato de CO_2 puro y del sistema $H_2O + CO_2 + C_6H_{14} + 1$ -Propanol a diferentes composiciones.....	66
Figura 22	Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones del 1-Propanol	69
Figura 23	Comparación entre las curvas de puntos de disociación de la mezcla $H_2O + CO_2 + C_6H_{14} + 1$ -Propanol y $H_2O + CO_2 + C_6H_{14} + C_{12}H_{26} + 1$ -Propanol a diferentes composiciones	70
Figura 24	Curvas de puntos de disociación de todas las mezclas de estudio de esta investigación	71
Figura 25	Ajuste para el transductor de presión	82
Figura 26	Error absoluto en la calibración (Presión)	83
Figura 27	Ajuste para el sensor de temperatura	84
Figura 28	Error absoluto en la calibración (Temperatura)	85
Figura 29	Artículo publicado (JCR)	93

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Comparación de hidratos sI, sII, y sH	12
Tabla 2 Sistemas estudiados en el laboratorio de termodinámica de la sección de estudios de posgrado de la ESIQIE-IPN	36
Tabla 3 Compuestos de las mezclas de estudio	50
Tabla 4 Puntos de disociación de la mezcla H ₂ O + CO ₂	55
Tabla 5 Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 10 % masa	56
Tabla 6 Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 20 % masa.....	57
Tabla 7 Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 30 % masa	57
Tabla 8 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 10 % masa de TBAB	60
Tabla 9 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 20 % masa de TBAB	60
Tabla 10 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 30 % masa de TBAB	61
Tabla 11 Datos experimentales de puntos de disociación con 10 % masa de hexano y 10 % masa de 1-Propanol	65
Tabla 12 Datos experimentales de puntos de disociación con 10 % masa de hexano y 30 % masa de 1-Propanol	66
Tabla 13 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 10 % masa de 1-Propanol	67
Tabla 14 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 20 % masa de 1-Propanol	68
Tabla 15 Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 30 % masa de 1-Propanol	68
Tabla 16 Composición del crudo maya	86

Tabla 17	Composiciones másicas de las mezclas de estudio (mezcla de alcanos + agua)	88
Tabla 18	Composiciones másicas de las mezclas de estudio (mezcla de alcanos + agua + TBAB)	89

NOMENCLATURA

Unidades de medida

T	Temperatura
K	Kelvin
P	Presión
MPa	MegaPascal
m	Masa
kg	Kilogramo
g	Gramos

Abreviaturas y símbolos

A	Agua en fase líquida
H	Hidrato
G	Gas
A-H-G	Agua-Hidrato-Gas
u_c	Incertidumbre combinada
U	Incertidumbre expandida
ESIQIE	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
IPN	Instituto Politécnico Nacional
JCR	Journal Citation Reports (Informe de citas de revistas científicas)

Compuestos químicos

H₂O	Agua	C₃H₈O	1-Propanol
CO₂	Dióxido de carbono	i-C₄H₁₀	Isobutano
CH₄	Metano	C₆H₁₄	Hexano
C₂H₆	Etano	C₁₂H₂₆	Dodecano
C₃H₈	Propano	TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron el equilibrio de fases de hidratos de gas y el efecto de la adición de un promotor (TBAB) e inhibidor (1-Propanol) termodinámico, en mezclas que contenían hidrocarburos líquidos. La determinación experimental se realizó mediante el método sintético, no visual y con técnica isocórica. Con esta metodología, se obtuvieron los puntos de disociación de las mezclas: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$. Previo a las mediciones de las mezclas de estudio, se validó la metodología y el equipo experimental mediante la determinación de los puntos de disociación de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ y comparando los datos obtenidos con resultados de la literatura internacional. De la comparación se observó que los puntos de disociación medidos de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ y los de la literatura internacional se encontraban sobre la misma curva de equilibrio, demostrando la viabilidad del equipo experimental.

Una vez validada la metodología y el equipo experimental, se determinaron los puntos de disociación del sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ a 10, 20 y 30 % masa de la mezcla de alcanos, en un intervalo de temperatura de 274 a 282 K y presiones entre 1.5 a 3.5 MPa. Posteriormente, se determinaron los puntos de disociación de los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ a 10, 20 y 30 % masa de TBAB o 1-Propanol, según fue el caso, y manteniendo fijo el porcentaje masa de la mezcla de alcanos (20 %). Los resultados se obtuvieron en el intervalo de temperatura de 267.9-291.5 K y de presiones de 1.3 a 3.8 MPa.

Además, con el objetivo de conocer el efecto del inhibidor termodinámico en el equilibrio de fases de hidratos de gas en presencia de un solo alcano, la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ fue estudiada a 10 y 30 % masa del alcohol, manteniendo constante la composición del alcano (10 % masa).

A partir del estudio se observa que la mezcla de hidrocarburos (hexano + dodecano) no participa en la formación y disociación de los hidratos de gas con y sin promotor (TBAB) o inhibidor (1-Propanol) termodinámico. Además, se evidenció que al incrementar la composición del promotor termodinámico (TBAB) se incrementa la temperatura de disociación ($\Delta T \approx 8\text{-}12\text{ K}$), mientras que al agregar 1-Propanol, la temperatura de disociación disminuye un máximo de 5.5 K.

ABSTRACT

In this work, the gas hydrates phase equilibria and the effect of the addition of a thermodynamic promoter (TBAB) and inhibitor (1-Propanol) in mixtures containing liquid hydrocarbons were studied. The experimental determination was performed using the synthetic method, not visual and with isochoric technique. With this methodology, the dissociation points for $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ systems were obtained. Prior to the measurements, the methodology and experimental equipment were validated by determining the dissociation points of $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ and comparing the data obtained with results from the international literature. Since the comparison, the measured dissociation points of $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ and those of the international literature are in good agreement (on the equilibrium curve) demonstrating that the apparatus is reliable.

Once the methodology and equipment were validated, the dissociation points of the mixture $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ at 10, 20 and 30 in mass percentage of the alkane mixture were determined, in a temperature range of 274 to 282 K and pressures between 1.5 to 3.5 MPa.

Subsequently, the dissociation points of the mixture $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ at 10, 20 and 30 in mass percentage of TBAB or 1-Propanol, as appropriate, and at 20 mass percentage of the alkane mixture were determined at a temperature range of 267.9 to 291.5 K and pressures between 1.3 to 3.8 MPa.

In addition, in order to know the effect of the thermodynamic inhibitor on the gas phase hydrate equilibria in the presence of a single alkane, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ system at 10 and 30 mass percentage (alcohol) and 10 mass percentage of alkane was studied.

As result, the hydrocarbon mixture (hexane + dodecane) does not participate in the formation and dissociation of gas hydrates with and without thermodynamic promoter (TBAB). Also, as the composition of TBAB increases, the hydrate dissociation temperature increases ($\Delta T \approx 8\text{-}12\text{ K}$), while adding 1-Propanol, the dissociation temperature decreases by a maximum of 5.5 K.

INTRODUCCIÓN

Los grandes campos de petróleo alrededor del mundo son la base de la producción mundial de petróleo (Romo, 2015). Sin embargo, varios de estos campos han iniciado la etapa de declinación, por lo cual se les denomina campos petroleros maduros. Los campos petroleros después de un cierto periodo de producción (por lo general, más de 10 años), se denominan campos maduros (Wang, Feng y Haynes, 2015). Una manera de identificar un campo maduro es de acuerdo a su producción de petróleo, ya que estos alcanzaron su pico de producción y, por lo tanto, se encuentran en modo decreciente. Otros indicadores de la madurez de un campo es el aumento de la producción de agua y la disminución de presión (Babadagli, 2007). La cantidad de agua producida en un campo maduro es de 60 a 80 % masa (Muggeridge, et al., 2014). En la actualidad la remoción del agua se realiza mediante diversos métodos (químico, biológico, mecánico, térmico y eléctrico), los cuales presentan desventajas particulares tales como elevado gasto energético, adición de agentes químicos, tiempo de separación, entre otras (Saad, et al., 2019). Por lo cual se han investigado diversos métodos distintos a los tradicionales para separar el agua obtenida durante la extracción de petróleo, uno de ellos es la formación de hidratos.

A principios de 1930 se encontró evidencia que la formación de hidratos bloqueaba conductos de la industria petrolera, pero en la actualidad la formación de hidratos ha sido de interés debido a la amplia variedad de aplicaciones que se le pueda dar. Ejemplo de estas aplicaciones son: la captura y secuestro de CO₂, almacenamiento de gas, tecnología de tratamiento-desalinización del agua, separación de diferentes gases, entre otras (Mohammadi, *et al.*, 2012).

Dado el incremento de agua durante la extracción de petróleo, los hidratos representan una alternativa potencial para separar el agua del crudo, por lo cual es importante conocer las condiciones de equilibrio de fases de mezclas de hidrocarburos con agua para una posible aplicación práctica. Por esta razón, este trabajo de investigación consiste en realizar el estudio experimental de la formación y disociación de hidratos de gas de las mezclas de H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + C₁₂H₂₆, H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + C₁₂H₂₆ + TBAB, H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + C₁₂H₂₆ + 1-Propanol y H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + 1-Propanol. Una de las mezclas de estudio contiene un líquido iónico llamado TBAB (Bromuro de tetrabutil amonio) para estudiar el efecto promotor que ejerce en el equilibrio de fases de hidratos de gas del sistema. A su vez, con el objetivo de establecer criterios que permitan ampliar el conocimiento sobre el fenómeno antes expuesto, se estudió la

contraparte, es decir, el efecto de un inhibidor (1-Propanol). Este trabajo de investigación es parte de un estudio sistemático sobre formación y disociación de hidratos con hidrocarburos líquidos.

Este trabajo de tesis se estructura en tres capítulos:

Capítulo 1: Este apartado contiene información acerca de las características de los pozos maduros y métodos de tradicionales de desemulsificación. También se describen las propiedades de los hidratos de gas (estructuras, clasificación, entre otros aspectos) y el equilibrio de fases en hidratos de gas. Además, se aborda el tema de los aditivos termodinámicos (promotores e inhibidores). Otro aspecto a resaltar en este capítulo es que se especifican los métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a altas presiones. Por último, se muestra el estado de arte, el cual consiste en una recopilación de información de la literatura internacional que se relacionan con el trabajo de investigación de esta tesis.

Capítulo 2: Esta sección contiene información sobre la calibración del equipo experimental empleado, los componentes que conforman el sistema de medición y también se detalla el procedimiento experimental utilizado en esta investigación. Además, se explica cómo se realiza el tratamiento de datos para determinar los puntos de disociación de los hidratos de gas de las mezclas analizadas y se describe la metodología para calcular la incertidumbre experimental.

Capítulo 3: En este capítulo se presenta la validación del equipo experimental mediante la comparación con la literatura internacional. Además, los resultados obtenidos (puntos de disociación) para los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ son presentados y analizados. En consecuencia, el efecto de la mezcla de hidrocarburos en hidratos puros de CO_2 es mostrado y explicado. Por otra parte, el efecto promotor del TBAB y el efecto inhibidor del 1-Propanol son cuantificados y reportados.

Por último, se presentan las conclusiones obtenidas y recomendaciones de este trabajo de investigación.

CAPITULO 1: GENERALIDADES

Este capítulo consiste en mostrar información que contribuye en la comprensión del tema de investigación, por lo cual se describen las características de los pozos maduros, de los métodos convencionales de desemulsificación, propiedades de los hidratos de gas (estructuras, clasificación, entre otros aspectos), equilibrio de fases en hidratos de gas, aditivos termodinámicos (promotores e inhibidores) y se especifican los métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases a altas presiones. Por último, se muestra el estado de arte, el cual recopila información de la literatura internacional que se relacionan con el trabajo de investigación.

1.1. Campos petroleros maduros

Los campos petroleros después de un cierto periodo de producción (por lo general, más de 10 años), se denominan campos maduros (Wang, Feng y Haynes, 2015). Una manera de identificar un campo maduro es de acuerdo a su producción de petróleo, ya que estos alcanzaron su pico de producción y, por lo tanto, se encuentran en modo decreciente. Otros indicadores de la madurez de un campo es el aumento de la producción de agua y la disminución de presión (Babadagli, 2007).

La cantidad de agua producida en un campo maduro es de 60 a 80 % masa (Muggeridge, et al., 2014). La principal razón de la producción de grandes cantidades de agua es la heterogeneidad del yacimiento, la cual afecta el flujo de los fluidos. En ocasiones los yacimientos se fracturan hidráulicamente o desarrollan canales debido a la disolución y producción de minerales por inundaciones, por lo tanto, estas fracturas o canales causan la producción de agua en los yacimientos. Otra razón de la producción de agua es por la inyección de vapor de agua para mantener o aumentar la presión de un yacimiento (Kumar, Mahto y Parkash, 2019).

La producción de agua en yacimientos maduros provoca daños en equipos e instalaciones debido a la corrosión y deposición de incrustaciones (Kumar, Mahto y Parkash, 2019). Es por esta razón que en la producción de petróleo el agua debe removerse por debajo del 1%, este proceso de remoción del agua es llamado desemulsificación o deshidratación (Velásquez y Pereira, 2014).

1.1.1. Yacimiento Cantarell

Cantarell ha sido considerado uno de los 100 campos petroleros más importantes del mundo y en la actualidad es un campo en proceso de declinación, dicho proceso inicio desde el 2004, por lo cual, se le considera un campo maduro (Romo, 2015).

La denominación Cantarell fue realizada por Petróleos Mexicanos (Pemex) y esta comprende un conjunto de campos ubicados en el área marina del estado mexicano de Campeche y abarca una superficie de 21,000 km². Hasta el 2014, Cantarell estaba constituido por los campos Nohoch, Chac, Akal, Kutz, Ixtoc, Takín, Ek, Balam, Sihil, Kambesah y Után. Con excepción de los campos Kambesah e Ixtoc, Cantarell produce petróleo pesado que va de los 12 a los 24 grados API (American Petroleum Institute), con alto contenido de azufre y metales (Romo, 2015). De acuerdo a los grados API, Cantarell produce crudo maya (Petróleos Mexicanos, 2018).

1.1.2. Métodos tradicionales para separar el agua del crudo

Para el procesamiento del petróleo crudo, se emplea previamente la desemulsificación, con la cual se separan las fases no homogéneas, es decir el agua y el petróleo crudo. Las técnicas para desemulsificar son particulares y estas dependerán de la composición del crudo, el equipo de separación, el agente desemulsificante utilizado, entre otros aspectos. De manera general, los métodos de desemulsificación del petróleo crudo se pueden clasificar en las siguientes técnicas: químicas, biológicas, mecánicas, térmicas y eléctricas. Estas técnicas se pueden combinar para optimizar el proceso de desemulsificación (Saad, et al., 2019).

A continuación, se describen los principales métodos de desemulsificación del petróleo crudo (Saad, et al., 2019):

Desemulsificación química: Este método implica la adición de agentes químicos (desemulsificantes) para desestabilizar la emulsión formada por petróleo y agua. La desemulsificación química es uno de los métodos más utilizados. Un desmulsificador es un compuesto tensoactivo, que al ser agregado en la emulsión migra a la interfase petróleo-agua y rompe la película rígida, lo que resulta en la fusión (coalescencia) de las gotas de agua.

La interrupción óptima de una emulsión a través de este método requiere de los siguientes factores: selección específica de un agente químico para una emulsión dada, cantidad apropiada del agente químico para adicionar, agitación adecuada y tiempo de retención suficiente para permitir la coalescencia de las gotas de agua y el posterior asentamiento del agua en los tanques de separación. Para aumentar la eficiencia de desemulsificación se puede utilizar adicionalmente técnicas como la adición de calor, el uso de redes eléctricas y coalescedores.

Desemulsificación biológica: La desemulsificación del petróleo utilizando medios biológicos se realiza típicamente con un biodesemulsificador. El biodesemulsificador es un biosurfactante que conduce a la desestabilización de la emulsión. Este método es amigable con el medio ambiente y la obtención de los biodesemulsificadores puede ser a partir de residuos agrícolas o industriales. Una particularidad de la desemulsificación biológica, es que no ha sido ampliamente estudiada, por lo que se requiere mayor información para implementarse industrialmente.

Desemulsificación mecánica: Este método consiste en la desemulsificación por medios mecánicos, esto implica la interrupción de barreras físicas o la variación de la densidad entre las fases de agua y petróleo. La separación se puede llevar a cabo utilizando una serie de equipos mecánicos, por ejemplo: tambor de extracción, separador de fases, tanque de sedimentación, entre otros.

La presencia de gotas de gran tamaño en la emulsión del petróleo crudo frecuentemente reduce la velocidad de flujo, permitiendo el uso de fuerzas gravitacionales para la separación del petróleo y agua. Lo anteriormente mencionado ocurre en poco tiempo, en desalinizadores o separadores de gran volumen. La velocidad a la que se separa el petróleo del agua por gravedad es una de las ventajas de usar tanques de sedimentación por gravedad para desemulsificación, pero esta depende de la concentración de aceite (petróleo) en la mezcla (a mayor concentración de aceite, la velocidad de separación aumenta).

Desemulsificación térmica: La desemulsificación por tratamiento térmico se refiere a la separación de las fases de agua y crudo mediante el aumento de temperatura de la emulsión. La desemulsificación del crudo a alta temperatura reduce la rigidez de la interfase, lo cual facilita la fusión de las gotas de agua por colisión. Cabe señalar que el aumento de temperatura de la emulsión puede provocar la pérdida de compuestos ligeros del petróleo y el aumento de la densidad del petróleo, lo cual es desfavorable para la sedimentación por gravedad. Para mejorar la eficiencia de este método, se combina frecuentemente con

el método químico debido a que la viscosidad de las emulsiones puede ser reducida por cambio de temperatura.

Desemulsificación eléctrica: Esta técnica consiste en la aplicación de campos eléctricos para la separación del agua y crudo en emulsiones. Es la técnica más utilizada y se ha aplicado por más de un siglo. Las ventajas de este método es la baja producción de lodo, equipo simple y la ausencia de agentes químicos. Los campos eléctricos promueven la fusión rápida de pequeñas gotas de agua en otras de mayor tamaño. La deformación y elongación de gotas pequeñas resultan en una rápida coalescencia.

La desemulsificación eléctrica es un método que aún no es comprendido del todo, por lo cual, es complejo adaptarlo a distintas emulsiones con propiedades variables.

1.2. Hidratos de gas

Los hidratos de gas son compuestos cristalinos que se forman cuando el agua entra en contacto con moléculas pequeñas a ciertas condiciones de presión y temperatura. El nombre químico de los hidratos de gas es clatrato hidrato de gas, pero son comúnmente llamados hidratos de gas, clatrato hidratos o hidratos (Giavarini y Hester, 2011). Los hidratos son el resultado de los enlaces de hidrogeno que puede formar el agua, estos enlaces originan que las moléculas de agua se alineen en orientaciones regulares y la presencia de ciertos compuestos genera que las moléculas de agua se estabilicen y precipiten en una mezcla sólida (cristales). En estas estructuras cristalinas las moléculas de agua son conocidas como moléculas anfitrionas y los otros compuestos que estabilizan son llamados huéspedes o formadores (Carroll, 2009). Por lo tanto, es importante señalar que la formación de un hidrato requiere de tres condiciones (Carroll, 2009):

- La adecuada presión y temperatura. La formación de hidratos es favorable a baja temperatura y alta presión.
- Debe estar presente una molécula formadora (huésped).
- Suficiente cantidad de agua.

Una característica que presentan los hidratos es que no se producen enlaces químicos entre las moléculas anfitrionas y las moléculas huésped (Gabbito y Tsouris, 2010).

Cuando se lleva a cabo la formación de hidratos, el agua se cristaliza y crea una red de jaulas o cavidades de tamaño molecular en donde las moléculas formadoras quedan atrapadas. La estructura cristalina del hidrato depende de la molécula huésped. Por otro parte, un aspecto sustancial de los hidratos es que no son estequiométricos, lo cual implica que la relación moléculas de agua-huésped varía de acuerdo a las condiciones de formación (Giavarini y Hester, 2011).

1.2.1. Antecedentes

La investigación sobre hidratos de gas se puede clasificar en tres etapas (Ye y Liu, 2013; Sloan y Koh, 2008):

Etapa 1: Este periodo se considera desde 1810 hasta principios de la década de 1930. En 1810 se descubrió el hidrato de cloro. En esta etapa se inició con la descripción de las propiedades de los hidratos, se introdujo la teoría de fases y se sintetizaron hidratos de gas con diversos compuestos.

Etapa 2: Este periodo se considera desde la década de 1930 hasta la década de 1950. Las investigaciones sobre hidratos en esta etapa se enfocaron en la composición, estructura, equilibrio de fases y condiciones de formación. La orientación de la investigación tenía el interés industrial de prevenir el bloqueo de líneas de transporte de gas natural debido a la presencia de hidratos. Por otro lado, también se inició el estudio sobre inhibidores de la formación de hidratos.

Etapa 3: Este periodo se considera desde la década de 1960 hasta la actualidad. Se realizaron varias investigaciones acerca de los hidratos de gas en entornos naturales, descubriendo que la formación de hidratos de gas se ha llevado a cabo por millones de años de manera natural, en regiones profundas de los océanos y en la capa de suelo permanentemente congelado llamada permafrost. Los estudios realizados en esta etapa han estado enfocados en caracterizar las propiedades físico-químicas de diferentes tipos de hidratos, las condiciones de formación y disociación, además de potenciales aplicaciones.

1.2.2. Estructura y Clasificación

Los hidratos son compuestos sólidos con estructuras cristalinas bien definidas, se forman a partir de moléculas de agua, unidas por enlaces de hidrogeno (puentes de hidrogeno) y estas forman un “arreglo de jaulas” moleculares. La estabilidad del enrejado formado, es proporcionada por las moléculas huésped que son atrapadas, esto es debido a las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas a las moléculas de agua y del gas. Por lo general, cada jaula contiene una molécula huésped. Aunque es posible la ocupación múltiple de moléculas huésped en una jaula, pero esta condición requiere de presiones elevadas. La relación de moléculas de agua-huésped es conocida como el número de hidratación (Giavarini y Hester, 2011).

En la Figura 1 se ejemplifica la interacción en un hidrato, es decir, la relación entre moléculas de agua y una molécula huésped (metano).

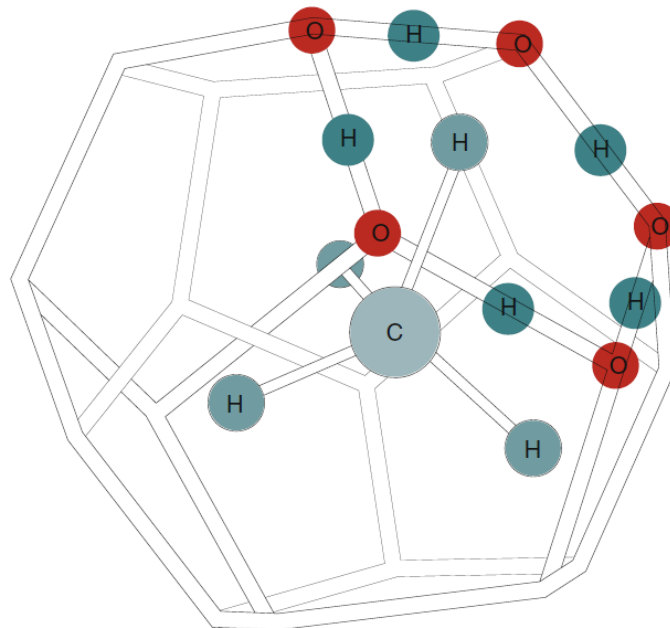


Figura 1: Hidrato de gas.

Fuente: Giavarini y Hester (2011).

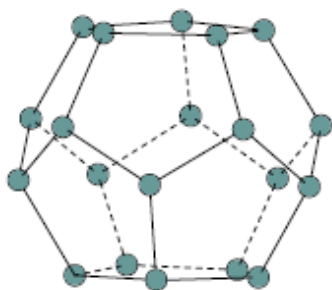
Los hidratos de gas son clasificados por el arreglo de las moléculas de agua en la estructura del cristal. Se dividen generalmente en tres tipos: estructura I (sI), estructura II (sII) y estructura H (sH) (Carroll, 2009; Ye y Liu, 2013). A continuación, se señalan las características de cada tipo de estructura:

Hidrato con estructura sI: Es la estructura más simple de los hidratos, la cual se conforma por dos tipos de “enrejado o jaulas”. Un dodecaedro, el cual es un poliedro de doce lados donde cada lado es un pentágono regular y un tetradecaedro, que es un poliedro de catorce lados donde doce caras son pentágonos y dos son hexagonales. Las jaulas dodecaédricas son más pequeñas que las tetradecaédricas (Carroll, 2009). Por esta razón, frecuentemente las jaulas dodecaédricas son llamadas jaulas pequeñas y las tetradecaédricas jaulas grandes (Giavarini y Hester, 2011). Las estructuras sI se conforman por 46 moléculas de agua, que a su vez forman seis jaulas grandes y dos jaulas pequeñas. La notación común para identificar las jaulas que conforman un hidrato es la siguiente:

$$\text{Número de lados de la cara del poliedro}^{\text{Número de caras del poliedro}}$$

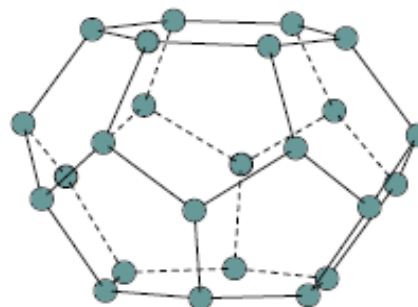
Por lo tanto, la notación de los hidratos sI es la siguiente: 5^{12} para una jaula pequeña y $5^{12}6^2$ para una jaula grande. El número de hidratación teórico para hidratos sI es 5.75, el cual resulta de dividir la cantidad de moléculas de agua entre moléculas del compuesto huésped, es decir $46/8$. El número de hidratación real por lo general es mayor a 5.75, debido a que frecuentemente quedan jaulas vacías en los hidratos (Giavarini y Hester, 2011). Los compuestos que comúnmente forman hidratos (moléculas huéspedes) sI son: metano, etano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. Para el caso de la molécula del etano, esta solo puede ocupar jaulas grandes. En cambio, los otros tres compuestos pueden ocupar ambos tipos de jaulas (Carroll, 2009). En la Figura 2 se muestran los poliedros (jaulas) que conforman la estructura sI.

Hidrato tipo I (sI)



Jaula pequeña

Dodecaedro - Poliedro con 12 caras (5^{12})



Jaula grande

Tetradecaedro - Poliedro con 14 caras ($5^{12}6^2$)

Figura 2: Hidrato sI.

Fuente: Giavarini y Hester (2011).

Hidrato con estructura sII: Los hidratos sII son más complejos que los sI. Los hidratos sII también se conforman por dos tipos de jaulas. Las estructuras unitarias constan de un dodecaedro, un poliedro de doce caras, las cuales son pentágonos regulares y también consta de un hexadecaedro, un poliedro de 16 caras de las cuales 12 son pentagonales y cuatro son hexagonales. Las jaulas del dodecaedro son más pequeñas que la del hexadecaedro (Carroll, 2009). Por lo tanto, las jaulas dodecaédricas son llamadas jaulas pequeñas y las hexadecaédricas jaulas grandes (Giavarini y Hester, 2011).

La estructura sII se conforma de 136 moléculas de agua, que a su vez forman ocho jaulas grandes y dieciséis jaulas pequeñas. La notación de los hidratos sII es la siguiente: 5^{12} para una jaula pequeña y $5^{12}6^4$ para una jaula grande.

El número de hidratación teórico para la estructura sII es de 5.67, el cual resulta de dividir la cantidad de moléculas de agua entre moléculas del compuesto huésped, es decir $136/24$. El número de hidratación real, por lo general es mayor al teórico por la misma razón que con las estructuras sI (Giavarini y Hester, 2011). Los compuestos que comúnmente forman hidratos sII son: nitrógeno, propano e isobutano. El nitrógeno puede ocupar ambos tipos de jaulas. En cambio, el propano e isobutano solo pueden ocupar jaulas grandes (Carroll, 2009). En la Figura 3 se muestran los poliedros que conforman la estructura sII.

Hidrato tipo II (sII)

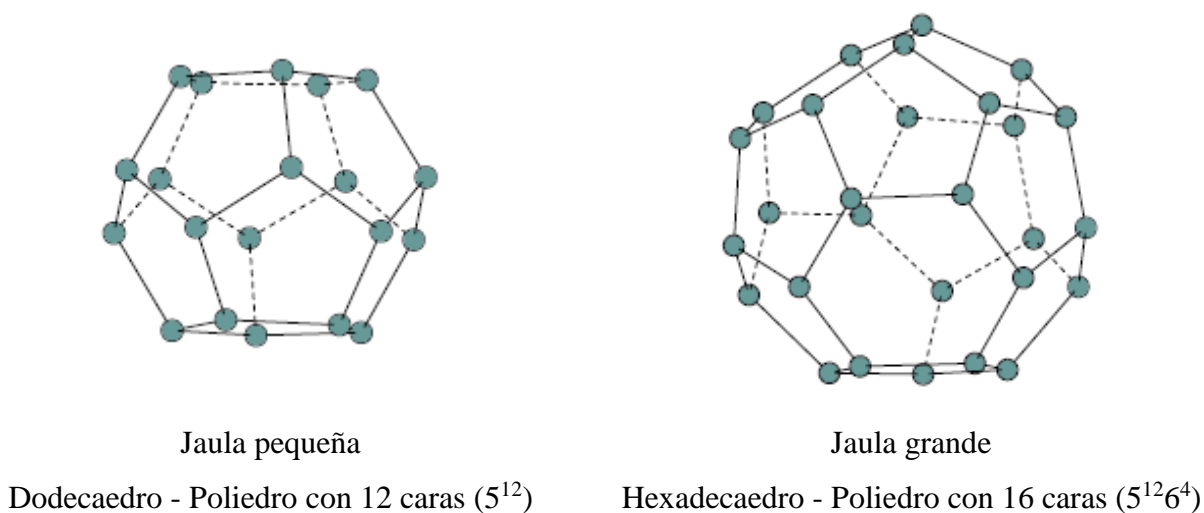


Figura 3: Hidrato sII.

Fuente: Giavarini y Hester (2011).

Hidrato con estructura sH: Los hidratos sH son menos comunes que los sI y sII. Para formar este tipo de hidrato se requiere una molécula pequeña (como el metano) y un compuesto formador Tipo H.

Los hidratos sH se conforman por tres tipos de jaulas. Las cuales son: un dodecaedro, este es un poliedro de 12 lados donde cada lado es un pentágono regular; un dodecaedro irregular con 3 lados cuadrados, 6 lados pentagonales y 3 lados hexagonales. Por último, se tiene un icosaedro, un poliedro de 20 lados con 12 lados pentagonales y 8 caras hexagonales (Carroll, 2009).

La estructura del hidrato sH tiene un enrejado hexagonal y esta se conforma de 34 moléculas de agua con las cuales se forman tres jaulas pequeñas, dos jaulas medianas y una grande. La notación de los hidratos sH es la siguiente: 5^{12} para una jaula pequeña, $4^35^66^3$ para una jaula mediana y $5^{12}6^8$ para la jaula grande (Giavarini y Hester, 2011).

Los hidratos sH son siempre hidratos dobles. Las moléculas huéspedes pequeñas, como el metano ocupan las jaulas pequeñas y medianas de la estructura mientras que una molécula más grande ocupa la jaula grande. Dado que se requieren dos formadores (dos compuestos) para formar un hidrato sH, es complicado estimar la composición teórica del hidrato (Carroll, 2009). Algunos compuestos formadores Tipo H son 2,2-dimetilbutano, metilciclopentano, metilciclohexano, entre otros.

En la Tabla 1 se muestra la comparación entre los tres tipos de hidratos descritos anteriormente.

Tabla 1: Comparación de hidratos sI, sII y sH.

Parámetros	Tipo I	Tipo II	Tipo H
Moléculas de agua por celda unitaria	46	136	34
Jaulas por celda unitaria			
Pequeña	6	16	3
Mediana	-	-	2
Grande	2	8	1
Formula Teórica*			
Todas las jaulas llenas	$X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$	$X \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$	$5X \cdot Y \cdot 34H_2O$
Fracción molar del formador de hidrato	0.1481	0.1500	0.1500
Solo jaulas grandes llenas	$X \cdot 7 \frac{2}{3} H_2O$	$X \cdot 17H_2O$	-
Fracción molar del formador de hidrato	0.1154	0.0556	-
Diámetro de la cavidad (Å)			
Pequeña	7.9	7.8	7.8
Mediana	-	-	8.1
Grande	8.6	9.5	11.2
Volumen de celda unitaria (m³)	1.728×10^{-27}	5.178×10^{-27}	-
Formadores típicos	CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ S, CO ₂	N ₂ , C ₃ H ₈ , i- C ₄ H ₁₀	CH ₄ + C ₅ H ₁₂ , entre otros.
*Donde X es el formador e Y es un formador Tipo H.			

Fuente: Elaboración propia a partir de datos de Carroll (2009).

1.2.3. Condiciones de formación

Las moléculas de agua en presencia de determinadas especies moleculares y a ciertas condiciones de temperatura y presión, se orientan alrededor de estas moléculas y forman un cristal sólido. El agua actúa como una estructura almacenadora que contiene moléculas huésped. La estructura formada por moléculas de agua se compone de cavidades que asemejan jaulas. Como se mencionó anteriormente, la estructura

sólida cristalina formada (hidrato de gas) es estabilizada mediante una fuerza atractiva de tipo van der Waals entre las moléculas huéspedes y las moléculas de agua (anfitrionas u hospedadoras). Cabe mencionar que las moléculas huéspedes pueden girar dentro de las jaulas formadas por el hidrato (Giavarini y Hester, 2011).

Para la formación de los hidratos de gas, hay condiciones que son necesarias de cumplirse. Las condiciones necesarias son: la presencia de la suficiente cantidad de agua; la presencia de moléculas huéspedes (moléculas formadoras de hidratos), las cuales suelen ser pequeñas (menores de 0.9 nm); las condiciones adecuadas de presión y temperatura para las moléculas huéspedes presentes (generalmente alta presión (mayor a 0.6 MPa) y baja temperatura (menor a 300 K)) (Giavarini y Hester, 2011; Shahnazar y Hasan, 2014).

1.3. Cinética de formación de hidratos de gas

La cinética de formación de los hidratos de gas, exhibe un comportamiento complejo debido a que la formación de los hidratos de gas involucra dos procesos acoplados. Los cuales son un proceso de nucleación estocástico (es decir, con variables aleatorias que dependen de un parámetro) y un proceso de crecimiento (Yin, et al., 2018).

El proceso de formación de los hidratos de gas se lleva a cabo en una secuencia de etapas, siendo la primera el tiempo de inducción. El tiempo de inducción se refiere al lapso de tiempo transcurrido hasta la aparición de un volumen detectable de la fase hidrato (es decir, macroscópicamente). Otra manera de referirse al tiempo de inducción es como el lapso de tiempo transcurrido hasta el consumo detectable de moles del gas formador de hidratos. En esta primera etapa es donde se lleva a cabo el proceso de nucleación.

Durante el tiempo de inducción, las condiciones de presión y temperatura están dentro de la región estable del hidrato. La formación del hidrato no se lleva a cabo en esta etapa debido a la metaestabilidad. La metaestabilidad se refiere a un sistema que se encuentra en equilibrio aparente, pero que puede cambiar a un estado más estable.

En la segunda etapa ocurre el periodo de crecimiento, donde hay crecimiento acelerado de los hidratos. Durante el periodo de crecimiento, las moléculas del gas son concentradas en las cavidades del hidrato. Las etapas 3 y 4, reflejan que conforme las moléculas de agua son consumidas por el hidrato, el consumo del gas formador también disminuye con el tiempo (Sloan y Koh, 2008).

En la Figura 4 se muestran las 4 etapas descritas anteriormente, empleando el método experimental isocórico, en donde el volumen es constante y la temperatura es la que cambia durante el experimento. Por otro lado, la Figura 5 indica el consumo de gas formador a través del tiempo, es decir, el consumo de gas en cada etapa que se describió anteriormente.

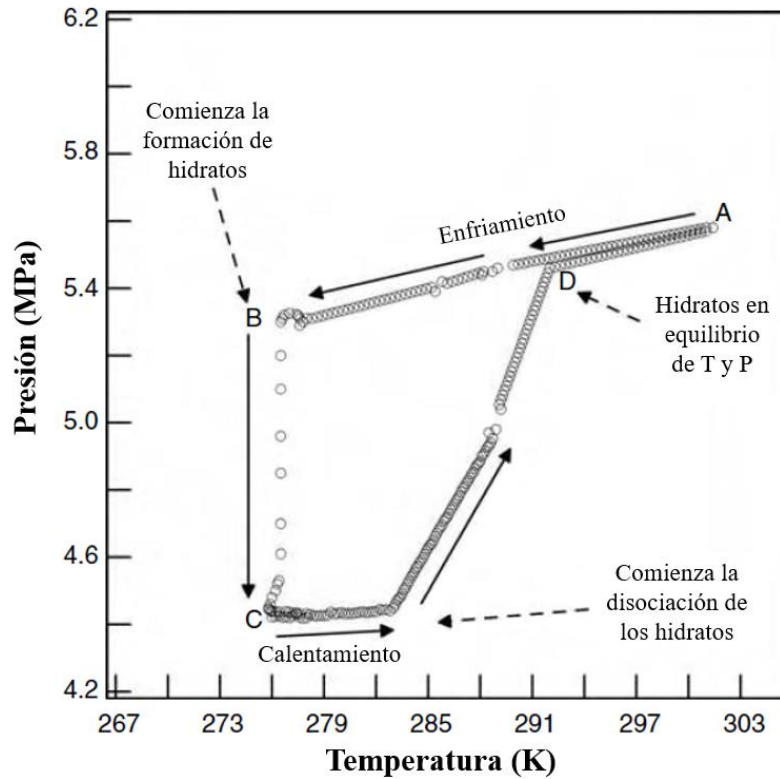


Figura 4: Diagrama de presión y temperatura de la formación de hidratos simples de metano.

Fuente: Sloan y Koh (2008).

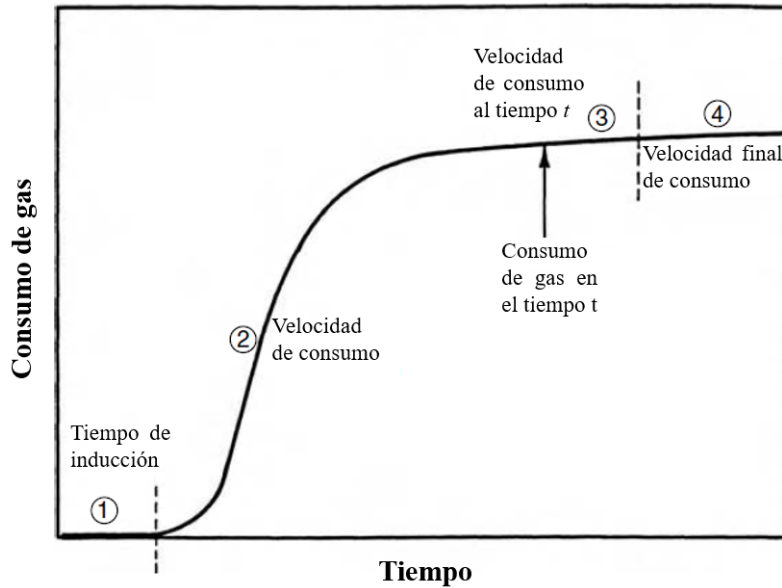


Figura 5: Diagrama de consumo de gas vs tiempo para la formación de hidratos

Fuente: Sloan y Koh (2008).

1.3.1. Nucleación

La nucleación de hidratos se refiere a la aparición del primer núcleo de cristal de hidrato visible o detectable a nivel macroscópico (Yin, et al., 2018).

Se han formulado varias hipótesis sobre la nucleación de hidratos, esto debido a la dificultad técnica para determinar visualmente en que consiste la nucleación de hidratos. La dificultad técnica consiste en que los eventos ocurridos en la nucleación pueden ocurrir en nanosegundos y en una escala de longitud nanométrica. Por lo cual, en la actualidad solo pueden verificarse las hipótesis mediante simulaciones moleculares (Cui, et al., 2018).

A continuación, se enlistan las principales hipótesis que hay en la nucleación de hidratos:

- Nucleación del grupo inestable.
- Nucleación de reacción.
- Nucleación de interface.
- Nucleación de hidratos en dos pasos.
- Nucleación de estructuración local.
- Nucleación de gota.

La hipótesis fundamental es la “nucleación del grupo inestable (cluster lábil)”, por lo cual, la atención se centra en esta hipótesis y se detalla a continuación.

La hipótesis de nucleación del grupo inestable fue propuesta por Sloan y Fleyfel a partir del hielo y por Muller-Bongartz y colaboradores a partir del agua. Esta teoría se basa en que el grupo inestable se difunde en el agua como una entidad única y que el núcleo tiene un tamaño crítico, el cual está formado por la aglomeración de estos grupos inestables (Cui, et al., 2018).

La hipótesis de la nucleación a partir del hielo es una serie de cuatro etapas consecutivas de reacción, las cuales son las siguientes (Cui, et al., 2018; Sloan y Fleyfel, 1991):

Primera etapa: Las moléculas de agua libre localizadas en la superficie del hielo se aglomeran alrededor de la molécula del gas formador para formar cavidades inestables 5^{12} .

Segunda etapa: Las cavidades que encierran a la molécula huésped oscilan entre cavidades 5^{12} de estructuras sI y sII. Después se forman pequeñas unidades de sI o sII por medio de compartir vértices o caras, respectivamente.

Tercera etapa: Las partículas son metaestables y solo una fracción de estas partículas puede continuar creciendo hasta eventualmente alcanzar el tamaño crítico de núcleo.

Cuarta etapa: Las partículas crecen más allá de los cristales de tamaño crítico, por lo que se dice que crecen secuencialmente. Este es el final de la nucleación y las partículas cristalinas crecen hasta que se agota una fase, es decir, el hielo o el gas.

Una extensión de la hipótesis de nucleación del grupo inestable fue realizada por Christiansen y Sloan para la nucleación de hidratos a partir de agua líquida. El proceso de nucleación propuesto se describe en las siguientes cuatro etapas (Cui, et al., 2018):

- 1) **Condición inicial:** Hay agua pura sin moléculas huésped, pero con varias estructuras de anillo inestables y transitorias, de pentámeros y hexámeros.

- 2) **Grupos inestables:** Las moléculas de agua se reorganizan alrededor de las moléculas huéspedes disueltas para formar grupos inestables. Los grupos inestables están siempre presentes a pesar de poder descomponerse nuevamente en agua. El tamaño del grupo inestable con diferentes números de moléculas de agua coordinadas depende del tamaño de las moléculas de gas disueltas.
- 3) **Aglomeración:** Los grupos inestables actúan como bloques de construcción en la formación de hidratos y aglomerados como consecuencia de la unión hidrofóbica. Estas aglomeraciones pueden crecer o reducirse hasta alcanzar el tamaño crítico.
- 4) **Nucleación primaria y crecimiento:** Cuando el tamaño de las aglomeraciones del grupo alcanza un valor crítico, se forman celdas unitarias y comienza el periodo de crecimiento.

En la Figura 6 se puede observar el proceso de nucleación propuesto en la hipótesis de nucleación del grupo inestable a partir de agua líquida.

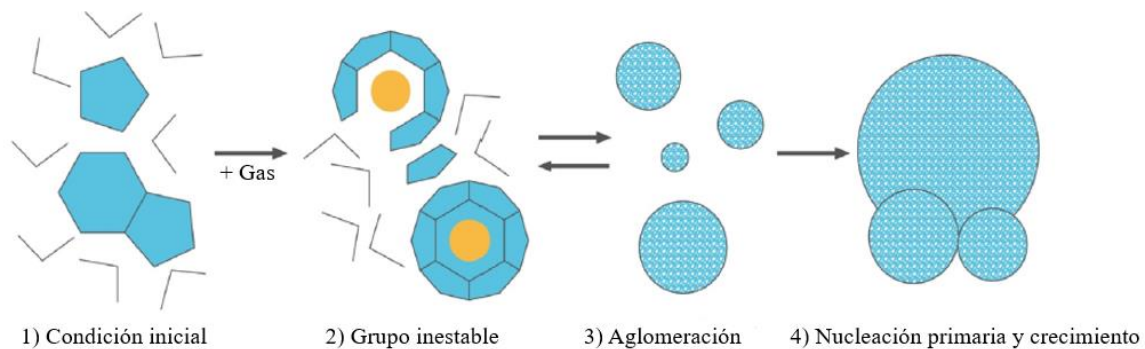


Figura 6: Mecanismo cinético propuesto de la formación de hidratos a partir del agua líquida.

Fuente: Cui, et al (2018).

Experimentalmente es complicado demostrar la hipótesis de nucleación del grupo inestable, pero la evidencia proveniente de simulaciones dinámicas moleculares de microsegundos da sustento a esta hipótesis (Cui, et al., 2018).

1.3.1.1. Efecto memoria

Hay temas que surgen derivados del estudio sobre la nucleación de hidratos, uno de ellos es el efecto memoria. Este se basa en observaciones que indican que el hidrato de gas se forma con mayor facilidad y velocidad, cuando el agua se obtiene de hidrato descompuesto, que cuando se obtiene de agua fresca. Por lo tanto, la historia térmica de las moléculas de agua podría reducir el tiempo de inducción de los hidratos (Cui, et al., 2018).

El efecto memoria se considera un fenómeno complejo, debido a que ocurre ocasionalmente y no en todos los sistemas de hidratos. Con base a estudios teóricos y experimentales, hay tres propuestas de mecanismos para el efecto memoria, las cuales se describen a continuación (Cui, et al., 2018):

Mecanismo de estructura residual: Este fue el primer y más popular mecanismo para abordar el tema del efecto memoria. Este mecanismo consiste en que las estructuras residuales permanecen en fase líquida después de la disolución del hidrato de gas, lo cual promueve la reformación del hidrato.

Mecanismo de sobresaturación de la molécula huésped: Este mecanismo atribuye el efecto memoria a la sobresaturación de las moléculas huéspedes, después de la descomposición del hidrato. La sobresaturación está presente durante la formación y disociación del hidrato de gas. Mediante simulaciones computacionales con moléculas de metano se ha demostrado que, en áreas con una concentración abundante de moléculas de metano la nucleación se lleva a cabo con mayor facilidad.

Mecanismo de impresión de impurezas: Este mecanismo fue propuesto por el efecto memoria de sistemas heterogéneos. En donde las impurezas actúan como sitios de nucleación. En este caso el efecto memoria ocurre debido a la alteración de los estados superficiales de las partículas de impureza. Una vez que los cristales del hidrato nuclearon en la superficie, la superficie fue impresa. Estas impresiones superficiales pueden permanecer en la solución después de la descomposición del hidrato durante un tiempo, lo cual ofrece al efecto memoria la oportunidad de aparecer.

1.3.2. Crecimiento

El proceso de crecimiento de hidratos implica el crecimiento continuo de un núcleo de hidrato estable a hidratos sólidos hasta alcanzar una condición estable (Yin, et al., 2018). En la Figura 7 se ejemplifica la formación de hidratos en un sistema agitado a escala de laboratorio.

La Figura 7 demuestra de manera esquemática que la velocidad de consumo de gas representa la velocidad de formación, la cual es controlada por el proceso de disolución e inducción del gas, nucleación del hidrato y procesos de crecimiento (Yin, et al., 2018).

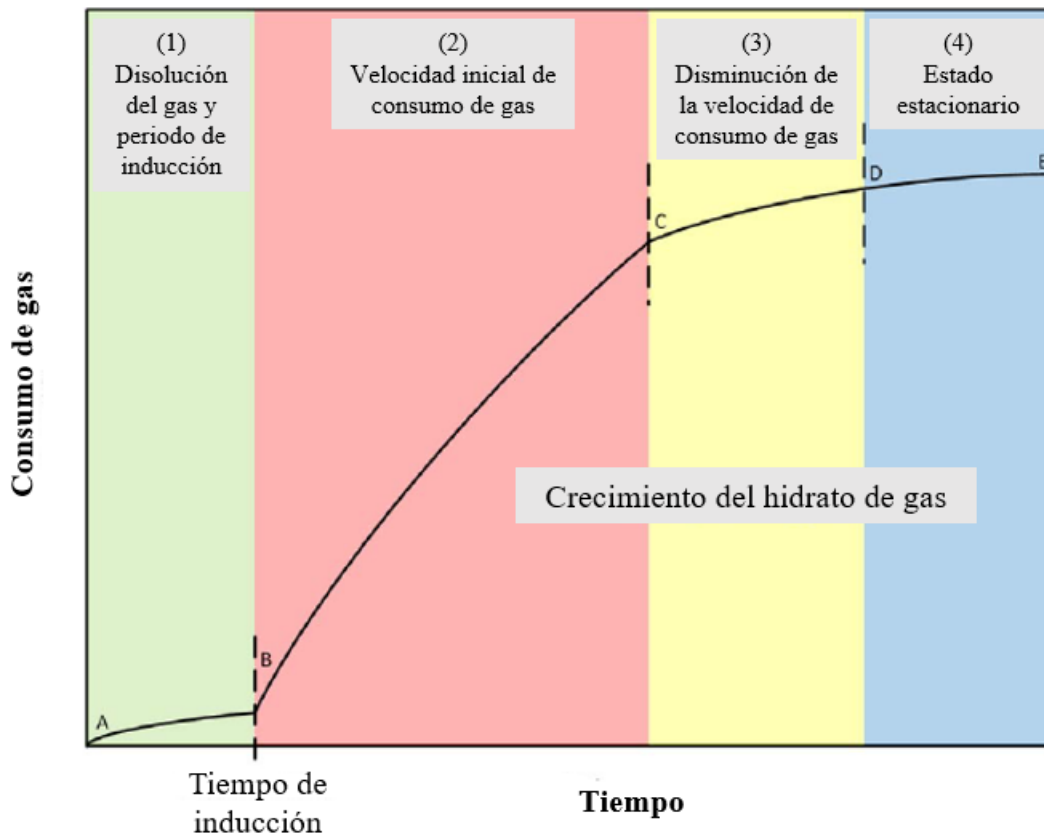


Figura 7: Formación de hidratos de gas en un sistema agitado.

Fuente: Yin, et al (2018).

En la región 1 se lleva a cabo la disolución del gas y el periodo de nucleación del hidrato.

Las regiones 2, 3 y 4 muestran las diferentes etapas de crecimiento del hidrato. En la región 2, hay un crecimiento acelerado del hidrato y un incremento significativo en el consumo de gas. En la región 3, la

velocidad de formación de hidratos disminuye gradualmente con el tiempo y se desacelera completamente al final del proceso de formación de hidratos. La razón por la que ocurre la disminución gradual de la velocidad de formación de hidratos en la región 3, se debe a que, durante el periodo de crecimiento del hidrato, las moléculas de gas se transportan de la fase vapor a la fase líquida y se empaquetan densamente en las jaulas de los hidratos. Conforme las moléculas de agua y gas se consumen durante la formación de hidratos, la velocidad de formación disminuirá. En la región 4, se alcanza el estado estable y este podría deberse al consumo completo del agua y gas, disponible en el sistema. Otras razones podrían ser la limitación de la transferencia de masa o calor, lo cual resulta en pequeñas fuerzas impulsoras y una lenta velocidad de formación de hidratos. El hidrato se considera estable en el punto E.

El crecimiento de los hidratos se considera un fenómeno interfacial complicado, que implica la distribución de múltiples componentes (agua, gas e hidrato) en múltiples fases (acuosa, gaseosa e hidrato) a nivel multiescala (molecular o macroscópica) (Yin, et al., 2018).

A nivel macroscópico, la velocidad de crecimiento de los hidratos de gas se cuantifica típicamente en función de la velocidad del consumo de gas, que se calcula a partir de la medición de la presión y la temperatura. Por otro lado, se tienen las técnicas de visualización directa sobre el espesor de la capa del hidrato y la morfología (Yin, et al., 2018).

A nivel microscópico, el crecimiento de hidratos puede considerarse una combinación de tres factores diferentes, los cuales son (Yin, et al., 2018):

- Transferencia de masa de moléculas de agua y gas a la superficie del hidrato en crecimiento.
- La cinética intrínseca de crecimiento del hidrato en la superficie del hidrato.
- Transporte del calor liberado de la reacción exotérmica de la formación del hidrato, lejos de la superficie del cristal en crecimiento.

1.3.3. Disociación

La disociación de los hidratos de gas es un proceso endotérmico, en el cual se suministra calor para romper los puentes de hidrogeno presentes entre las moléculas de agua y además interrumpir las interacciones de las fuerzas de Van der Waals que hay entre la molécula huésped y las del agua que forman la estructura

de enrejado del hidrato. Por lo tanto, el resultado de suministrar calor es descomponer el hidrato en agua y gas (Sloan y Koh, (2008).

A nivel industrial ha sido necesario conocer las condiciones de disociación de los hidratos de gas natural (mezcla de hidrocarburos simples en la cual se encuentra el metano en mayor proporción), para evitar tapones en líneas de extracción de crudo o gas que son provocados por la formación de los hidratos. Otro interés que ha surgido es para la producción de gas natural a partir de depósitos de hidratos (Yin, et al., 2016). Teniendo en cuenta lo anterior, la curva de equilibrio de la fase hidrato es un criterio para la existencia de los hidratos de gas. Los hidratos son estables cuando las condiciones de P-T están por encima de la curva de equilibrio, la cual es particular para cada tipo de hidrato. La disociación de los hidratos se lleva a cabo cuando las condiciones de P-T se encuentran por debajo de la curva de equilibrio. Para la disociación de los hidratos de gas natural se tienen tres métodos principales, los cuales son: despresurización, estimulación térmica y la inyección de un inhibidor químico (Yang, et al., 2019).

1.4. Aplicaciones potenciales de los hidratos de gas

El estudio de los hidratos de gas ha estado principalmente enfocado en prevenir su formación. Los hidratos de gas han sido considerados como un problema debido a que en ocasiones pueden llegar a bloquear tuberías en la industria petrolera, esto representa pérdida de producción, daño en tuberías, pérdidas económicas y un mayor riesgo en las actividades operativas (Giavarini y Hester, 2011). Por otro lado, también hay investigaciones que han considerado la formación de hidratos de manera controlada para aplicaciones positivas y novedosas (Giavarini y Hester, 2011; Eslamimanesh, et al., 2012). A continuación, se muestran diversas aplicaciones de los hidratos de gas (Eslamimanesh, et al., 2012):

Suministro de gas: Las reservas naturales de hidratos de gas existentes en la tierra, se pueden utilizar como suministro de gas natural, para la creciente demanda global. Se estima que la cantidad de gas metano contenida en las reservas es de 10^{16} m³ y también se considera que existen más reservas en el mundo de carbono orgánico (presente como metano) que de cualquier otra forma de combustible fósil.

Hay tres métodos generales para producción de metano a partir de reservas de hidratos de gas, los cuales son los siguientes:

- Reducción de la presión en los depósitos (reservas) a condiciones por debajo de la presión de equilibrio del hidrato de gas.
- Aumentar la temperatura del depósito, calentando hasta una temperatura superior a la de disociación del hidrato de gas.
- Adición de gases alternativos (como el CO₂) o de inhibidores (como el metanol), para que con un gas alternativo se reemplace al metano dentro de la estructura o con un compuesto inhibidor se cambien las condiciones de estabilidad del hidrato de gas.

En la actualidad, aun no se produce gas natural a partir de los depósitos de hidratos de gas a nivel industrial. Se considera con un enfoque prometedor la explotación de gas natural por este medio en el futuro, debido a que las reservas convencionales de gas natural se están agotando.

Almacenamiento de gas: Las estructuras de hidratos de gas han sido consideradas como potenciales medios de almacenamiento y transporte de varios gases. Los hidratos de gas proporcionan mayor seguridad en el almacenamiento y transporte, además de volúmenes de proceso menores en comparación con los métodos convencionales de almacenamiento como la licuefacción. Por otro lado, estudios económicos han mostrado que el costo de capital para el transporte de gas natural en forma de hidratos es menor que el gas natural licuado, esto es debido a una menor inversión en infraestructura y equipo.

El almacenamiento de hidrogeno en hidratos de gas también ha sido de interés en diversos estudios, para su posible aplicación.

Separación de CO₂: La captura y secuestro de CO₂ se ha convertido en un área importante de investigación con la finalidad de mitigar las emisiones de este gas. La separación del CO₂ es económicamente costosa, por lo cual se evalúan y desarrollan tecnologías energéticamente eficientes y amigables con el ambiente. Una de estas tecnologías es mediante la técnica de la formación de hidratos de gas. Debido a la diferencia de afinidades entre el CO₂ y otros gases, cuando se forman los cristales del hidrato a partir de una mezcla binaria de gases, la fase hidrato se enriquece en CO₂ (las moléculas de CO₂ se quedan atrapadas en las cavidades del hidrato) y la concentración de la fase gaseosa aumenta en otro gas. La fase hidrato se puede disociar mediante despresurización o calentamiento y en consecuencia el CO₂ se puede recuperar.

Para un diseño eficiente de este proceso se requiere de datos confiables de equilibrio de fases. En la actualidad la separación del CO₂ empleando hidratos de gas es considerada una tecnología de captura a largo plazo.

Separación de metano: El metano es el componente principal en el gas natural, en consecuencia, la separación del metano de las corrientes emitidas de gas industrial ha atraído la atención de investigadores. La formación de hidratos de gas se ha propuesto para el proceso de separación, pero la factibilidad económica se basa principalmente en el precio de promotores termodinámicos para reducir la presión y aumentar la temperatura de los pasos de la separación.

Separación de petróleo y gas: La composición de una mezcla formadora de hidrato es diferente a la composición de la fase hidrato, es por esta razón que la formación de hidratos de gas se puede aplicar con un enfoque alternativo a la técnica convencional de separación de gas-líquido (fraccionamiento). Se han realizado propuestas de procesos para la extracción a baja temperatura y para la separación de petróleo y gas en una plataforma mediante el uso de hidratos de gas.

Proceso de desalinización: La tecnología de desalinización y tratamiento de agua utilizando hidratos de gas con distintos formadores de hidratos, puede funcionar de mejor manera que los procesos de desalinización tradicionales. El uso de hidratos de gas es de particular interés porque solo el agua y un refrigerante apropiado (formador de hidrato) pueden formarlos a temperatura ambiente y presión atmosférica. En este caso el hidrato de gas puede disociarse y producir una fase de agua pura mientras que el refrigerante liberado se puede reciclar. Desde 1940 a la actualidad se han realizado numerosos estudios para diseñar procesos de desalinización de manera eficiente y económica mediante el uso de hidratos de gas. Los resultados de estos estudios indican que la formación de los hidratos de gas debe ser en presencia de un promotor termodinámico, para que el proceso de desalinización sea económicamente viable.

Bioteología: La formación de hidratos de gas en soluciones micelares que contienen proteínas, el control de enzimas en sistemas biológicos, la recuperación de proteínas y la aplicación en sistemas de administración de fármacos, son ejemplos de la formación de hidratos en el campo de la bioingeniería. El enfoque de los hidratos de gas hacia la bioingeniería es relativamente nuevo y ha tenido un crecimiento en el estudio de aplicaciones.

Ingeniería de alimentos: La concentración de soluciones acuosas diluidas que utilizan la formación de hidratos de gas es similar que la concentración por congelación, pero es económicamente más factible porque los hidratos pueden formarse a temperaturas superiores del punto de fusión del agua. Se han realizado estudios que reportan las características de los hidratos refrigerantes en una variedad de soluciones acuosas que contienen carbohidratos, lípidos o proteínas.

1.5. Equilibrio de fases

Cuando dos fases se ponen en contacto, tienden a intercambiar sus componentes hasta que la composición de cada fase alcanza un valor constante, al alcanzar este estado, las fases están en equilibrio. Las composiciones de equilibrio de dos fases frecuentemente son muy diferentes entre sí y justamente esa diferencia permite separar mezclas por operaciones unitarias como por ejemplo la extracción y la destilación. Las composiciones de equilibrio de cada fase dependen de diversas variables como la temperatura, la presión, naturaleza química y las concentraciones de las sustancias en la mezcla. La termodinámica del equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades (principalmente entre temperatura, presión y composición) que se cumplen finalmente cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio, en el que cesa cualquier tendencia hacia futuros cambios (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes, 2000).

Se establecen relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que pueden intercambiar libremente materia y energía.

Por fase homogénea en equilibrio se entiende cualquier región del espacio donde las propiedades intensivas tienen el mismo valor en cualquier punto de existencia de la fase. Las propiedades intensivas son independientes de la masa, tamaño o forma de la fase y las propiedades de mayor interés son temperatura, densidad, presión y composición.

El número de propiedades intensivas que debe estar especificado, para fijar sin ambigüedades el estado de equilibrio, viene dado por la regla de las fases de Gibbs (Prausnitz, Lichtenthaler, y Gomes, 2000).

1.5.1. Regla de fases

La formación de los hidratos de gas es un proceso físico, en donde las especies involucradas no sufren una reacción química, por lo tanto, en sistemas que se encuentran presentes hidratos de gas se aplica la regla

de las fases de Gibbs para sistemas no reactivos. Esta regla resulta de una reducción algebraica del número de variables que caracterizan el estado intensivo de un sistema y del número de ecuaciones independientes que lo describen. Un sistema con N número de componentes y π número de fases en equilibrio, se puede caracterizar completamente al conocer la temperatura (T), la presión (p) y la composición de cada fase (Beltran, Bruusgaard y Servio, 2012).

La regla de fases está definida por la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones independientes que las conectan, lo cual se expresa de la siguiente manera:

$$F = N - \pi + 2$$

donde:

F = Grado de libertad

N = Numero de componentes

π = Numero de fases en equilibrio

Los grados de libertad representan el número de variables intensivas que pueden ser fijadas independientemente (Beltran, Bruusgaard y Servio, 2012).

En sistemas univariantes se necesita solo controlar una variable para establecer el equilibrio. Las variables que preferentemente se manipulan son la temperatura o la presión. La variable elegida es necesaria para justificar el punto de equilibrio, por lo cual se requieren lecturas de presión y temperatura. Un ejemplo de sistema univariante sería el sistema dióxido de carbono-agua en equilibrio (hidrato + liquido + vapor). Para este caso se tiene que $N = 2$ y $\pi = 3$, por lo tanto, $F = 1$. Un sistema univariante se representa por medio de una curva y la manera más común de representar el equilibrio univariante para los sistemas de hidratos es con diagramas como el presentado en la Figura 8 (Beltran, Bruusgaard y Servio, 2012). En la Figura 8, se puede observar que por encima de la curva hay una región hidrato (H) - liquido (L_w), donde se deben especificar dos variables intensivas independientes. De la misma manera, debajo de la curva hay una región Liquido (L_w) - Vapor (V) y también se deben especificar dos variables intensivas independientes. En cambio, en la curva de equilibrio (Hidrato (H) + Liquido (L_w) + Vapor (V)) solo debe especificar una variable intensiva independiente.

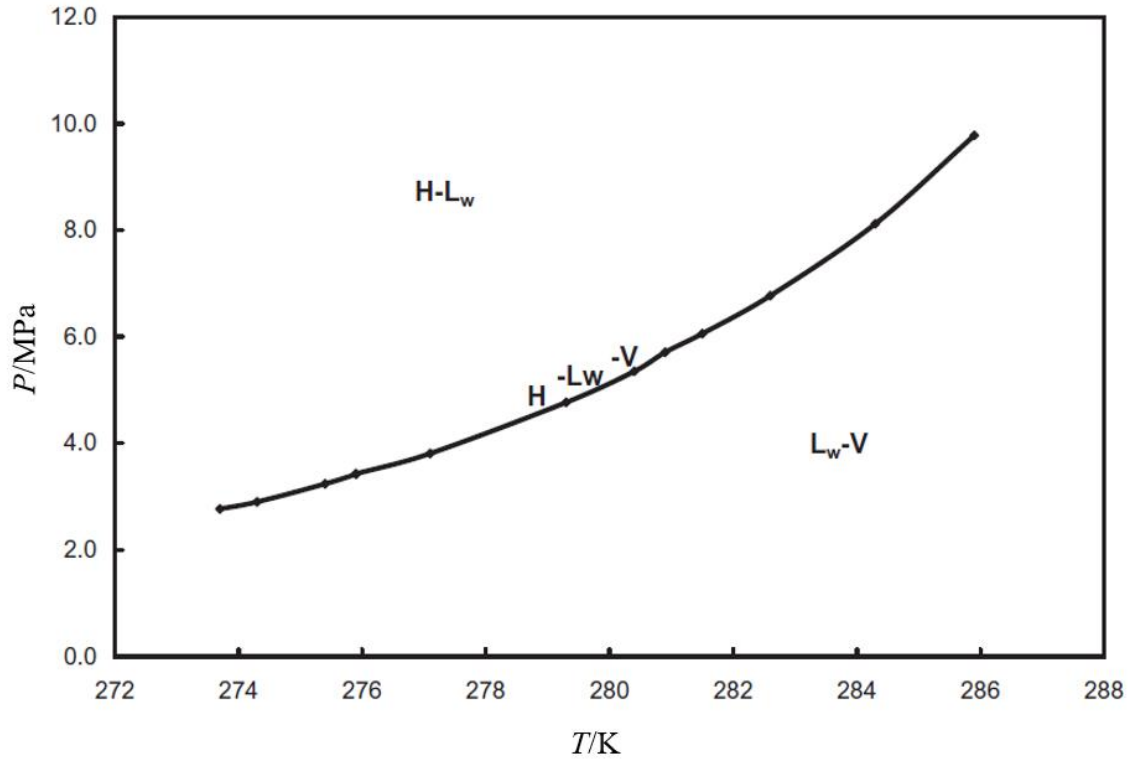


Figura 8: Curva de equilibrio del sistema dióxido de carbono-agua (sistema univariante).

Fuente: Beltran, Bruusgaard y Servio (2012).

Los sistemas divariantes tienen dos grados de libertad, aplicando la regla de fases de Gibbs. Un ejemplo de este tipo de sistema es la mezcla metano + dióxido de carbono + agua en equilibrio (Hidrato + Líquido + Vapor). Para este caso se tiene que $N = 3$ y $\pi = 3$, por lo tanto, $F = 2$. Geométricamente un sistema divariante se representa por medio de una superficie y dos equilibrios, se requieren variables intensivas independientes, para fijar un punto de equilibrio único (Beltran, Bruusgaard y Servio, 2012).

1.5.2. Diagrama de fases

Los diagramas de fase de hidrato para sistemas de agua - hidrocarburos proporcionan una visión general de los cálculos del equilibrio presión - temperatura de las tres fases existentes (Agua Líquida (L_w) – Hidrato (H)- Vapor (V)) en este tipo de sistemas. El comportamiento de las fases de las mezclas de agua – hidrocarburos difieren significativamente de las mezclas que contienen únicamente hidrocarburos. Las diferencias surgen de dos efectos, uno es la formación de hidratos con moléculas pequeñas de

hidrocarburos y el otro que las moléculas de agua e hidrocarburos son totalmente distintas, lo que provoca que se formen dos fases líquidas, cada una con una solubilidad baja en la otra (Sloan y Koh, 2008).

En la Figura 9 se presenta un diagrama de fases típico para una mezcla de agua con un hidrocarburo ligero (gaseoso). La Figura 9 muestra que la formación de hidratos se favorece a baja temperatura y alta presión. Por otro lado, se observa una serie de puntos que destacan en el diagrama. A continuación, se explica el significado de cada punto (Adewumi, 2018):

- El punto crítico trifásico es el punto C en el diagrama, este representa la condición donde el hidrocarburo líquido y gaseoso se fusionan en una sola fase de hidrocarburos en equilibrio con agua líquida.
- El punto Q_2 es el punto cuádruple superior, donde cuatro fases (agua líquida, hidrocarburo líquido, hidrocarburo gaseoso e hidrato sólido) se encuentran en equilibrio.
- El punto Q_1 , el punto cuádruple inferior, generalmente ocurre a 273.15 K (punto de congelación del hielo) donde cuatro fases (agua sólida, hidrato, agua líquida e hidrocarburo gaseoso) se encuentran en equilibrio.

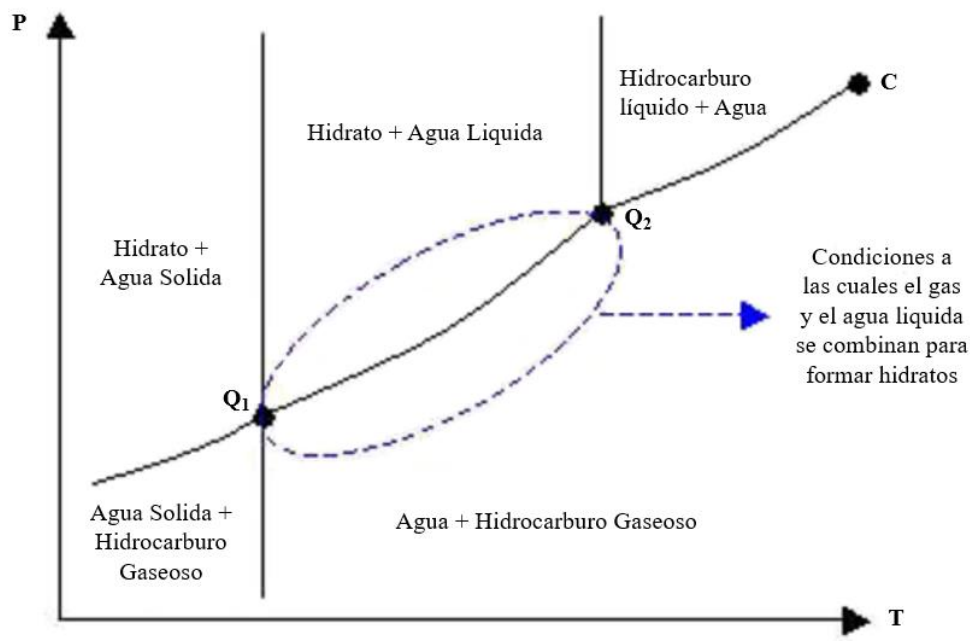


Figura 9: Diagrama de fases para un sistema Agua + Hidrocarburo Ligero.

Fuente: Adewumi (2018).

Para posibles aplicaciones, la línea de equilibrio más importante en la Figura 9 es el segmento Q_1Q_2 . Este segmento representa las condiciones para la formación o disociación de hidratos, una información importante para las potenciales aplicaciones (Adewumi, 2018).

En la Figura 10 se muestra el diagrama de fases para hidrocarburos ligeros que son formadores de hidratos y en ella se podrá observar los puntos cuádruples superior e inferior de cada compuesto. La nomenclatura utilizada en la Figura 10, tiene el siguiente significado: L_w = Agua Líquida, H = Hidrato, V = Vapor (Hidrocarburo Gaseoso), I = Agua Solida (Hielo) y L_{HC} = Hidrocarburo Líquido.

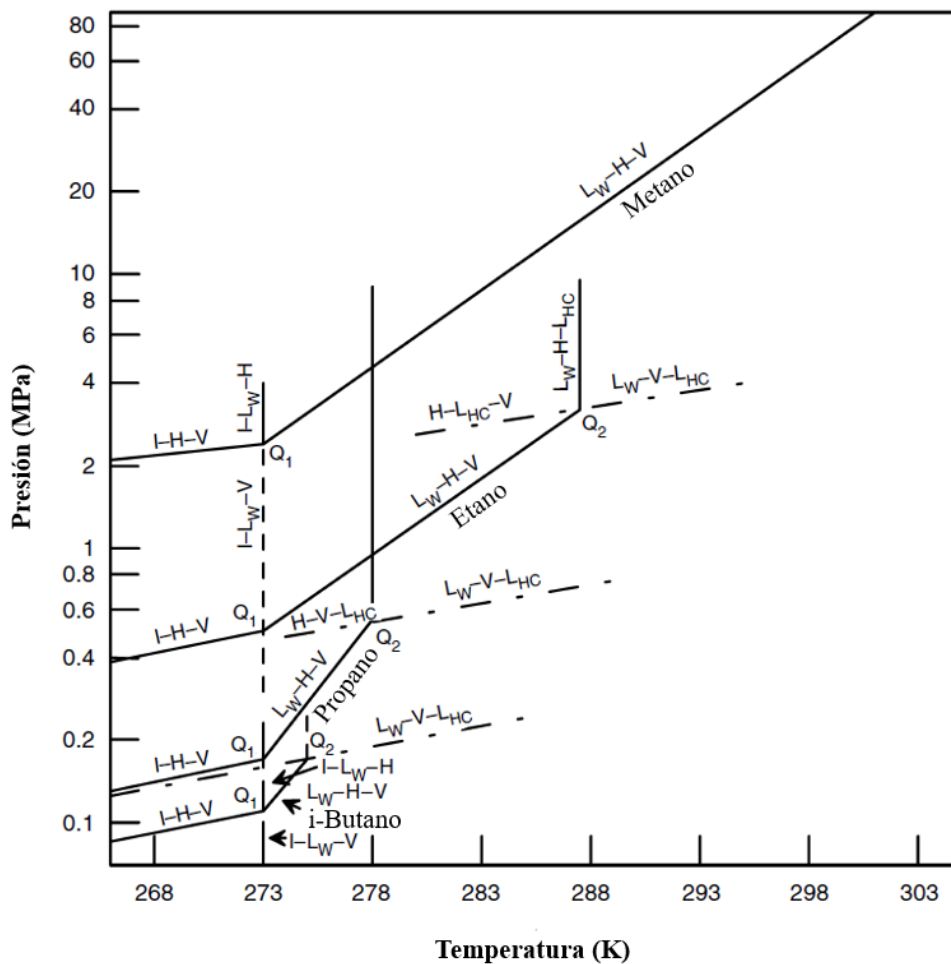


Figura 10: Diagrama de fases de hidrocarburos ligeros formadores de hidratos.

Fuente: Sloan y Koh (2008).

1.6. Promotores termodinámicos

Las condiciones para el proceso de formación de hidratos de gas son a alta presión y baja temperatura, esta situación puede resultar en altos costos para la potencial aplicación industrial de los hidratos (Mohammadi, Eslamimanesh, Richon, 2013). Por esta razón, existen varias investigaciones con diferentes aditivos para que las condiciones de proceso sean más favorables. Los aditivos que promueven la formación de los hidratos de gas al cambiar la curva de equilibrio de fase hacia condiciones de menor presión y mayor temperatura son llamados promotores termodinámicos (Sangwai y Oellrich, 2014).

Los promotores se pueden clasificar de manera general en dos grupos, de acuerdo a su influencia en la estructura de la “jaula”. Por lo tanto, se tiene el grupo 1 que son los que no tienen efecto en la estructura del hidrato. El Tetrahidrofurano (THF) y Ciclopentano (CP) son ejemplos de compuestos que pertenecen al grupo 1. Por otro lado, se tiene al grupo 2, los cuales si alteran la estructura del hidrato convirtiéndola en semicladrato. Los Halogenuros de Tetra-n-alkilamonio como el Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB) y Fluoruro de Tetrabutil amonio son compuestos que pertenecen al grupo 2 (Luo, et al., 2018).

El TBAB ha sido objeto de diversos estudios, el interés ha surgido debido a las ventajas que proporciona el TBAB frente a los promotores orgánicos como THF y CP. Las principales desventajas de los compuestos orgánicos son: elevada volatilidad, no son amigables con el ambiente y en los sistemas que son adicionados hay una menor capacidad de almacenamiento de gas (Mohammadi, Eslamimanesh, Richon, 2013).

1.6.1. Semicladrato de TBAB

Los semicladratos surgen con la adición de un promotor termodinámico, estos son hidratos que cuentan con cavidades incompletas, es decir que la estructura se rompe con la finalidad de encerrar la molécula de mayor tamaño (catión) de un promotor, en el caso de la molécula de menor tamaño (anión), esta es parte de la estructura (Zhao, et al., 2018). El semicladrato de TBAB comparte muchas propiedades físicas y químicas con las estructuras sI y sII de los hidratos de gas convencionales. En las cavidades o “jaulas” del semicladrato, el catión Tetrabutil Amonio (TBA^+) se encuentra encerrado en jaulas grandes, dos tetradecaedricas y dos pentadecaedricas. De las jaulas contenedoras de TBA^+ se deriva el nombre de semicladrato, debido a que parte de la estructura se rompe para poder encerrarla, ya que es una molécula de gran tamaño. En el caso del anión de Br^- , este forma parte de la estructura del semicladrato en conjunto

con las moléculas de agua. Moléculas pequeñas también son atrapadas (como CH₄, CO₂ y N₂) en el semicladrato en jaulas dodecaedricas. En la Figura 11 se muestra un semicladrato de TBAB, en donde las esferas son moléculas de gas, la estructura gris es el TBA⁺, la estructura en rojo son moléculas de agua unidas por puentes de hidrogeno y la parte oscura de la estructura representa las moléculas de Br⁻ (Luo, et al., 2018; Shimada, et al., 2005)

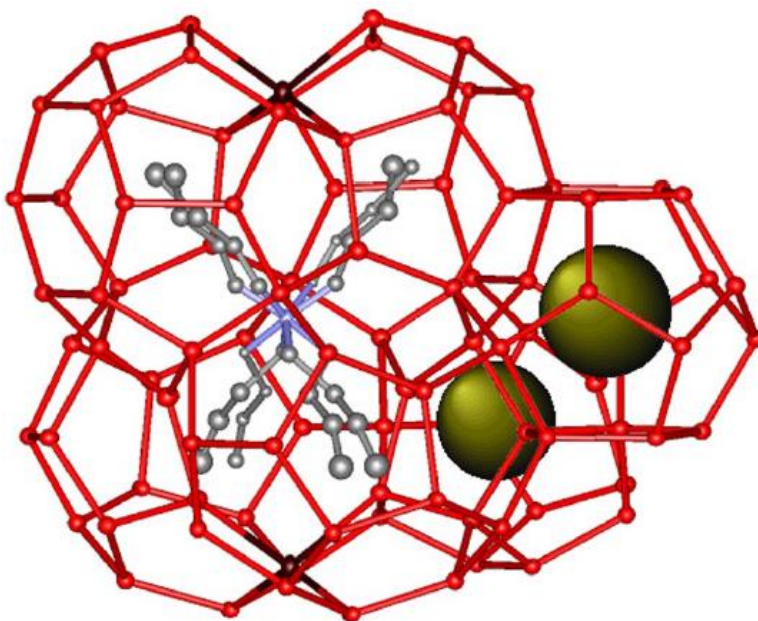


Figura 11: Semicladrato de TBAB.

Fuente: Shimada, et al (2005).

Cabe mencionar que el número de hidratación de un semicladrato de TBAB es 38, es decir, se requiere una molécula de TBAB y 38 moléculas de agua para formar una estructura de semicladrato de TBAB (Shimada, et al., 2005).

1.7. Inhibidores termodinámicos

En la industria petrolera se ha buscado evitar la obstrucción de hidratos en tuberías. Para garantizar el flujo, el método que actualmente se utiliza es la inyección de un inhibidor. Existen tres tipos de inhibidores, los cuales son: termodinámicos, cinéticos y antiaglomerados, los últimos dos se conocen como inhibidores de dosis bajas. Los inhibidores termodinámicos son compuestos (como alcoholes,

glicoles y electrolitos) que alteran las condiciones bajo las cuales se pueden formar hidratos, evitando que se formen hidratos en una tubería. El desplazamiento de la curva de equilibrio provoca que la formación y disociación de los hidratos sea a menor temperatura y alta presión (Lee, et al., 2014; Tariq, et al., 2014; Wang, Fan y Lang, 2019).

Los alcoholes son los inhibidores termodinámicos más utilizados. Los alcoholes interrumpen la red de puentes de hidrógeno del agua, esto causa que se inhiba la formación de hidratos de gas. Otro aspecto a considerar es que, de acuerdo a investigaciones recientes se ha informado que ciertos alcoholes pueden actuar como huéspedes en las estructuras de los hidratos (sII), para esto deben estar en presencia de gases hidrofóbicos (como CH_4 y CO_2). Cabe señalar que, un alcohol que ha mostrado una inhibición significativa en diversos estudios es el 1-Propanol en presencia del CO_2 , pero puede ser huésped (en baja medida) en el hidrato (Lee, et al., 2014).

1.8. Métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases

La medición del equilibrio de fases a altas presiones es el método más adecuado para determinar el comportamiento de fases, esto es debido a que las mediciones son más complejas en comparación de presiones moderadas o presión atmosférica. La complejidad radica en las considerables desviaciones del comportamiento ideal, por consiguiente, la predicción del equilibrio de fases disminuye su precisión en comparación con predicciones a baja presión.

Distintos métodos son utilizados para medir el equilibrio de fases a alta presión, pero debe considerarse que no hay método que determine todos los fenómenos que suceden en un sistema. En la Figura 12, se muestra la clasificación de los métodos experimentales para la investigación del equilibrio de fase a alta presión. A partir de la Figura 12, se puede distinguir que hay dos clases principales de métodos, la distinción se dará dependiendo de cómo se determinen las composiciones de las fases de equilibrio (analíticamente o no) y si la mezcla a investigar ha sido sintetizada con una composición conocida con precisión o no. De manera general, estas dos clases principales son: métodos analíticos y métodos sintéticos (Dohrn, Peper y Fonseca, 2010).

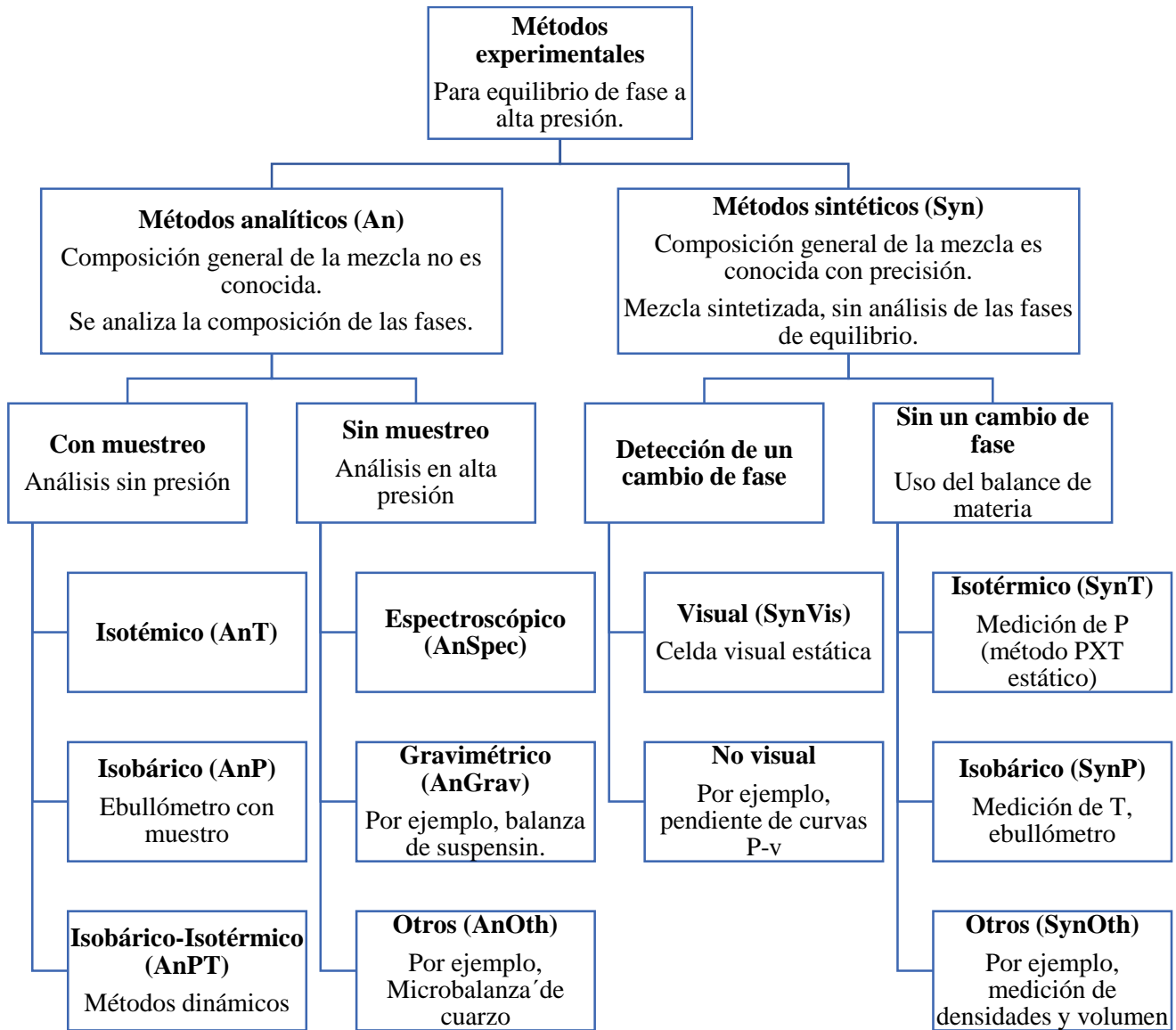


Figura 12: Clasificación de los métodos experimentales para el equilibrio de fases a alta presión.

Fuente: Dohrn, Peper y Fonseca (2010).

A continuación, se describe la clasificación de los métodos experimentales para el equilibrio de fases a altas presiones, que se muestra en la Figura 12 (Dohrn, Peper y Fonseca, 2010):

Métodos analíticos (An): Estos métodos implican la determinación analítica de las composiciones de las fases coexistentes. En la celda de equilibrio se adicionan los componentes para el experimento, la composición general de la mezcla no se conoce con precisión. Cuando la mezcla bajo condiciones deseadas de presión y temperatura se separa en dos o más fases, la composición de las fases se analiza. Se

analiza con muestreo y análisis bajo presión ambiental o sin muestreo utilizando métodos fisicoquímicos de análisis dentro de la celda de equilibrio bajo presión.

Métodos analíticos isotérmicos (AnT): La característica de los métodos isotérmicos es que la temperatura del sistema se mantiene constante durante el proceso de equilibrio. Las propiedades de equilibrio como la presión y composición de las fases alcanzan valores de equilibrio, pero dependen de otras variables como el número de moles y volumen. Para iniciar un experimento, se adicionan los compuestos de interés a una celda de equilibrio. La presión se ajusta por encima o por debajo del valor de equilibrio deseado, dependiendo de cómo el equilibrio cambiará la presión. Después de alcanzar la temperatura deseada, la mezcla se mantiene a una temperatura constante. La agitación y la recirculación de una o más fases puede reducir el tiempo para el equilibrio de las fases. La presión se puede reajustar cambiando el volumen de la celda de equilibrio. El muestreo se puede realizar a través de capilares.

Métodos analíticos isobáricos (AnP): En estos métodos la temperatura de ebullición de una mezcla se mide en condiciones isobáricas y las composiciones de las fases se determinan después del muestreo y análisis. Los experimentos isobáricos se realizan en un ebulómetro, que es un rehervidor de reflujo total de una etapa, equipado con una bomba de elevación de vapor. A diferencia del método isobárico sintético (SynP), las corrientes de vapor y líquido se separan, se recolectan y pueden ser muestreadas y analizadas. Las composiciones del líquido y la fase de vapor cambian con el tiempo y alcanzan un estado estable que debería diferir de manera insignificante del verdadero valor de equilibrio. El método analítico isobárico se usa para medir datos de baja presión.

Métodos analíticos isobáricos - isotérmicos (AnPT): Estos métodos frecuentemente son llamados métodos dinámicos, una o más corrientes de fluido se bombean continuamente a una celda de equilibrio termostatazada. La presión se mantiene constante durante el experimento controlando una corriente de efluente, por lo general de la fase de vapor.

Métodos analíticos espectroscópicos (AnSpec): Los métodos espectroscópicos permiten analizar la composición de las fases en equilibrio a altas presiones sin muestreo, por ejemplo, utilizando espectroscopia de infrarrojo cercano.

Métodos analíticos gravimétricos (AnGrav): Con los métodos gravimétricos se mide la masa de una fase condensada en equilibrio con una fase fluida. Utilizando información adicional, como las densidades de fase, se pueden determinar las composiciones de las fases. El peso de la celda y la válvula conectada es fundamental, porque las balanzas analíticas disponibles en el mercado que sean suficientemente sensibles para realizar estas mediciones, tienen una baja capacidad de carga máxima.

Métodos sintéticos (Syn): En los métodos sintéticos se prepara una mezcla de composición conocida con precisión y luego se observa el comportamiento de fase en una celda de equilibrio y se miden las propiedades en el estado de equilibrio, como la presión y la temperatura. No es necesario tomar muestras. El problema de analizar mezclas de fluidos se reemplaza por el problema de sintetizarlas. Los métodos sintéticos se pueden aplicar con o sin transición de fase. En ambos casos, primero se prepara una mezcla de composición conocida con precisión.

Los métodos sintéticos se pueden usar cuando los métodos analíticos fallan, es decir, cuando la separación de fases es difícil debido a densidades similares de las fases coexistentes. También se debe considerar que el procedimiento experimental es fácil y rápido. Debido a que no es necesario tomar muestras, el equipo experimental puede concentrarse en pocos componentes y el volumen de la celda de equilibrio puede ser pequeño. Por lo tanto, los equipos de medición pueden ser más económicos, en comparación con los métodos analíticos. El equipo experimental, puede ser diseñado para condiciones extremas de temperatura y presión.

Métodos sintéticos visuales (SynVis): En estos métodos la aparición de una nueva fase se detecta mediante la visualización en una celda de visualización. El método sintético visual puede usarse no solo para la determinación de equilibrios simples de vapor-líquido, sino también para estudiar el comportamiento de fases complicadas, por ejemplo, equilibrios multifásicos, equilibrios sólido-líquido, curvas críticas de mezclas y formación de hidratos de gas.

Métodos sintéticos no visuales (SynNon): Como alternativa a la observación visual, se pueden monitorear otras propiedades físicas para detectar las transiciones de fase. Si el volumen total de una celda de volumen variable se puede medir con precisión, la aparición de una nueva fase se obtiene del cambio abrupto de pendiente en la gráfica de presión-volumen, este método es más preciso que el método visual. Como alternativa, también se puede obtener la aparición de una nueva fase a partir del cambio abrupto de

pendiente en la gráfica presión-temperatura, para esto se debe mantener el volumen constante del sistema medido (método isocórico).

Métodos isotérmicos sintéticos (SynT): Estos métodos se realizan sin una transición de fase, donde la presión de una mezcla multifase sintetizada se mide en condiciones isotérmicas y las composiciones de las fases se calculan con balances de materia. Al comienzo de un experimento, una celda de equilibrio se carga con una cantidad conocida del primer componente. Luego se agrega una cantidad conocida del segundo componente por lo que la presión aumenta. El segundo componente se disuelve en la fase líquida, lo que conduce a una disminución de la presión en la celda de equilibrio. Por lo tanto, este método también se llama método de descomposición por presión. La composición de la fase líquida se calcula utilizando el balance de material de la composición total conocida, la composición de la fase de vapor, las densidades y volúmenes de la fase. Al repetir la adición del segundo componente en la celda, se pueden medir varios puntos a lo largo de la línea del punto de ebullición.

Métodos isobáricos sintéticos (SynP): La temperatura de ebullición de una mezcla sintetizada se mide en condiciones isobáricas y las composiciones de fase se calculan usando el balance de materia. A diferencia de los métodos analíticos isobáricos (AnP), no se realiza muestreo ni análisis. Al igual que los métodos isotérmicos sintéticos (SynT), los métodos isobáricos sintéticos (SynP) se realizan sin una transición de fase. Cuando se usa para un componente puro, la composición se da de todos modos, el método isobárico sintético libera la presión de vapor. Entonces, a menudo se le llama el método "dinámico" de presión de vapor. Los experimentos isobáricos se realizan en un ebulómetro.

1.9. Estado del arte

De manera general, existen diversos estudios sobre la formación de hidratos de gas. Respecto a la información disponible en la literatura internacional sobre sistemas multicomponentes que contienen hidrocarburos líquidos, esta es escasa. Sin embargo, existe información sobre estos tipos de sistemas como parte de un estudio sistemático que se está desarrollando en el laboratorio de Termodinámica de la sección de estudios de posgrado de la ESIQIE-IPN. En el presente trabajo, se estudió el equilibrio de fases de la disociación de hidratos en sistemas conformados por agua, gas, hidrocarburos líquidos y estos mismos sistemas con la adición de un promotor termodinámico y un inhibidor. A continuación, se presenta la

literatura relacionada con la investigación, las cuales han sido consultados para el desarrollo de este trabajo.

Literatura nacional:

En la Tabla 2, se presentan los trabajos de equilibrio de fases de hidratos de gas realizados en el laboratorio de Termodinámica de la sección de estudios de posgrado de la ESIQIE-IPN. Posteriormente, se describen los trabajos citados en dicha Tabla.

Tabla 2: Sistemas estudiados en el laboratorio de Termodinámica de la sección de estudios de posgrado de la ESIQIE-IPN.

Sistemas estudiados	
Sistema	Referencia
H ₂ O + CO ₂	Chima-Maceda, et al (2019).
H ₂ O + CO ₂ + Hexano	Chima-Maceda, et al (2019); Galicia-Luna, et al (2019); Esquivel (2017).
H ₂ O + CO ₂ + Heptano	Juárez (2017).
H ₂ O + CO ₂ + Octano	Escamilla (2018).
H ₂ O + CO ₂ + Decano	Esquivel (2017).
H ₂ O + CO ₂ + Undecano	Santos (2018).
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + Decano	Notario (2018); Galicia-Luna, et al (2019).
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + Dodecano	Este trabajo.
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + TBAB	Este trabajo; Galicia-Luna, et al (2019); Chima-Maceda, et al (2019).
H ₂ O + CO ₂ + Decano + TBAB	Esquivel (2017).
H ₂ O + CO ₂ + Undecano + TBAB	Santos, (2018).
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + Decano + TBAB	Notario (2018); Galicia-Luna, et al (2019).
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + Dodecano + TBAB	Este trabajo
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + Dodecano + 1-Propanol	Este trabajo
H ₂ O + CO ₂ + Hexano + 1-Propanol	Este trabajo; Chima-Maceda, et al (2019).

Fuente: Elaboración propia.

- **Esquivel (2017).** *Determinación experimental de los puntos de disociación de hidratos de las mezclas de $H_2O + C_6H_{14} + CO_2$.* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos, se encuentran en los intervalos de 273.13 – 281.42 K y 1.25 – 3.57 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de hexano presente en los sistemas medidos fue de 5, 10 y 30 % masa.
- **Juárez (2017).** *Estudio experimental de la formación de hidratos de gas del sistema $H_2O + C_7H_{16} + CO_2$.* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos, se encuentran en los intervalos de 273.26 – 281.38 K y 1.24 – 3.43 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de heptano presente en los sistemas medidos fue de 5, 10 y 30 % masa.
- **Esquivel (2017).** *Determinación experimental del equilibrio de fases en la formación de hidratos de las mezclas: $H_2O + C_{10}H_{22} + CO_2$ y $H_2O + C_{10}H_{22} + CO_2 +$ Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB).* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos de los sistemas que contienen únicamente decano, se encuentran en los intervalos de 275.92 – 282.51 K y 1.69 – 3.86 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de decano presente en los sistemas medidos fue de 5, 10 y 30 % masa. Cuando agregó TBAB a los sistemas con decano, obtuvo resultados en los intervalos 287.11 – 291.11 K y 1.36 – 3.36 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del promotor termodinámico contenían 10, 20 y 30 % masa de TBAB y mantuvo fijo el porcentaje másico de decano a 10 %.
- **Santos (2018).** *Determinación experimental de puntos de disociación de las mezclas $C_{11}H_{24} + H_2O + CO_2$ y $C_{11}H_{24} + H_2O + N_2$.* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos en los sistemas que contiene CO_2 , se encuentran en los intervalos de 274.46 – 281.10 K y 1.44 – 3.33 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los resultados obtenidos en los sistemas con N_2 , se encuentran en los intervalos de 274.08 – 279.28 K y 17.88 – 30.69 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas con CO_2 y N_2 contenían 5 o 10 % masa de undecano. Por otro lado, cuando agregó TBAB a distintos porcentajes másicos (5, 10, 20, 30 y 40 % masa) en sistemas con CO_2 y con 10

% masa de undecano, los datos experimentales que obtuvo se encuentran en los intervalos de 284.69 – 287.53 K y 1.21 – 1.44 MPa en temperatura y presión, respectivamente.

- **Escamilla (2018).** *Determinación experimental de puntos de disociación de la mezcla $H_2O + CO_2 + C_8H_{18}$.* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos, se encuentran en los intervalos de 273.05 – 281.48 K y 1.23 – 3.54 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de octano presente en los sistemas medidos fue de 5, 10 y 30 % masa.
- **Notario (2019).** *Determinación de puntos de disociación en las mezclas agua + dióxido de carbono + hexano + decano, agua + dióxido de carbono + hexano + decano + TBAB.* Utilizó una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos de los sistemas que contienen únicamente hidrocarburos líquidos, se encuentran en los intervalos de 274.66 – 281.16 K y 1.52 – 3.35 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de la mezcla de hidrocarburos líquidos presentes en los sistemas medidos fue de 5, 10 y 30 % masa. Cuando agregó TBAB a los sistemas con hidrocarburos líquidos, obtuvo resultados en los intervalos 286.91 – 291.69 K y 1.83 – 3.89 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del promotor termodinámico contenían 10, 20 y 30 % masa de TBAB y mantuvo fijo el porcentaje másico de alcanos líquidos a 10 %.
- **Galicia-Luna, et al (2019).** *Veinte años de determinaciones experimentales de propiedades termofísicas con alta precisión: Laboratorio de termodinámica, ESQIE-IPN, México.* Utilizaron una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos de los sistemas que contienen únicamente hexano, se encuentran en los intervalos de 273.65 – 280.59 K y 1.28 – 3.06 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de hexano presente en los sistemas medidos fue de 10 % masa. Cuando agregaron TBAB a los sistemas con hexano, obtuvieron resultados en los intervalos 286.26 – 288.74 K y 1.34 – 3.30 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del promotor termodinámico contenían 10 % masa de TBAB y 10 % masa de hexano. En cuanto a los datos obtenidos de los sistemas que contienen la mezcla de hidrocarburos líquidos (hexano-

decano), estos se encuentran en los intervalos de 274.99 – 280.91 K y 1.53 – 3.21 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de la mezcla de hidrocarburos líquidos presentes en los sistemas medidos fue de 10 % masa. Cuando agregaron TBAB a los sistemas con la mezcla de hidrocarburos líquidos, obtuvieron resultados en los intervalos 286.91 – 289.88 K y 1.83 – 3.79 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del promotor termodinámico contenían 10 % masa de TBAB y 10 % masa de la mezcla de alcanos líquidos.

- **Chima-Maceda, et al (2019).** *Efecto del 1-Propanol y TBAB en las condiciones de disociación de hidratos de gas para sistemas con Agua + Hexano + CO₂.* Utilizaron una técnica isocórica no visual para determinar los puntos de disociación de las mezclas estudiadas. Los datos obtenidos de los sistemas que contienen únicamente hexano, se encuentran en los intervalos de 273.13 – 281.42 K y 1.21 – 3.57 MPa en temperatura y presión, respectivamente. La composición de hexano presente en los sistemas medidos fue de 5, 9 y 30 % masa. Cuando agregaron TBAB a los sistemas con hexano, obtuvieron resultados en los intervalos 286.02 – 290.77 K y 1.31 – 3.40 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del promotor termodinámico contenían 9 y 19 % masa de TBAB y mantuvieron fijo el porcentaje másico de hexano a 9 %. Por último, cuando agregaron 1-Propanol a los sistemas con hexano, obtuvieron resultados en los intervalos 271.21 – 277.86 K y 1.76 – 3.03 MPa en temperatura y presión, respectivamente. Los sistemas medidos con adición del inhibidor contenían 10 y 30 % masa de 1-Propanol y mantuvieron fijo el porcentaje másico de hexano a 9 %.

Literatura internacional:

Como se mencionó anteriormente, en la literatura internacional hay escasa información reportada acerca del equilibrio de fases de hidratos de gas en presencia de hidrocarburos líquidos. A continuación, se describen algunos trabajos que han sido consultados para la elaboración de este trabajo, ya que proporcionan información de promotores termodinámicos.

- **Tumba, et al (2011).** *Equilibrio de fases de hidratos de metano y dióxido de carbono en la presencia de soluciones acuosas del líquido iónico Metilsulfato de Tributilmelil fosfonio.*

Estudiaron el efecto de la solución acuosa del líquido iónico Metilsulfato de Tributilmethyl fosfonio en las condiciones de equilibrio para hidratos de metano y CO₂. Utilizaron un método de búsqueda de presión isocórico para realizar las mediciones de las condiciones de disociación de hidratos. Los intervalos de las mediciones para temperatura fueron de 273.5 a 282.2 K y de 273.3 a 288.5 y la presión por encima de 4.35 y 14.77 MPa. Las concentraciones del líquido iónico fueron de 0, 26.11 y 50.07 % masa.

- **Mohammadi, et al (2011).** *Mediciones de equilibrio de fases para hidratos semi-clatratos de los sistemas de solución acuosa (CO₂ + N₂ + Bromuro de tetrabutil amonio).* Midieron las condiciones de disociación de hidratos semi-clatratos del sistema que comprende a la mezcla CO₂ (0.151/0.399 fracción mol) + N₂ (0.849/0.601 fracción mol) + Solución acuosa de TBAB (5, 15 y 30 % masa). Utilizaron un equipo experimental de diseño y construcción realizada por ellos mismos, las mediciones fueron llevadas por medio del método de búsqueda de presión isocórica.
- **Belandria, et al (2012).** *Mediciones de equilibrio de fases para hidratos semi-clatratos de los sistemas de solución acuosa (CO₂ + N₂ + Bromuro de tetrabutil amonio): Parte 2.* Midieron experimentalmente las presiones de equilibrio para la disociación del CO₂ + N₂ + TBAB para determinar las regiones de estabilidad y las condiciones de disociación. Los semiclratros fueron formados con la adición de soluciones acuosas de TBAB al 5 y 30 % masa. La alimentación de CO₂ fue de 0.151, 0.399 y 0.749 fracción molar relativa. Las condiciones de disociación fueron medidas empleando un método de búsqueda de presión isocórica en un intervalo de temperaturas de 275.1 a 291.0 K y en un intervalo de presiones de 0.67 a 19.07 MPa.
- **Belandria, Mohammadi y Richon (2012).** *Análisis de la composición de la fase gaseosa para el CO₂ + N₂ + TBAB solución acuosa en un sistema bajo condiciones de estabilidad de hidratos.* Determinaron las composiciones de la fase gaseosa en equilibrio para hidratos y la solución acuosa para el CO₂ + N₂ + TBAB + Agua. La alimentación gaseosa de CO₂ (0.151, 0.399, 0.789 fracción molar) + N₂ (0.849, 0.601, 0.251 molar fracción) en presencia de la solución acuosa de TBAB de 0.05 y 0.30 fracción molar. Emplearon el método isocórico combinado con la técnica de cromatografía de gases para realizar las mediciones. Las condiciones de las mediciones fueron de 275.15 a 289.21 K y de 0.581 a 19.085 MPa.

- **Mohammadi, Eslamimanesh y Richon (2013).** *Mediciones de equilibrio de fases de hidratos semi-clatratos para el sistema $CO_2 + H_2/CH_4 +$ Solución acuosa de Bromuro de tetrabutil amonio.* Midieron las condiciones de disociación de hidratos clatratos/semi-clatratos para los sistemas que contienen mezclas de CO_2 (0.1481/0.3952/0.7501 fracción molar) + H_2 (0.8519/0.6048/0.2499 fracción molar) en presencia de agua o en la solución acuosa de TBAB, 5 y 30 % masa. Las mediciones fueron realizadas empleando el método de búsqueda de presión isocórica. Las condiciones para las mediciones estuvieron en un intervalo de temperaturas de 275.5 a 292.8 K y presión por encima de 15.91 MPa.
- **Attouche, et al (2014).** *Equilibrio de fases de Hidratos de $CO_2 + N_2 +$ Solución Acuosa de THF, TBAB o TBAF.* Determinaron las condiciones de disociación de los hidratos de CO_2 (a 15 y 30% mol) + N_2 (a 85 y 70% mol) en presencia de soluciones acuosas de THF, TBAB o TBAF. Las concentraciones de TBAB y TBAF en las soluciones acuosas fueron 5 y 9 % masa, respectivamente, mientras que la concentración de THF fue de 3 % masa. Utilizaron dos técnicas experimentales que incluyen el método de búsqueda de presión isocórica y el método de calorimetría diferencial de barrido para medir las condiciones de disociación de los hidratos.
- **Quang, et al (2016).** *Procedimiento experimental y resultados para medir la composición de los hidratos de gas, durante la cristalización y en el equilibrio, a partir de las mezclas de gas $N_2-CO_2-CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$.* Determinan 78 puntos de equilibrio experimentalmente en el intervalo de temperatura de 0.8 a 19 °C y en el intervalo de presión de 0.14 a 6.6 MPa. Utilizaron dos procedimientos, el primer procedimiento (principal) correspondía a un método de alta tasa de cristalización con el cual midieron 71 puntos de equilibrio. El segundo método correspondía a una baja tasa de saturación. Al final emplearon modelado termodinámico para comparar ambos procedimientos.
- **Zhong, et al (2016).** *Equilibrio de fases y cinéticas de formación de hidratos de gas de CO_2/H_2 en la presencia de Tetrahidrofurano y ciclohexano.* Realizaron un estudio en el cual combinaron dos promotores termodinámicos (Tetrahidrofurano (THF) y ciclohexano (CH)) para mejorar el proceso de separación del CO_2 por medio de la formación de hidratos. La cantidad de THF y CH que utilizaron fue ajustada a 1.0 % molar y 10% v/v, respectivamente. El intervalo de temperatura de

las mediciones fue de 275.15 a 281.15 K. La entalpia de disociación del hidrato fue calculada a partir de los datos de equilibrio de fases medidos en presencia de la mezcla de los promotores.

- **Wang y Dennis (2016).** *Equilibrio de fases y comportamiento de la formación de hidratos de CO₂-TBAB a bajas presiones para aplicaciones de aire acondicionado de almacenamiento frio.* Estudiaron la formación y disociación de hidratos de CO₂-TBAB a bajas presiones. Los hidratos los formaron con 10, 20 y 30 % masa de TBAB. Utilizaron el método historia T, midieron la entalpia de formación del hidrato de CO₂-TBAB, emplearon un reactor cilíndrico fabricado por ellos mismos.
- **Zhou, et al (2018).** *Equilibrio de fases y las propiedades cristalográficas de hidratos de TBAB-CO₂.* Midieron el equilibrio de fases de los hidratos de TBAB-CO₂ y la formación de hidratos en soluciones donde la concentración de TBAB se encuentra en intervalos de 1 a 32 % masa. Los análisis los realizaron mediante Raman y difracción de rayos x en polvo.

A partir de la literatura nacional e internacional mostrada en este estudio del arte y de la información presentada a lo largo de este capítulo 1 se formularon las siguientes dos hipótesis:

- El hexano y dodecano presentes en las mezclas de estudio no participan en la formación y disociación de hidratos.
- La presencia de un promotor termodinámico (TBAB) aumenta la temperatura de formación de hidratos y se mantiene la condición de que el hexano y dodecano presentes en la mezcla no participan en la formación de los hidratos.

Estas hipótesis se comprobaron de manera experimental, para complementar el estudio sistemático que se está realizando en el laboratorio de termodinámica de la sección de estudios de posgrado de ESIQIE-IPN. El estudio sistemático consiste en la generación de información acerca del equilibrio de fases de los hidratos de gas en diversos sistemas, a fin de contribuir en la investigación de su potencial aplicación, para separar el agua del petróleo extraído de yacimientos maduros.

En el capítulo 2 se describe la parte experimental de este trabajo de tesis.

CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo se determinaron los puntos de disociación de los hidratos de gas para las mezclas agua + dióxido de carbono + hexano + dodecano, agua + dióxido de carbono + hexano + dodecano + TBAB, agua + dióxido de carbono + hexano + 1-Propanol y agua + dióxido de carbono + hexano + dodecano + 1-Propanol. El propósito de este trabajo fue estudiar las condiciones del equilibrio de fases de los hidratos de gas en las mezclas de estudio, para determinar la influencia de los hidrocarburos líquidos en la formación y disociación de los hidratos de gas. Así mismo, se determinó el efecto del promotor termodinámico y del inhibidor.

El método experimental que se ha empleado para la determinación del equilibrio de fases en este trabajo es el método estático-sintético, no visual, isocórico. Esto implica que las mezclas estudiadas se sintetizaron (por lo cual la composición se conoce con precisión), no hubo recirculación de fases, no hubo muestreo, se utilizó una celda de equilibrio no visual, se mantuvo el volumen constante de la mezcla dentro de la celda de equilibrio y se detectó el cambio de fase mediante un diagrama P-T (con el cambio abrupto de pendiente).

La metodología implementada y el equipo experimental utilizados para este trabajo son descritos en este capítulo.

2.1. Equipo experimental

El sistema experimental utilizado para la determinación del equilibrio de fases de los hidratos de gas, se constituye de varios equipos acoplados que se muestran en la Figura 13. Los componentes principales del sistema experimental son los siguientes:

- Celda de equilibrio (CE)
- Recirculador termostático (RT)
- Bomba de inyección de alta presión (ISCO)
- Bomba de vacío (BV)
- Parrilla de agitación magnética (SA)
- Termómetro de resistencia de platino (TP)
- Indicador de temperatura (IT)

- Transductor de presión (PT)
- Indicador de presión (IP)
- Unidad de adquisición de datos (UAD)
- Válvula de suministro de gas al sistema (V2)
- Válvula de suministro de gas a la celda de equilibrio (V1)
- Tanque de suministro de gas (GAS)

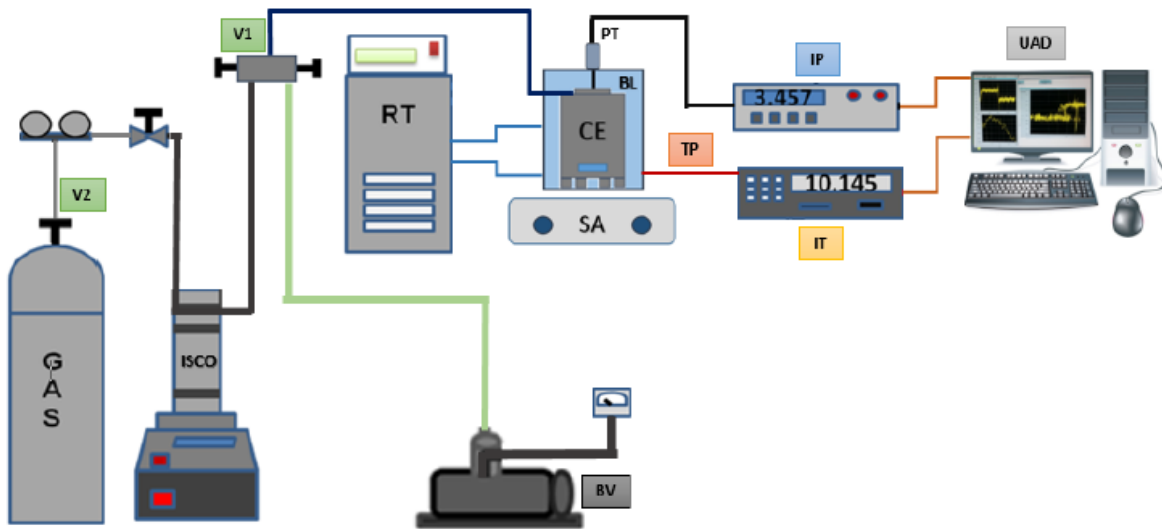


Figura 13: Diagrama esquemático de los equipos utilizados para la determinación de los puntos de disociación de los hidratos de gas.

Fuente: Notario (2019).

A continuación, se describe cada componente del sistema experimental:

Celda de equilibrio: En ella se contiene la mezcla de estudio, es de acero inoxidable 316L, su volumen es de 20 cm^3 y tiene forma cilíndrica. La celda resiste hasta 70 MPa y debido al material del que está hecha no reacciona con la mezcla de estudio.

Recirculador termostático: Este utiliza etanol al 96% como fluido regulador de temperatura, para evitar congelamiento del fluido regulador por el intervalo de temperatura en las que se trabajó ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). El recirculador termostático se conecta a un recipiente, en cual se encuentra la celda de equilibrio

sumergida en el fluido regulador de temperatura, cabe mencionar que el fluido alimentado al recipiente que contiene la celda se regresa al baño del recirculador termostático.

Bomba de inyección de alta presión: La adición de gas (dióxido de carbono) a la celda de equilibrio fue mediante una bomba de jeringa, la cual puede trabajar con presiones de hasta 69 MPa. Específicamente el equipo utilizado es la 100DM SYRINGE PUMP ISCO.

Bomba de vacío: El uso de la bomba de alto vacío es para retirar el aire presente en la celda de equilibrio y en el arreglo de tuberías del sistema de medición, con la finalidad de conocer con precisión la composición de la mezcla de estudio.

Parrilla de agitación magnética: Este equipo se utiliza como sistema de agitación (mediante una barra de magnética) para reducir el tiempo en alcanzar el equilibrio de fases, esto sucede debido a que se reduce la resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-liquido.

Termómetro de resistencia de platino: El termómetro utilizado para medir la temperatura de la celda sumergida fue un termómetro de resistencia de platino de 100 Ω (PT100). El PT100 puede medir temperaturas en un intervalo de -40 °C a 240 °C. Este tipo de termómetro es adecuado para medir elementos sensibles a la temperatura y proporciona precisión.

Indicador de temperatura: Las lecturas de resistencia realizadas por el termómetro de resistencia de platino son enviadas al Chub-E4, el cual es un indicador de temperatura que tiene como función realizar la conversión de resistencia a una unidad de temperatura.

Transductor de presión: Con este sensor se midió la presión del sistema. El funcionamiento del transductor es mediante conversión de presión en una señal eléctrica, lo cual sucede por la deformación física de medidores de tensión que se encuentran unidos al diafragma del transductor de presión. Por lo tanto, la presión ejercida al transductor produce una deflexión que produce tensión. La tensión produce un cambio en la resistencia eléctrica que es proporcional a la presión. Por otro lado, el transductor puede trabajar hasta 30 MPa.

Indicador de presión: Las lecturas eléctricas realizadas por el transductor de presión son enviadas al indicador de presión (DPI 145 DRUCK), el cual tiene como función realizar la conversión de señal eléctrica a una unidad de presión.

Unidad de adquisición de datos: Los indicadores de presión y temperatura están conectados a la unidad de adquisición de datos, la cual recopila la información en tiempo real, permitiendo el monitoreo instantáneo de las variables del sistema.

Válvulas de suministro: Estas son usadas para el control de flujo del gas (dióxido de carbono) y delimitar el arreglo de tuberías del sistema experimental.

Tanque de suministro de gas: El tanque de CO₂ utilizado para adicionar en la celda de equilibrio fue de grado investigación (99.99 % pureza).

2.2. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para la formación y disociación de hidratos se describe a continuación:

1. Limpieza del equipo.
2. Preparación de la mezcla de estudio.
3. Adicionar la mezcla de estudio en la celda de equilibrio.
4. Realizar vacío en el sistema de medición.
5. Ajustar la temperatura inicial de la celda de equilibrio.
6. Presurizar el sistema mediante CO₂, hasta alcanzar la presión requerida.
7. Homogenización de la mezcla por medio de agitación.
8. Aislamiento del equipo.
9. Inicio de la adquisición de datos.
10. Enfriamiento del sistema a temperatura debajo del punto de fusión del agua.
11. Mantener la estabilidad termodinámica del sistema con los hidratos de gas formados.
12. Calentamiento gradual del sistema (0.1 K/h) hasta alcanzar la disociación de los hidratos.
13. Calentamiento hasta alcanzar la temperatura de inicio.

14. Finalización de la adquisición de datos.
15. Despresurización del sistema, desmonte y limpieza de equipo.
16. Análisis de los datos experimentales en las condiciones del equilibrio de fases.
17. Determinación de la incertidumbre experimental de los resultados obtenidos.

2.3. Calibración de instrumentos de medición

Previo a las mediciones experimentales, se calibraron los instrumentos de medición que fueron utilizados. El propósito de las calibraciones es conocer la desviación que se tiene respecto a un estándar. Con los datos obtenidos, se determinó la precisión y la confiabilidad de los datos obtenidos mediante el cálculo de la incertidumbre. En los siguientes apartados se describe el procedimiento para la calibración de los equipos de medición empleados en este trabajo. Posteriormente en el apartado 2.6, se describe como se determinaron las incertidumbres.

2.3.1. Transductor de presión

Para la calibración del transductor de presión se utilizó una balanza de pesos muertos marca DH Instruments Modelo 5304 (Patrón Primario). La balanza de pesos muertos presuriza el sistema utilizando un fluido incompresible (aceite de sebacate) mediante el añadimiento sistemático de discos (masas) a la balanza. Se incrementó la cantidad de masa de 1 kg en 1 kg hasta alcanzar los 22 kg, los cuales equivales, aproximadamente, a 30 MPa. En el presente trabajo experimental, se realizaron mediciones de hasta 4 MPa, este valor está dentro del intervalo de calibración. La temperatura del área donde se llevó a cabo la medición fue controlada a 293.15 K (20 °C).

De manera secuencial, el proceso de calibración del transductor de presión se inició aplicando vacío a todo el sistema, posteriormente se aumentó la presión del sistema mediante la adición de discos, colocados sobre el pistón de la balanza de pesos muertos, hasta alcanzar 30 MPa, que es la presión máxima de trabajo del transductor. El proceso consto del aumento y disminución de masa, lo cual se traduce a un incremento de presión, este proceso se repitió en dos ocasiones para comparar y verificar la repetibilidad de los datos obtenidos en la calibración. Otra propiedad que se pudo cuantificar mediante las repeticiones del proceso es la histéresis, debido al funcionamiento mecánico del transductor de presión. Los resultados de la calibración se muestran en el anexo A.

2.3.2. Sensor de temperatura

El termómetro de platino PT-100 (conectado a un indicador de temperatura CHUB-E4), se calibró mediante el uso del F-300, el cual es un puente de resistencias de Wheatstone de alta precisión, al cual se le conectó un termómetro de resistencia de platino de 25 Ω . Debe considerarse que el F-300 es un patrón secundario con una incertidumbre de 0.0005 K (trazable al NIST).

El procedimiento de calibración inicia introduciendo y fijando los termómetros en un baño térmico a 263.15 K, una vez estabilizada la temperatura se realizan el primer incremento a 273.15 K, se toman las lecturas cuando la temperatura se estabiliza y se realiza la misma metodología a 278.15, 283.15, 288.15 y 293.15 K. El intervalo de calibración fue de 263.15 a 293.15 K, debido a que es el intervalo de trabajo para esta investigación. El procedimiento de ascenso y descenso de temperatura se realizó en dos ocasiones para verificar la repetibilidad de los datos obtenidos. Al final del proceso se analizaron los datos obtenidos, se realizó un ajuste para correlacionar los datos del termómetro de platino de 100 y 25 Ω (patrón de calibración). Los datos obtenidos se muestran en el anexo B.

2.3.3. Balanza comparadora

Previo a cada preparación de mezcla de estudio se calibró la balanza comparadora (marca Sartorius modelo CC-1200), mediante un patrón secundario (masa de 1 kg). La realización de la calibración es mediante una función programada en la balanza, en la cual se coloca la masa de 1 kg en ella y se lleva a cabo la calibración mediante comparación. La incertidumbre de la balanza comparadora es de ± 0.0001 g. Otros aspectos importantes para el funcionamiento adecuado de la balanza es nivelar el equipo, mantener la balanza sobre una superficie estable para evitar vibraciones que alteren las mediciones y mantener controladas las condiciones de humedad y temperatura del cuarto de medición.

2.4. Preparación de la muestra

Debido a que la determinación del equilibrio de fases se llevó a cabo por un método estático-sintético no visual con técnica isocórica, es fundamental la preparación (síntesis) de la mezcla para conocer con precisión su composición. En esta investigación se utilizó la técnica de pesadas sucesivas. La metodología de la preparación de la muestra fue la siguiente:

1. En la celda de equilibrio vacía y limpia, se introduce la barra magnética y se aplica vacío.
2. La masa de la celda de equilibrio se pesó en 10 ocasiones para verificar la repetibilidad de los datos.
3. Se introduce en la celda de equilibrio el componente menos volátil de la mezcla a preparar.
4. Se aplica vacío.
5. Los pasos 2, 3 y 4 se repiten con los componentes restantes de la mezcla que se plantea preparar.
6. Una vez adicionados los componentes no gaseosos de la mezcla, la celda de equilibrio se sumerge y se fija en el recipiente con el líquido regulador de temperatura.
7. Se conecta la celda de equilibrio al arreglo de tuberías del sistema de medición.
8. Se aplica vacío en el arreglo de tuberías del sistema de medición.
9. El tanque de gas es conectado al arreglo de tuberías y se administra el gas a la celda de equilibrio hasta alcanzar la presión deseada.
10. Se aísla el sistema cerrando válvulas que delimitan el arreglo de tuberías.
11. Se alcanza la estabilidad termodinámica en la celda de equilibrio después de un periodo de tiempo.
Con lo cual, se puede iniciar el proceso de medición de la formación y disociación de hidratos.

Las composiciones de las mezclas de estudio fueron establecidas, considerando la relación agua-petróleo (PEMEX 2018) del crudo extraído de un campo maduro (Cantarell). En cuanto a la cantidad de hidrocarburos líquidos, esta se determinó mediante una relación del porcentaje de hexano y dodecano presente en el crudo maya, que es extraído de Cantarell. Esta información fue tomada de un reporte de PEMEX (2018) y se encuentra en el anexo C. En el anexo D, se muestran las composiciones másicas de todas las mezclas de estudio de este trabajo. Por último, en la Tabla 3 se muestran los compuestos utilizados y sus especificaciones.

Tabla 3: Compuestos de las mezclas de estudio.

Componente		Características	Proveedor
Nombre	Formula química		
Agua	H ₂ O	Grado HPLC Densidad: 1.000 g/ml	Sigma-Aldrich
Hexano	C ₆ H ₁₄	99% Pureza Densidad: 0.659 g/ml	Sigma-Aldrich
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	99.9% Pureza Densidad: 0.750 g/ml	Sigma-Aldrich
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	99.9% Pureza Densidad: 0.804 g/ml	Sigma-Aldrich
Bromuro de Tetrabutil Amonio	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Br)	98.5% Pureza	Sigma-Aldrich
Dióxido de Carbono	CO ₂	Grado Supercrítico	Airgas

Fuente: Elaboración propia.

2.5. Determinación del punto de disociación

Para determinar el punto de disociación se utilizó la intersección de rectas, visualmente se puede identificar el cambio de pendiente cuando se forman los hidratos y cuando se disocia el ultimo hidrato. De esta manera, se define que la sección de importancia es donde se disocia, es por ello que se realiza una regresión lineal en las secciones de antes y después de disociar, para obtener la ecuación de la recta y el cambio de pendiente de cada sección. Obteniendo las dos ecuaciones de la recta pertenecientes a cada segmento de análisis, estas se igualan para obtener la temperatura en la intersección y, posteriormente, se calcula la presión en el mismo punto. En la Figura 14 se muestra un ejemplo de un diagrama de P-T para la disociación de hidratos de gas.

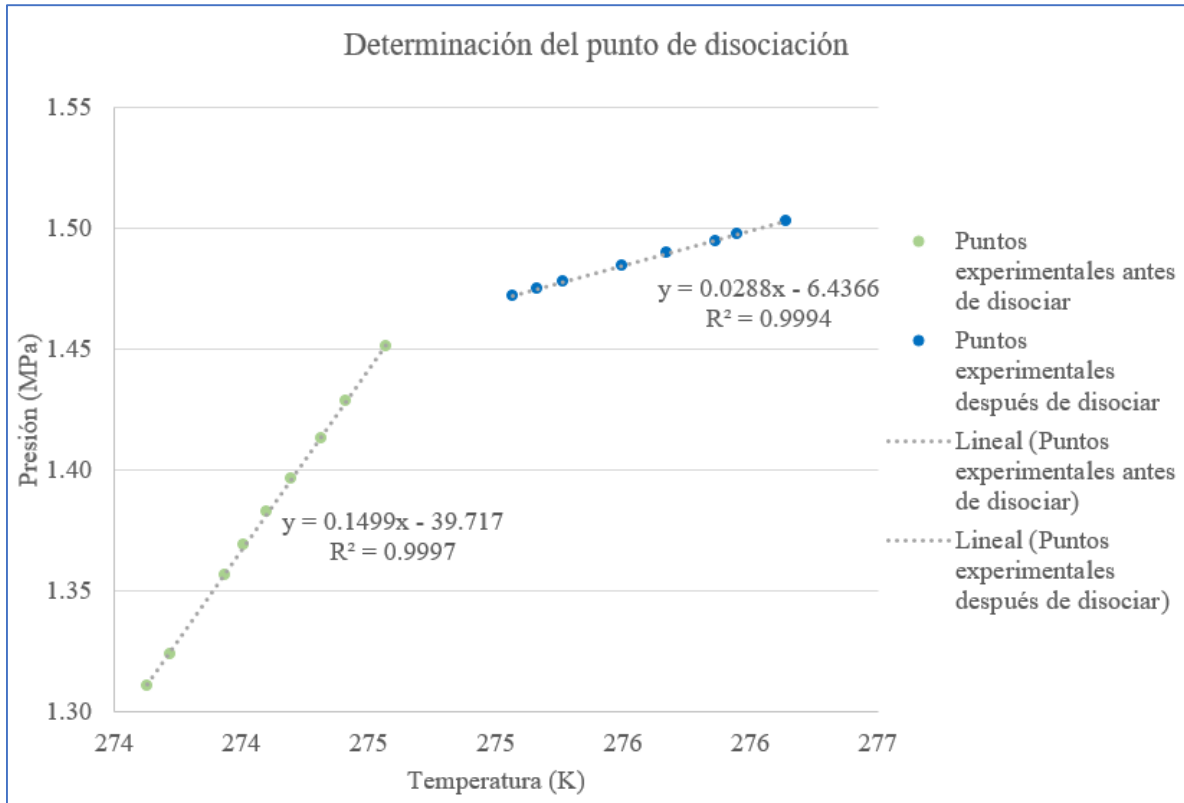


Figura 14: Ejemplo de determinación del punto de disociación (regresión lineal)

Fuente: Elaboración propia.

Como se muestra en la Figura 14, solo se ejemplificaron las secciones antes de disociar y después de disociar. Estas secciones son las utilizadas para el cálculo del punto de disociación. A continuación, se calcula el punto de disociación a partir de las ecuaciones de la recta mostradas en la Figura 14:

Ecuaciones de las rectas:

$$y = 0.1499x - 39.717$$

$$y = 0.0288x - 6.4366$$

Se igualan las ecuaciones anteriores y después se despeja x:

$$0.1499x - 39.717 = 0.0288x - 6.4366$$

$$x = \frac{39.717 - 6.4366}{0.1499 - 0.0288} = 274.82 \text{ K}$$

Empleando cualquiera de las dos ecuaciones de las rectas disponibles:

$$y = 0.1499x - 39.717 = 0.1499(274.82) - 39.717 = 1.48 \text{ MPa}$$

Por lo tanto, la temperatura y presión de disociación son las siguientes: 274.82 K y 1.48 MPa, respectivamente.

2.6. Determinación de la incertidumbre experimental

A partir de la guía técnica 1297 del NIST (National Institute of Standards and Technology - Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) (Taylor y Kuyatt, 1994), se determinó la incertidumbre experimental.

La incertidumbre experimental se puede estimar mediante el uso de la ecuación de incertidumbre combinada, la cual considera a la incertidumbre como la raíz cuadrada de la sumatoria de las desviaciones al cuadrado que se obtienen por resolución del instrumento, desviación por calibración y repetibilidad de los valores. La siguiente ecuación es utilizada para calcular la incertidumbre combinada:

$$u_c(T, P) = \sqrt{u^2(T, P)_{ins} + u^2(T, P)_{rep} + u^2(T, P)_{cal}}$$

donde:

u_c = Incertidumbre experimental combinada.

u_{ins} = Incertidumbre por la resolución del instrumento de medición.

u_{cal} = Incertidumbre por la desviación obtenida en la calibración del instrumento.

u_{rep} = Incertidumbre por la repetibilidad de los valores de las variables.

T, P = Variables experimentales.

Cabe señalar que u_{ins} se refiere a la incertidumbre que proporciona el instrumento de medición, es decir que es predeterminada, este valor es encontrado generalmente en el manual del instrumento. La u_{cal} , se refiere a la incertidumbre que se obtiene mediante la calibración de un instrumento, la cual refleja la

desviación del instrumento con respecto a un patrón de calibración. Por último, la u_{rep} proporciona la incertidumbre que se genera por la repetibilidad de los datos adquiridos, es decir refleja que la diferencia que hay entre los valores medidos en un intervalo definido.

Para el cálculo de la incertidumbre por repetibilidad de los valores de las variables se utiliza la siguiente ecuación:

$$u_{rep} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

donde

$$a = \frac{a_+ - a_-}{2}$$

$a_+ - a_-$ son los límites superior e inferior del intervalo de datos con mayor diferencia existente entre los puntos experimentales de presión y temperatura.

En el anexo E se muestran las incertidumbres calculadas para presión y temperatura.

CAPITULO 3: RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo son presentados en este capítulo. Se midieron las condiciones de equilibrio de fases de hidratos de gas (puntos de disociación) de sistemas binarios, ternarios y cuaternarios. Las mezclas de estudio fueron $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$. La mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ fue estudiada con el objetivo de validar el método y equipo experimental utilizados en esta investigación. La validación fue mediante la comparación con datos experimentales reportados en la literatura internacional.

El equilibrio de fases de hidratos de gas de la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ fue determinado a las composiciones 10, 20 y 30 % masa de la mezcla de hidrocarburos líquidos.

La mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$ fue estudiada para determinar el efecto de la adición de un promotor termodinámico. Las composiciones de estudio fueron 10, 20 y 30 % masa de TBAB en la mezcla. Por otro lado, la composición de la mezcla de hidrocarburos líquidos fue fijada a 20% masa en las tres variaciones de TBAB.

Cabe mencionar que, de manera adicional a este trabajo de tesis, se determinaron los puntos de disociación de las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ con la finalidad de estudiar el efecto de inhibición que ejerce el 1-Propanol. Las composiciones estudiadas fueron: para el primer sistema mencionado de 10 y 20 % masa de 1-Propanol manteniendo la composición del hexano al 10 % masa; para el segundo sistema las composiciones fueron 10, 20 y 30 % masa de 1-Propanol en la mezcla, manteniendo la composición de la mezcla de hidrocarburos líquidos a 20 % masa.

Todas las mezclas fueron estudiadas en un intervalo de 2 a 4 MPa, con lo cual se obtuvieron curvas de disociación que muestran el comportamiento termodinámico de los sistemas en estudio.

En los siguientes apartados de este capítulo, se muestran las curvas de equilibrio obtenidas a partir de los datos experimentales. La incertidumbre de los datos experimentales que se presentan es 0.04 MPa y 0.24 K en presión y temperatura, respectivamente.

3.1. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de Carbono

La determinación de los puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ fue realizada con la metodología descrita en el capítulo dos. La determinación de los puntos de disociación de este sistema es fundamental,

ya que es con el cual se valida la metodología y el equipo experimental. En la Tabla 4 se muestran los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

Tabla 4: Puntos de disociación de la mezcla H₂O + CO₂.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.74	276.2
2.50	2.30	278.4
3.00	2.71	279.5
3.50	3.13	280.9
4.00	3.69	282.0

Los datos de la Tabla 4 fueron graficados y comparados con datos experimentales reportados en la literatura internacional, para sistemas H₂O + CO₂. En la Figura 15 se muestran los datos graficados.

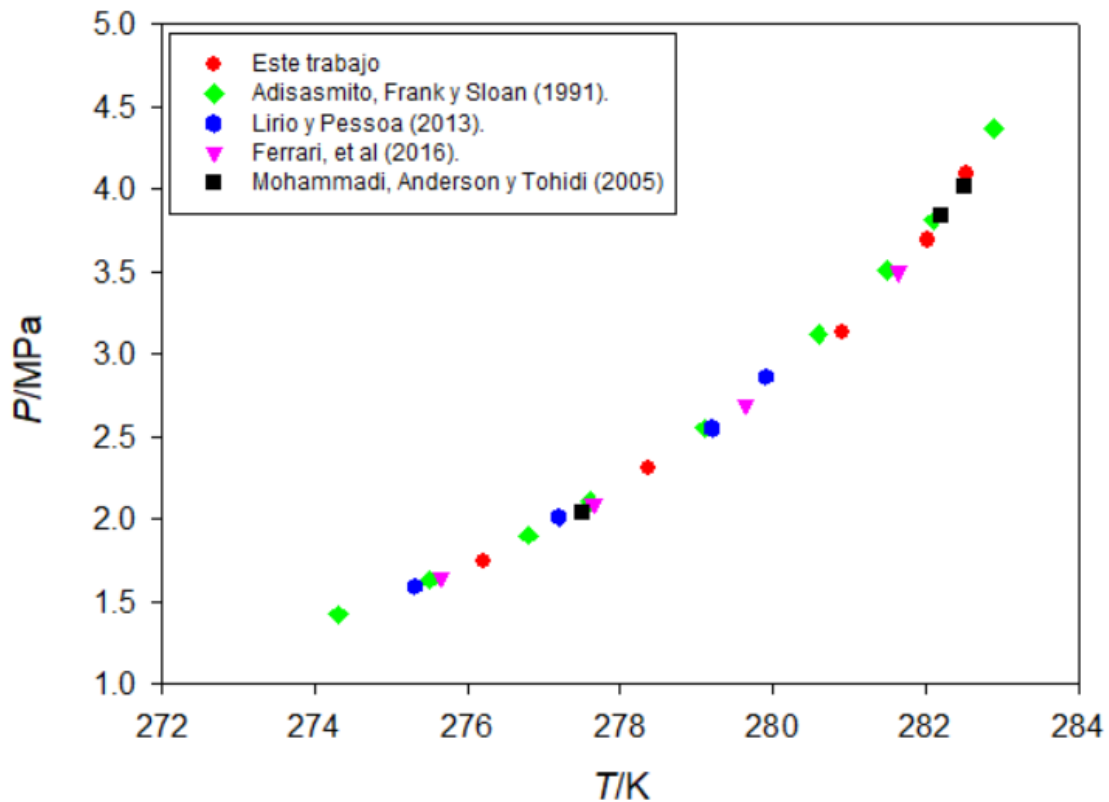


Figura 15: Comparación de puntos de disociación para el sistema H₂O + CO₂.

En la Figura 15, se pudo observar que los datos experimentales están en la curva de equilibrio de todas las referencias graficadas. Por lo tanto, el método y el equipo experimental se consideraron validados a partir de la comparación mostrada en la Figura 15.

De la Figura 15, se puede también realizar una analogía con la Figura 8, con lo que se deduce que por encima de la curva de equilibrio de la Figura 15 existen las fases hidrato, líquido (alcanos) y líquido (dióxido de carbono), suponiendo que toda el agua del sistema se transforma en hidratos. Por debajo de la curva de equilibrio existen las fases líquido (alcanos), líquido (agua) y vapor (dióxido de carbono).

3.2. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de Carbono + Dodecano + Hexano

Los resultados experimentales obtenidos con la mezcla que contiene solo hidrocarburos líquidos son presentados en este apartado. En la Tabla 5, se muestran los resultados experimentales cuando la composición de la mezcla de hidrocarburos es del 10% masa.

Tabla 5: Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 10 % masa.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.51	274.9
2.50	2.00	277.4
3.00	2.45	279.0
3.50	2.87	280.3
4.00	3.45	281.6

En la Tabla 6, se observan los resultados experimentales cuando la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 6: Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 20 % masa.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.54	274.8
2.50	2.03	277.2
3.00	2.36	278.6
3.50	2.93	280.2
4.00	3.48	281.4

En la Tabla 7, se observan los resultados experimentales cuando la composición de la mezcla de alcanos es del 30 % masa.

Tabla 7: Datos experimentales de puntos de disociación con la mezcla de alcanos al 30 % masa.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.48	274.8
2.50	2.01	277.4
3.00	2.37	278.6
3.50	2.79	280.0
4.00	3.21	281.0

A partir de los datos mostrados en las Tablas 5, 6 y 7, se obtuvieron las curvas de equilibrio que se muestran en la Figura 16.

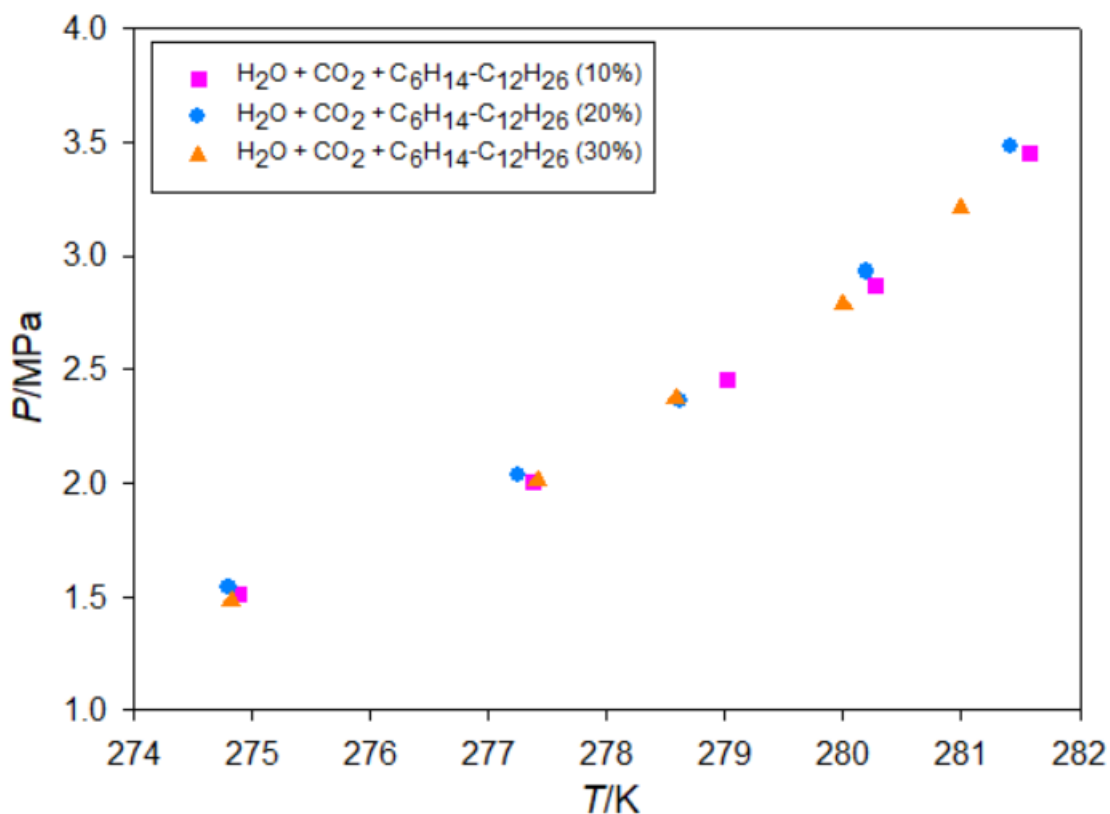


Figura 16: Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de la mezcla de alcanos.

Una de las hipótesis de esta investigación era que los hidrocarburos no participan en la formación y disociación de hidratos, esto debido a que el sistema es univariante (Beltran, Bruusgaard y Servio, 2012). Como se puede observar en la Figura 16, la composición de alcanos no afecta de manera significativa la formación y disociación de los hidratos de gas, ya que los datos experimentales muestran que todas las mediciones están cercanas a la curva de equilibrio y esta diferencia es atribuida a la incertidumbre experimental. Para comprobar la hipótesis, en la Figura 17 se graficaron los datos de la Figura 16 y las referencias graficadas en la Figura 15. Esto con la finalidad de comprobar que las mezclas de H₂O + CO₂ tienen el mismo comportamiento que las mezclas que contienen alcanos.

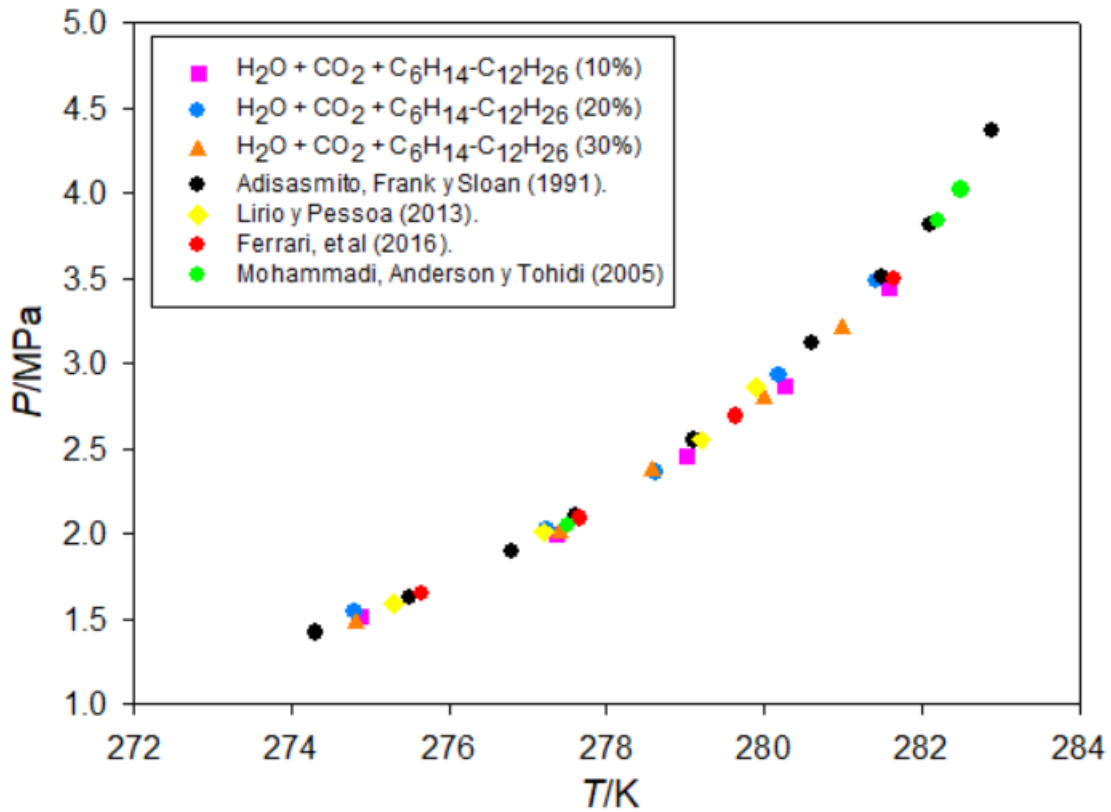


Figura 17: Curvas de puntos de disociación de mezclas con alcanos y de datos de referencias.

De acuerdo a la Figura 17, se demuestra que los hidrocarburos líquidos no participan en la formación de hidratos de gas, debido a que tienen el mismo comportamiento que las referencias con sistemas de H₂O + CO₂.

3.3. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de Carbono + Dodecano + Hexano + TBAB

Los datos experimentales que se obtuvieron han mostrado el efecto del promotor termodinámico en las mezclas de estudio. A continuación, los datos experimentales son reportados en la Tabla 8, cuando se adiciona 10 % masa de TBAB y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 8: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 10% masa de TBAB.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.89	287.6
2.50	2.36	288.3
3.00	2.79	288.9
3.50	3.27	289.4
4.00	3.75	289.8

En la Tabla 9, se muestran los resultados experimentales cuando se adiciona 20 % masa de TBAB y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 9: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 20 % masa de TBAB.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.93	289.3
2.50	2.44	289.9
3.00	2.97	290.5
3.50	3.38	290.9
4.00	3.80	291.4

En la Tabla 10 se muestran los resultados experimentales cuando se adiciona 30 % masa de TBAB y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 10: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 30 % masa TBAB.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.84	289.2
2.50	2.43	290.1
3.00	2.92	290.6
3.50	3.38	291.0
4.00	3.78	291.4

A partir de los datos mostrados en las Tablas 8, 9 y 10, se obtienen las curvas de equilibrio mostradas en la Figura 18.

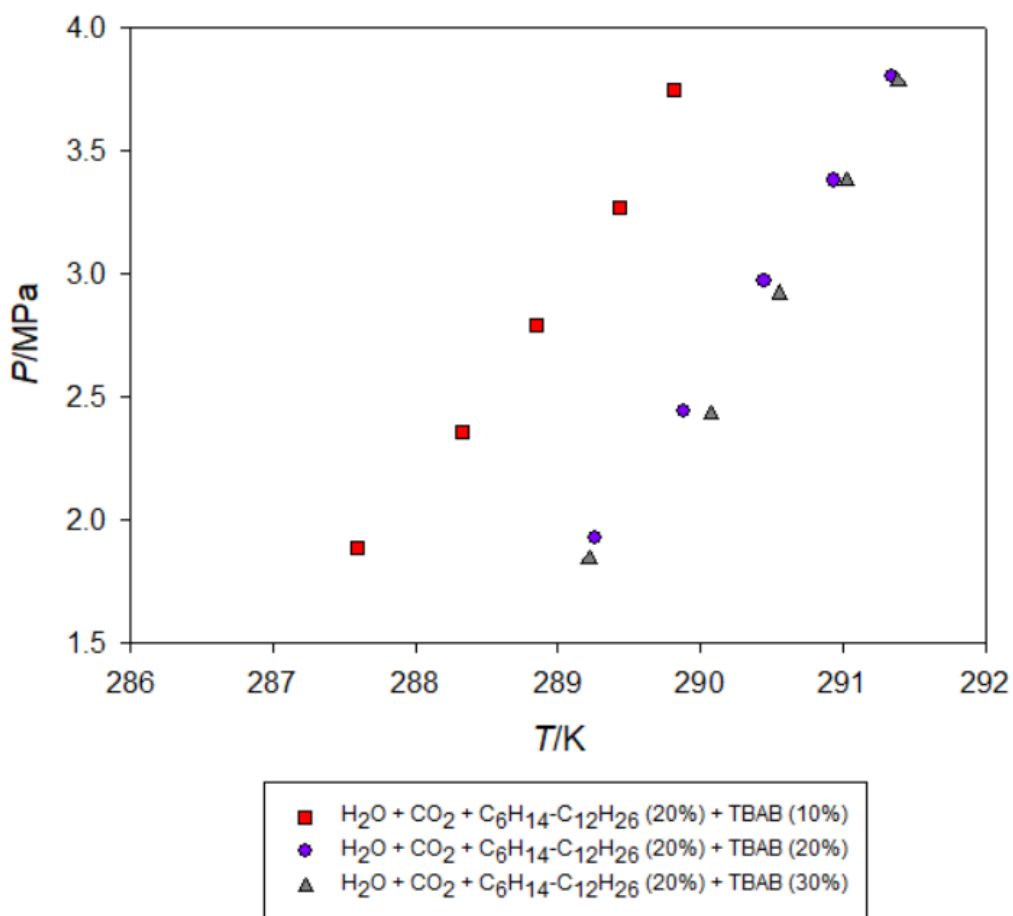


Figura 18: Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de TBAB.

En la Figura 18, se puede observar el efecto que causa la adición de TBAB a diferentes composiciones, el cual es el incremento de temperatura de disociación de los hidratos de gas. Esto puede ser atribuido a que las cavidades dodecahédricas del TBAB pueden atrapar pequeñas moléculas como el CO_2 bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, como las aquí estudiadas.

Por otro lado, también se observa que el incremento de temperatura cuando se adiciona 30 % masa de TBAB, con respecto a la adición de 20 % masa, es de máximo 0.2 K. Este incremento no es considerable y cae dentro de la incertidumbre calculada, por lo cual los puntos de disociación a 20 y 30 % masa podrían ser similares o los mismos. De acuerdo a la literatura, la razón por la que ocurre es debido a que cada molécula de TBAB requiere de 38 moléculas de agua para formar un semicltrato de TBAB. Esto indica que al disminuir la concentración agua y aumentar la concentración de TBAB, las moléculas de agua serán insuficientes para la cantidad de TBAB presente en la mezcla. Lo que conlleva a que hay una concentración máxima de TBAB para mostrar un efecto máximo de promoción y después de esa concentración no se verán efectos considerables de promoción.

En la Figura 19, se muestran los datos experimentales de la Figura 18 y, adicionalmente, datos de referencias (mezclas de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) para poder observar el efecto promotor del TBAB. En esta Figura 19, es evidente el incremento de temperatura de disociación que provoca la adición del TBAB.

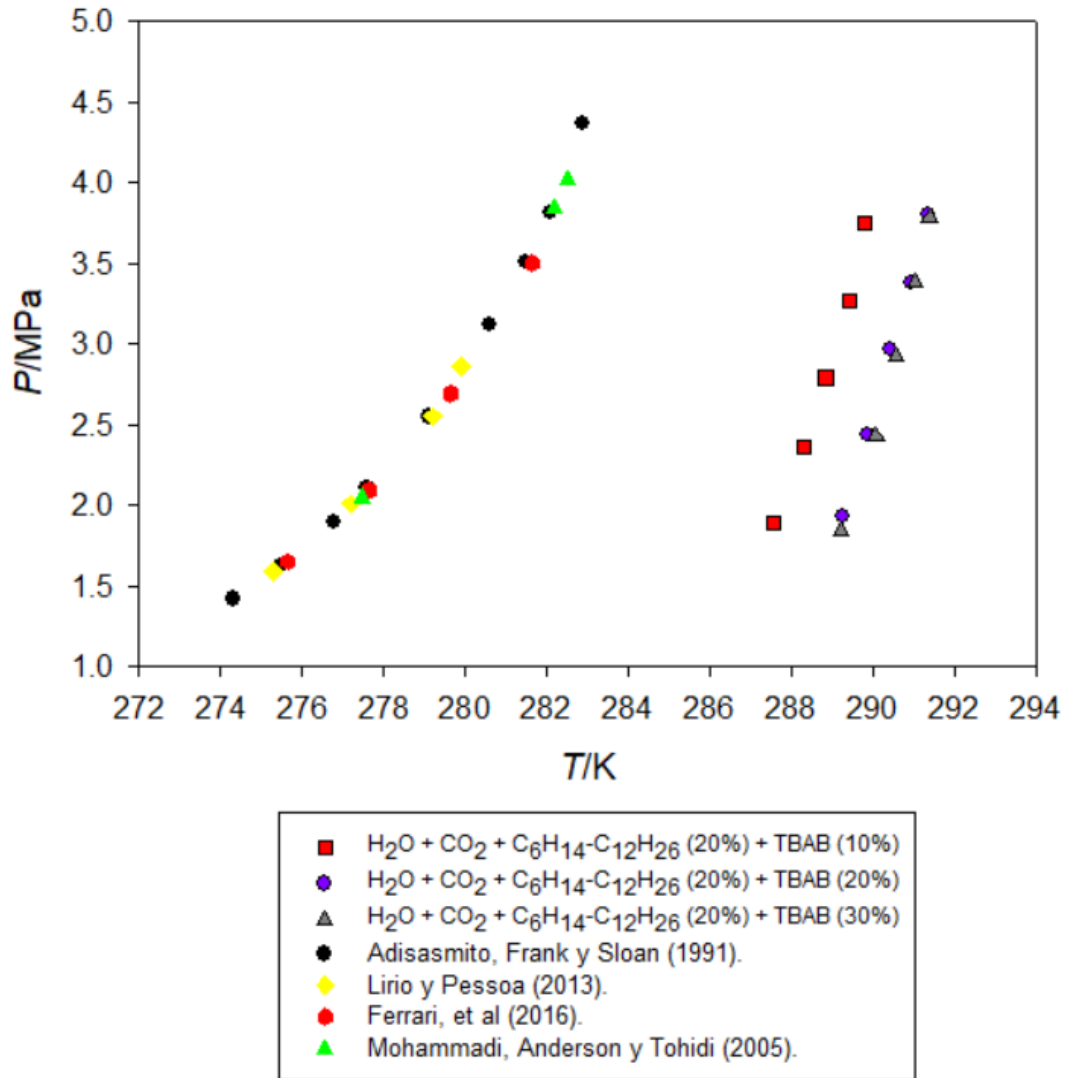


Figura 19: Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones de TBAB y curvas de datos de referencias de la literatura internacional de la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

En la Figura 20 se observan las curvas de los puntos de disociación de las siguientes mezclas: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, la mezcla con hidrocarburos líquidos y la mezcla con hidrocarburos líquidos con adición de TBAB.

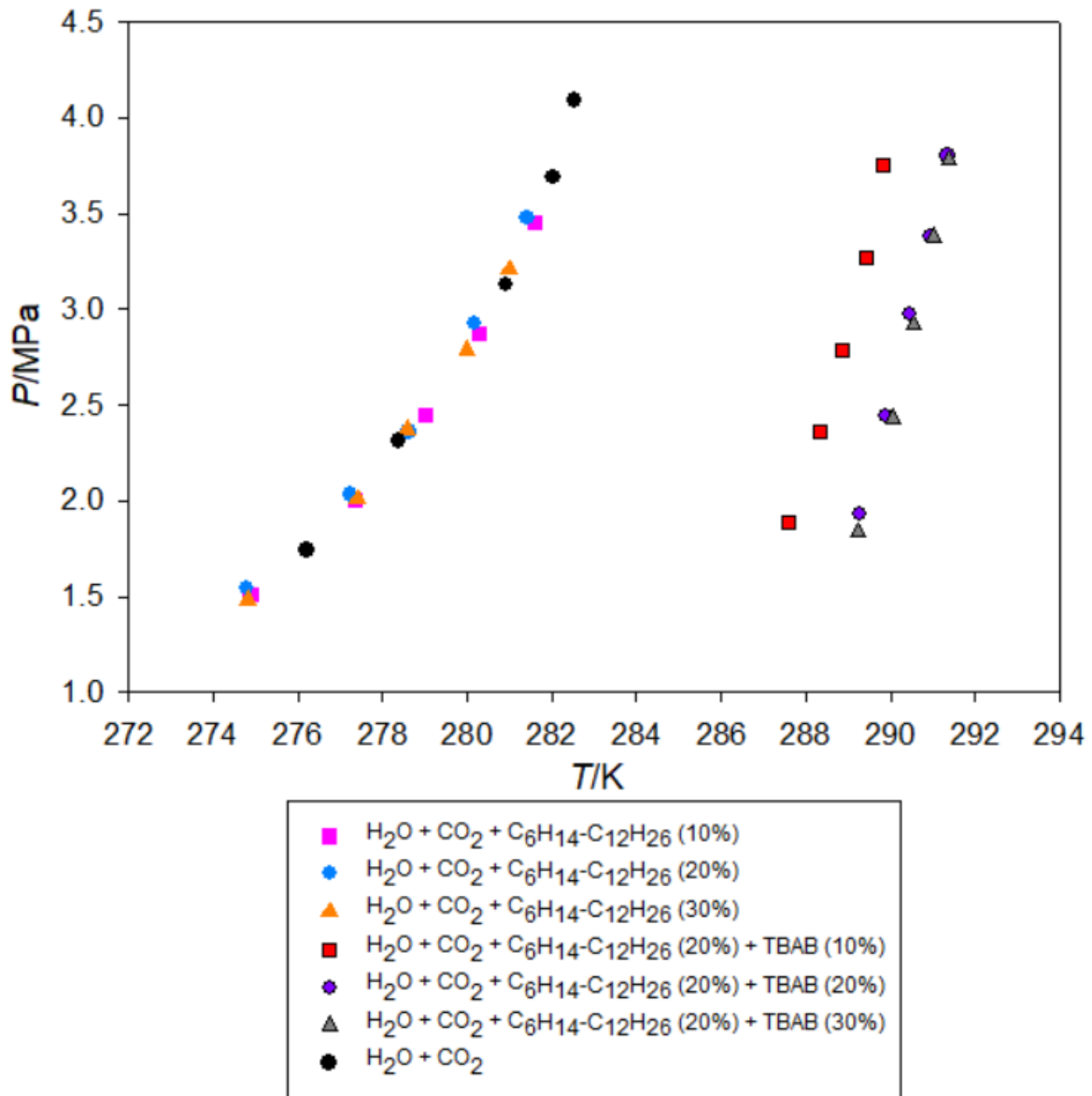


Figura 20: Curvas de puntos disociación de mezclas de estudio con y sin promotor termodinámico.

De la Figura 20, se puede observar que los hidrocarburos líquidos no participan en la formación y disociación de los hidratos de gas, además se puede ver el efecto promotor del TBAB al ser adicionado en las mezclas de estudio.

3.4. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de Carbono + Hexano + 1-Propanol

Concluidas las mediciones consideradas dentro de este trabajo de tesis, las cuales involucraban la mezcla de hidrocarburos y un promotor termodinámico (TBAB), surgió la necesidad de conocer también el efecto de un inhibidor termodinámico, como el 1-Propanol, sobre hidratos de CO₂ en presencia de hidrocarburos líquidos. Esto debido a que el inhibidor termodinámico podría ser utilizado para evitar la formación de hidratos de gas en las tuberías y/o ductos en los que se transporta petróleo.

Con el objetivo de dar continuidad al estudio sistemático que se lleva a cabo, se eligió el hexano como compuesto a estudiar, por lo que la mezcla H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + 1-Propanol fue estudiada a 10 y 30 % masa del alcohol, manteniendo constante la composición del alcano (10 % masa). Los datos obtenidos para este sistema se encuentran en el intervalo de temperatura de 271.2-277.9 K y presiones entre 1.76-3.03 MPa. En las Tablas 11 y 12 se reportan los resultados obtenidos para este sistema.

Tabla 11: Datos experimentales de puntos de disociación con 10 % masa de hexano y 10 % masa de 1-Propanol.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.50	1.95	274.4
2.70	2.03	274.8
3.00	2.32	275.8
3.30	2.62	276.8
3.50	2.68	276.9
4.00	3.03	277.9

Tabla 12: Datos experimentales de puntos de disociación con 10 % masa de hexano y 30 % masa de 1-Propanol.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.50	1.76	271.2
3.00	2.07	272.9
3.30	2.33	274.1
3.50	2.58	275.1
4.00	2.89	275.9

A partir de la Tablas 11 y 12, se obtiene la Figura 21, en donde se puede observar el efecto que ejerce el 1-Propanol en la mezcla de estudio.

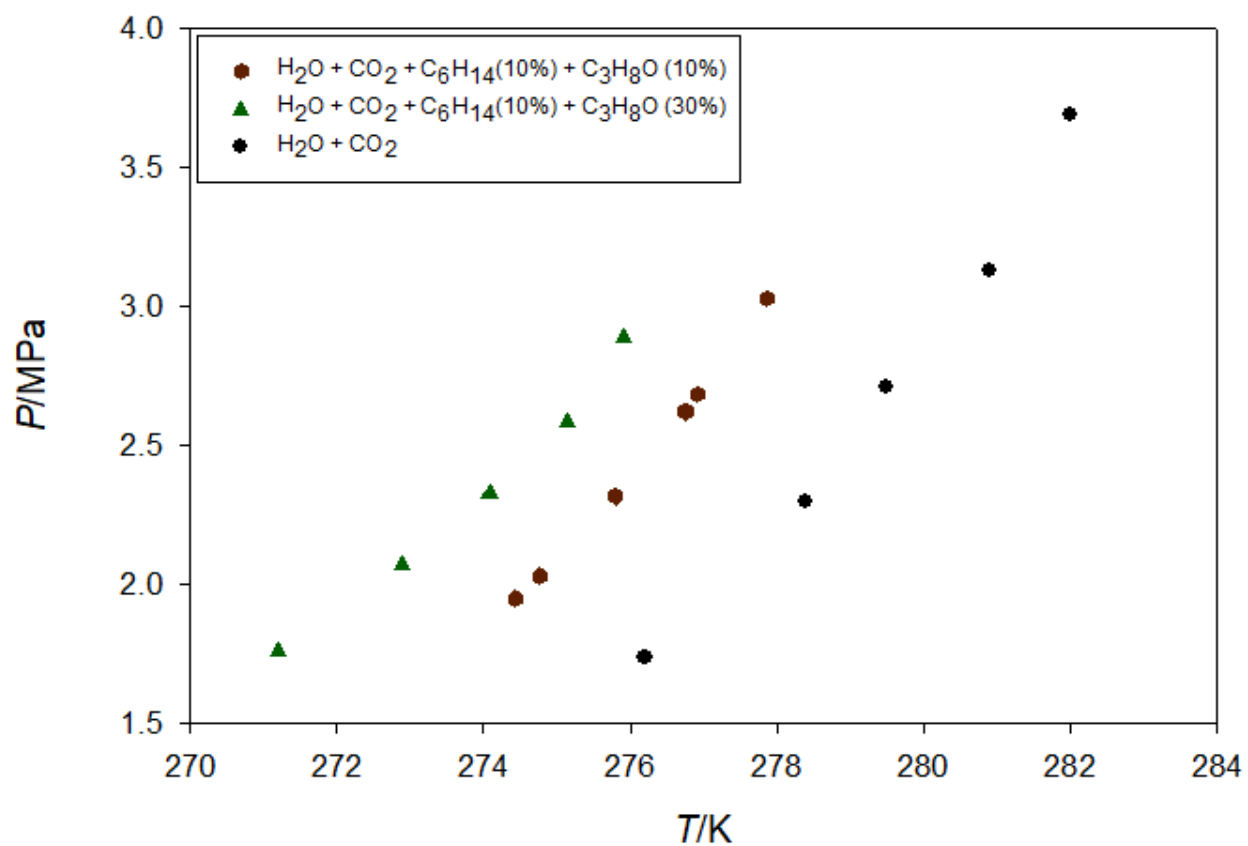


Figura 21: Curvas de puntos de disociación del hidrato de CO₂ puro y del sistema H₂O + CO₂ + C₆H₁₄ + 1-Propanol a diferentes composiciones.

En la Figura 21 se puede observar que la adición del 1-Propanol provoca un efecto de inhibición (disminución de temperatura) respecto al hidrato de CO₂ puro y, que a mayor concentración de 1-Propanol, el efecto de inhibición es mayor. Esto quizás debido a que el 1-Propanol interrumpe la red de puentes de hidrogeno del agua y esto retarda la formación del hidrato de gas.

3.5. Equilibrio (A-H-G) de la mezcla: Agua + Dióxido de Carbono + Dodecano + Hexano + 1-Propanol

Una vez que el efecto del inhibidor termodinámico (1-Propanol) fue estudiado en el sistema que contiene un solo hidrocarburo, surgió la interrogante sobre si el efecto encontrado sería repetitivo para un sistema que contiene una mezcla de hidrocarburos, por lo que se decidió estudiar este mismo compuesto en presencia de una mezcla de alcanos (hexano y dodecano).

Los datos experimentales que se obtuvieron mostraron el efecto de inhibición del 1-Propanol en las mezclas de estudio. La Tabla 13 enlista los resultados cuando se adiciona 10 % masa de 1-Propanol y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 13: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 10 % masa de 1-Propanol.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.42	271.3
2.50	1.86	273.6
3.00	2.31	275.5
3.50	2.73	276.9
4.00	3.16	277.9

En la Tabla 14, se reportan los resultados experimentales cuando se adiciona 20 % masa de 1-Propanol y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 14: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 20 % masa de 1-Propanol.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.50	269.7
2.50	1.79	271.5
3.00	2.20	273.6
3.50	2.60	275.0
4.00	2.94	276.3

En la Tabla 15 se muestran los resultados experimentales para 30 % masa de TBAB y la composición de la mezcla de alcanos es del 20 % masa.

Tabla 15: Datos experimentales de puntos de disociación con 20 % masa de la mezcla de alcanos y 30 % masa de 1-Propanol.

Presión inicial, MPa	Puntos de disociación	
	Presión, MPa	Temperatura, K
2.00	1.35	267.9
2.50	1.76	270.6
3.00	2.16	272.8
3.50	2.56	274.5
4.00	3.03	276.2

Con los datos mostrados en las Tablas 13, 14 y 15, se obtienen las curvas de equilibrio mostradas en la Figura 22.

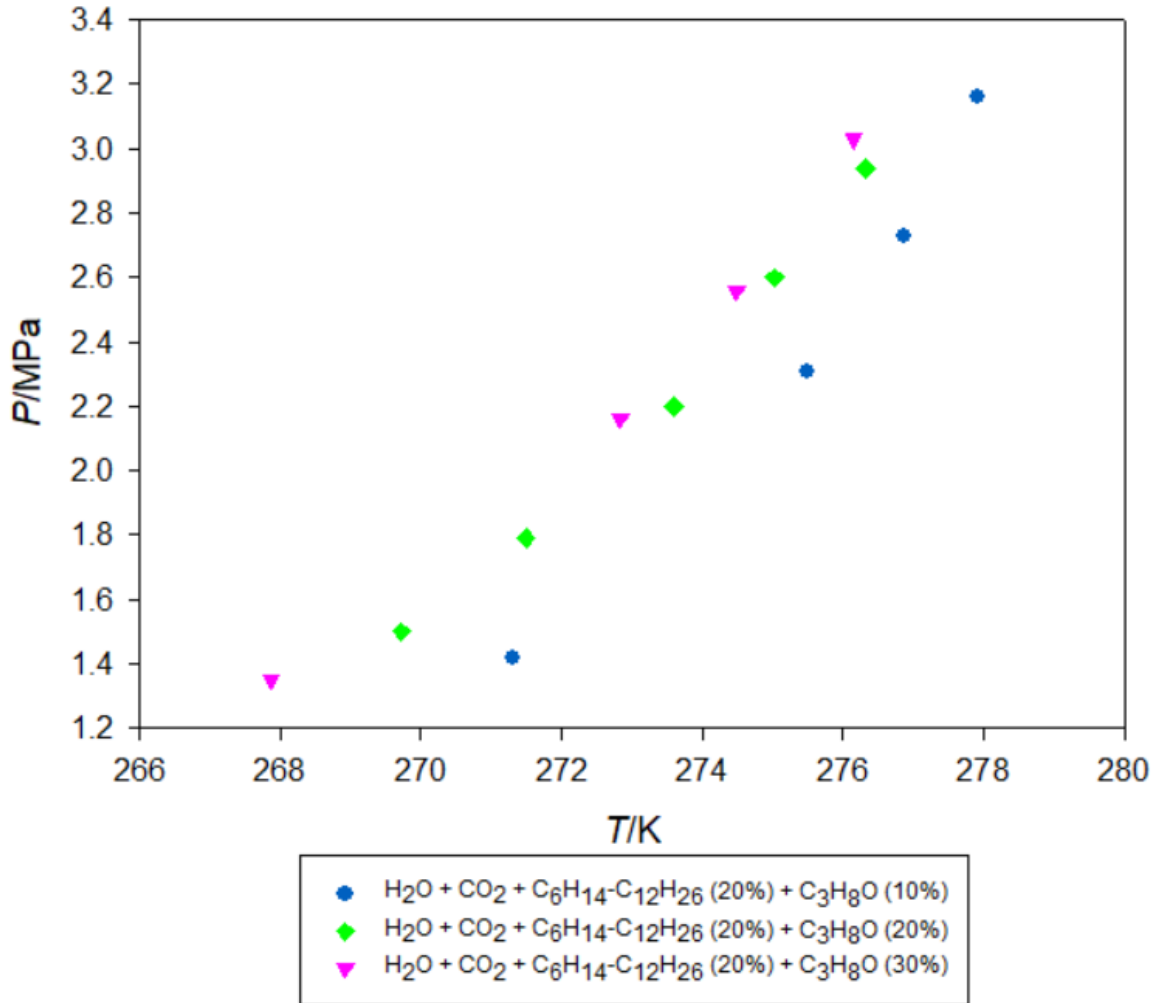


Figura 22: Curvas de puntos de disociación a diferentes composiciones del 1-Propanol.

En la Figura 22 se observa que el incremento de la composición de 1-Propanol se traduce en un decremento de los puntos de disociación de hidratos de gas (menor temperatura). Este efecto es el mismo que se determinó para el sistema que solo contiene un hidrocarburo. Por ello, los puntos de disociación para los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ son mostradas y comparadas a continuación.

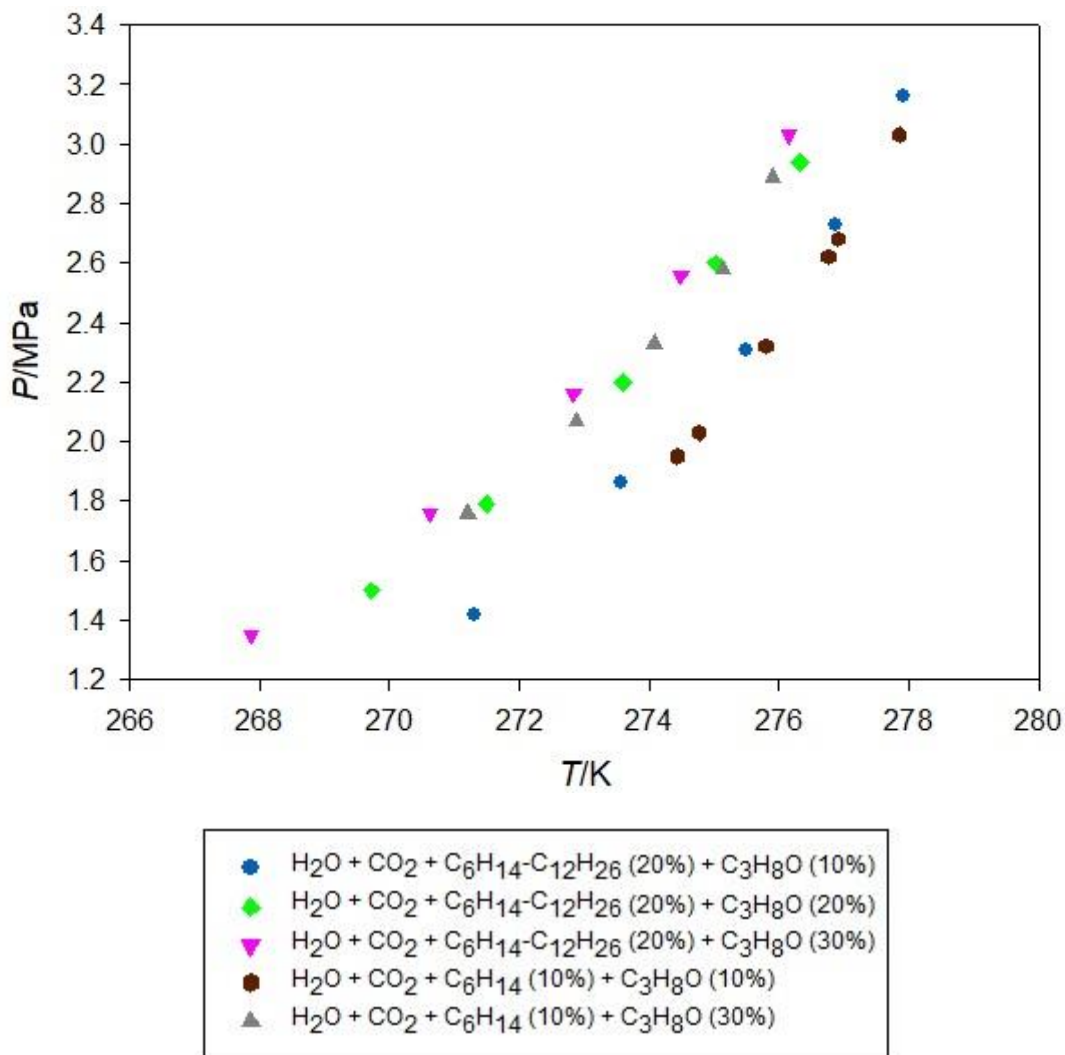


Figura 23: Comparación entre las curvas de puntos de disociación de la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ a diferentes composiciones.

Los resultados obtenidos para los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$ son mostrados en la Figura 23. Como puede observarse, estos datos se encuentran sobre la misma curva de equilibrio. Si la incertidumbre experimental reportada en este trabajo es considerada, los resultados obtenidos para ambos sistemas son, prácticamente, iguales. Esta afirmación está de acuerdo con lo estipulado en la regla de las fases de Gibbs para sistemas univariantes, donde se estipula que, para estas condiciones, se necesita solo controlar una variable para establecer el equilibrio de fases de hidratos de gas.

Finalmente, todos los datos experimentales obtenidos en este trabajo son mostrados en la Figura 24.

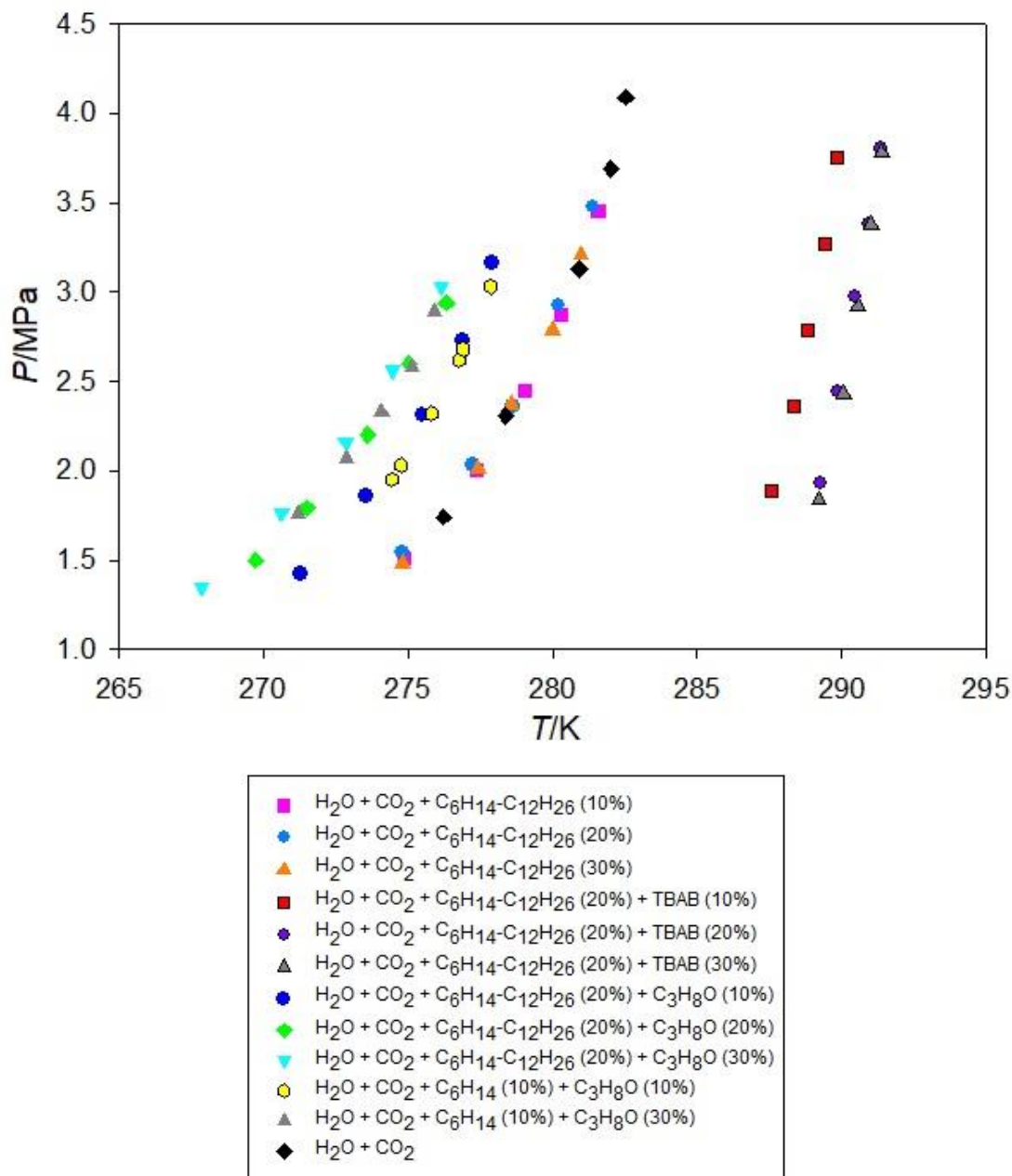


Figura 24: Curvas de puntos de disociación de todas las mezclas de estudio de esta investigación

En la Figura 24 se puede observar el efecto de promoción e inhibición que ejercen el TBAB y 1-Propanol, respectivamente. También se muestra que la mezcla de alcanos no participa en la formación y disociación de los hidratos de gas, esto se demuestra mediante la comparación con la mezcla $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, donde se observa que los puntos de disociación de las dos mezclas están sobre la misma curva de equilibrio.

CONCLUSIONES

Se determinaron los puntos de disociación de las mezclas planteadas para esta investigación, las cuales son $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{TBAB}$. Además, como complemento a este trabajo de tesis, se determinaron los puntos de disociación de hidratos de gas de los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-Propanol}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{26} + 1\text{-Propanol}$. A partir de los datos experimentales obtenidos y del análisis de ellos, así como del estudio en la literatura relacionada con los hidratos de gas, se concluye en lo siguiente:

- De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirma que los hidrocarburos líquidos (hexano y dodecano) a distintas composiciones (10, 20 y 30 % masa), no participan en la formación y disociación de los hidratos de gas, lo que está de acuerdo con un sistema univariante.
- La adición del promotor termodinámico (TBAB) incrementa la temperatura de disociación ($\Delta T \approx 8 - 12 \text{ K}$), sin considerar la composición del 30 % masa de TBAB. Es posible que falten moléculas de agua en el sistema cuando se adiciona 30 % masa de TBAB. Por otro lado, debido a la presencia de enlaces iónicos se requiere mayor energía para romper estas interacciones, lo cual provoca una temperatura mayor de disociación en comparación de cuando solo deben romperse interacciones de puentes de hidrogeno.
- La adición del inhibidor (1-Propanol) disminuye la temperatura de disociación ($\Delta T \approx 5 - 7 \text{ K}$). Esto es debido que el 1-Propanol interrumpe la red de puentes de hidrógeno del agua, lo cual causa que la formación del hidrato de gas se retarde. Otro aspecto a considerar es que el 1-Propanol puede actuar como huésped en los hidratos de gas.

Como resultado, se publicó un artículo científico tipo JCR, uno más se encuentra en proceso de ser enviado y un tercero se encuentra en escritura. En el anexo F se encuentra la evidencia del artículo publicado, el manuscrito a ser enviado y el resumen del tercer artículo, productos de este trabajo.

RECOMENDACIONES

En base a lo realizado en este trabajo, se recomienda lo siguiente:

A pesar de que el sistema experimental permite el conocimiento de la disociación del hidrato de gas, no es posible observar el fenómeno. Por lo tanto, se recomienda modificar el equipo experimental sustituyendo la celda no visual por una celda visual (zafiro).

Es necesario también estudiar hidrocarburos cíclicos con el objetivo de conocer el efecto de los diferentes enlaces.

REFERENCIAS

Adewumi, M. 2018. The Hydrate Problem. [en línea] Disponible en: < https://www.education.psu.edu/png520/m21_p3.html > [Consultado: 31 de octubre del 2019].

Adisasmito, S., Frank, R. J. y Sloan, E. D. 1991. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *Journal of Chemical Engineering Data*, 36(1), pp. 68-71.

Attouche, I. B., Durand, I., Lugo, R., Mohammadi, A. y Richon, D. 2014. Hydrate phase equilibria of CO₂ + N₂ + Aqueous Solution of THF, TBAB or TBAB System. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26(2014), pp. 185-192.

Babadagli, T. 2007. Development of mature oil fields – A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(2007), pp. 221-246.

Belandria, V., Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., Richon, D., Sánchez-Mora, M. F. y Galicia-Luna, L. A. 2012. Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the (CO₂ + N₂ + tetra-n-butylammonium bromide) aqueous solution system: Part 2. *Fluid Phase Equilibria*, 322-323(2012), pp. 105-112.

Belandria, V., Mohammadi, A. H. y Richon, D. 2012. Compositional analysis of the gas phase for the CO₂ + N₂ + tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution systems under hydrate stability conditions. *Chemical Engineering Science*, 84(2012), pp. 40-47.

Beltran, J. G., Bruusgaard, H. y Servio, P. 2012. Gas hydrate phase equilibria measurement techniques and phase rule considerations. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 44(2012), pp. 1-4.

Carroll, J. 2009. *Natural Gas Hydrates*. 2^a edición. Burlington: Gulf Professional Publishing.

Chima-Maceda, J. M., Esquivel-Mora, P., Pimentel-Rodas, A., Galicia-Luna, L. A. y Castro-Arellano, J. J. 2019. Effect of 1-Propanol and TBAB on Gas Hydrates Dissociation Conditions for CO₂ + Hexane + Water Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(2019), pp. 4775-4780.

Cui, J., Sun, Z., Wang, X., Yu, B., Leng, S. Chen, G., Sun, C. 2018. Fundamental mechanisms and phenomena of clathrate hydrate nucleation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, [e-journal]. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.016>.

Dohrn, R., Peper, S. y Fonseca, J. M. S. 2010. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). *Fluid Phase Equilibria*, 288(2010), pp. 1-54.

Escamilla, M. B. J. 2018. *Determinación experimental de puntos de disociación de la mezcla H₂O + CO₂ + C₈H₁₈ (Tesis de Licenciatura)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P. y Ramjugernath, D. 2012. *Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46(2012), pp. 62-71.

Esquivel, M. P. 2017. *Determinación experimental de los puntos de disociación de hidratos de las mezclas de H₂O + C₆H₁₄ + CO₂ (Tesis de Licenciatura)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Esquivel, M. P. 2017. *Determinación experimental del equilibrio de fases en la formación de hidratos de las mezclas: H₂O + C₁₀H₂₂ + CO₂ y H₂O + C₁₀H₂₂ + CO₂ + Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB) (Tesis de Maestría)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A. y Elkilani, A.S. 2010. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Oxford: Elsevier.

Ferrari, P. F., Guembaroski, A. Z., Marcelino, N., M., A., Morales, R. E. M. y Sum, A. K. 2016. Experimental measurements and modelling of carbon dioxide hydrate phase equilibrium with and without ethanol. *Fluid Phase Equilibria*, 413(2016), pp. 176-183.

Gabitto, J. F. y Tsouris, C. 2009. Physical Properties of Gas Hydrates: A Review. *Journal of Thermodynamics*, Vol. 2010 (No. 271291) pp.1-12.

Galicia-Luna, L. A., Pimentel-Rodas, A., Castro-Arellano, J. J., Notario-López, A. M., Sánchez-García, C. y Esquivel-Mora, P. 2019. Twenty Years of Experimental Determinations of Thermophysical Properties with High Accuracy: Thermodynamics Laboratory ESIQIE-IPN, México. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(2019), p.p. 2075-2083.

Giavarini, C. y Hester, K. 2011. *Gas Hydrates Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. London: Springer.

Juárez, V. L. E. 2017. *Estudio experimental de la formación de hidratos de gas del sistema $H_2O + C_7H_{16} + CO_2$ (Tesis de Licenciatura)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Kumar, A., Mahto, V. y Parkash, S. V. 2019. Development of fly ash reinforced nanocomposite preformed particle gel for the control of excessive water production in the mature oil fields. *IFP Energies nouvelles*, 74(8), pp. 1 -10.

Lee, Y., Lee, S., Jin, Y. K. y Seo, Y. 2014. 1-Propanol as a co-guest of gas hydrates and its potential role in gas storage an CO_2 sequestration. *Chemical Engineering Journal*, 258(2014), pp. 427-432.

Lirio, C. F. S. y Pessoa, F. L. P. 2013. Enthalpy of Dissociation of Simple and Mixed Carbon Dioxide Clathrate Hydrate. *Chemical Engineering Transactions*, 32(2013), pp. 577-582.

Luo, Y., Hu, Y., Guo, G., Ma, Q., Liu, A., Sun, Q. y Guo, X. 2018. Multiphase flash calculation for systems containing TBAB semiclathrate: Application to semiclathrate-based post-combustion CO₂ capture. *Fluid Phase Equilibria*, 476(2018), pp. 157-169.

Meysel, P., Oellrich, L., Bishnoi, P. R. y Clarke, M. A. 2011. Experimental Investigation of Incipient Equilibrium Conditions for the Formation of Semi-Clathrate Hydrates from Quaternary Mixture of (CO₂ + N₂ + TBAB + H₂O). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(2011), pp. 1475-1479.

Mohammadi, A. H., Anderson, R. y Tohidi, B. 2005. Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 51(10), pp. 2825-2833.

Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., y Richon, D. 2013. Semi-clathrate Hydrate Phase Equilibrium Measurements for the CO₂ + H₂/CH₄ + Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution System. *Chemical Engineering Science*, 94(2013), pp. 284-290.

Mohammadi, A. H., Eslamimanesh, A., Belandria, V., Richon, D., Naidoo, P. y Ramjugernath, D. 2011. Phase Equilibrium Measurements for Semi-Clathrate Hydrates of the (CO₂+N₂+Tetra-n-butylammonium Bromide) Aqueous Solution System. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46(2012), pp. 57-61.

Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T. y Salino, P. 2014. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 372(20120320), pp. 1 – 25.

National Institute of Standards and Technology (NIST). 2018. Base de datos de referencia estándar del NIST número 69. [en línea] Disponible en: < <https://webbook.nist.gov/chemistry/> > [Consultado: 1 de octubre del 2018].

Notario, L. A. M. 2019. *Determinación de puntos de disociación en las mezclas agua + dióxido de carbono + hexano + decano, agua + dióxido de carbono + hexano + decano + TBAB (Tesis de Maestría)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Petróleos Mexicanos (Pemex). 2018. Crudo Maya. [en línea] Disponible en < <https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-maya.aspx> > [Consultado: 15 de octubre del 2019].

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. y Gomes, E. 2000. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. 3ª ed. Madrid: Prentice Hall Iberia.

Quang, D. L., Quang, D. L., Bouillot, B., Herri, J., Glenat, P. y Duchet-Suchaux, P. 2016. Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate, during crystallization and at equilibrium, from N₂-CO₂-CH₄-C₂H₆-C₃H₈-C₄H₁₀ gas mixtures. *Fluid Phase Equilibrium*, 41(2016), pp. 10-21.

Romo, D. 2015. El campo Petrolero Cantarell y la Economía Mexicana. *Revista Problemas del Desarrollo*, 183(46), pp. 141-164.

Saad, M.A., Kamil, M., Abdurahman, N.H., Yunus, R.M. y Awad, O.I. 2019. An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Processes*, 7(470), pp. 1-26.

Sangwai, J. S. y Oellrich, L. 2014. Phase equilibrium of semiclathrate hydrates of methane in aqueous solutions of tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) and TBAB-NaCl. *Fluid Phase Equilibria*, 367(2014), pp. 95-102.

Santos, S. R. A. 2018. *Determinación experimental de puntos de puntos de disociación de las mezclas C₁₁H₂₄ + H₂O + CO₂ y C₁₁H₂₄ + H₂O + N₂ en la formación de hidratos de gas. (Tesis de Maestría)*. Ciudad de México: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Shahnazar, S. y Hasan, N. 2014. Gas hydrates formation condition: Review on experimental and modeling approaches. *Fluid Phase Equilibria*, 379(2014), pp.72-85.

Shimada, W., Shiro, M., Kondo, H., Takeya, S., Oyama, H., Ebinuma, T. y Narita, H. 2005. Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *International Union of Crystallography*, C61(2005), pp. O65-o66.

Sloan, E. D. y Fleyfel, F. 1991. A Molecular Mechanism for Gas Hydrate Nucleation from Ice. *AIChE Journal*, 37(9), pp. 1281-1291.

Sloan, E. D. y Koh, C. A. 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3.er ed. Boca Raton: CRC Press.

Tariq, M., Rooney, D., Othman, E., Aparicio, S., Atilhan, M. y Khraishen, M. 2014. Gas Hydrate Inhibition: A Review of the Role of Ionic Liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(46), pp. 17855-17868.

Taylor, N. y Kuyatt, C.E. 1994. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurements Results*. Washington: U.S Government Printing Office.

Tumba, K., Reddy, P., Naido, P., Ramjugernath, D., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. M. y Richon, D. 2011. Phase equilibria of methane and carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of aqueous solutions of Tributylmethylphosphonium Methylsulfate ionic liquid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(2011), pp. 3620-3629.

Velásquez, I. y Pereira, J. C. 2014. Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Revista Ingeniería UC*, 21(3), pp. 45 – 54.

Wang, X. y Dennis, M. 2016. Phase equilibrium and formation behaviour of CO₂-TBAB semi-clathrate hydrate at low pressures for cold storage air conditioning applications. *Chemical Engineering Science*, 155(2016), pp.294-305.

Wang, X., Feng, Q. y Haynes, R. D. 2015. Optimization of Well Placement and Production for Large-scale Mature Oil Fields. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 8(5), pp. 134-140.

Wang, Y., Fan, S. y Lang, X. 2019. Reviews of gas hydrate inhibitors in gas-dominant pipelines and application of kinetic hydrate inhibitors in China. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, [e-journal]. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.023>.

Yang, M., Zhao, J., Zheng, J. y Song, Y. 2019. Hydrate reformation characteristics in natural dissociation process: A review. *Applied Energy*, [e-journal].

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878>.

Ye, Y. y Liu, C. 2013. *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*. Berlín: Springer Geophysics.

Yin, Z., Chong, Z. R., Tan, H. K. y Linga, P. 2016. Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35 (2016), pp. 1362-1387.

Yin, Z., Khurana, M., Tan, H. K. y Linga, P. 2018. A review of gas hydrate growth kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 342 (2018), pp. 9-29.

Zhao, Y., Zhao, J., Liang, W., Gao, Q. y Yang, D. 2018. Semi-clathrate hydrate process of methane in porous media-microporous materials of 5A-type zeolites. *Fuel*, 220(2018), pp. 185-191.

Zhou, X., Long, Z., He, Y., Shen, X. y Liang, D. 2018. Phase Equilibria and the Crystallographic Properties of TBAB-CO₂ Semiclathrate Hydrates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(2018), pp. 1249-1255.

Zhong, D., Wang, Y., Lu, Y., Wang, W. y Wang, J. 2016. Phase equilibrium and kinetics of gas hydrates formed from CO₂/H₂ in the presence of tetrahydrofuran and cyclohexane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35(2016), pp. 1566-1572.

ANEXO A: RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR DE PRESIÓN

La presión absoluta se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$P_{abs} = P_{bal} + P_{atm} + P_{hid}$$

donde:

P_{abs} = Presión absoluta

P_{bal} = Presión ejercida por la balanza

P_{atm} = Presión atmosférica

P_{hid} = Presión hidrostática

Para obtener la presión absoluta, previamente se determinó la presión ejercida por la balanza a partir de la siguiente ecuación:

$$P_{bal} = \frac{k_1[1 - \alpha(Ti - 20)]M}{1 + \delta \times k_1[1 - \alpha(Ti - 20)]M}$$

donde:

Ti = Temperatura inicial

M = Masa soportada por la balanza

(k_1, δ, α) = Constantes del manual de operación de la balanza de pesos muertos

En cuanto a la presión hidrostática, esta se asumió igual a cero debido a que el nivel de salida del aceite en la balanza era el mismo que el de entrada del transductor. Por otro lado, se utilizó un barómetro para obtener la presión atmosférica.

Una vez que se obtuvieron todos los componentes de la ecuación para obtener la presión absoluta, esta se calculó y se realizó el mismo procedimiento para todo el intervalo de calibración (1.4 a 30 MPa).

Posteriormente, el valor registrado (durante la calibración con la balanza de pesos muertos) por el indicador de presión proveniente del transductor de presión, se comparó con la presión absoluta calculada. A partir de dicha comparación, se realizó un ajuste con un polinomio de primer grado que fue obtenido mediante el método de mínimos cuadrados. En la Figura 25, se observa la comparación mencionada anteriormente y el polinomio de primer grado obtenido.

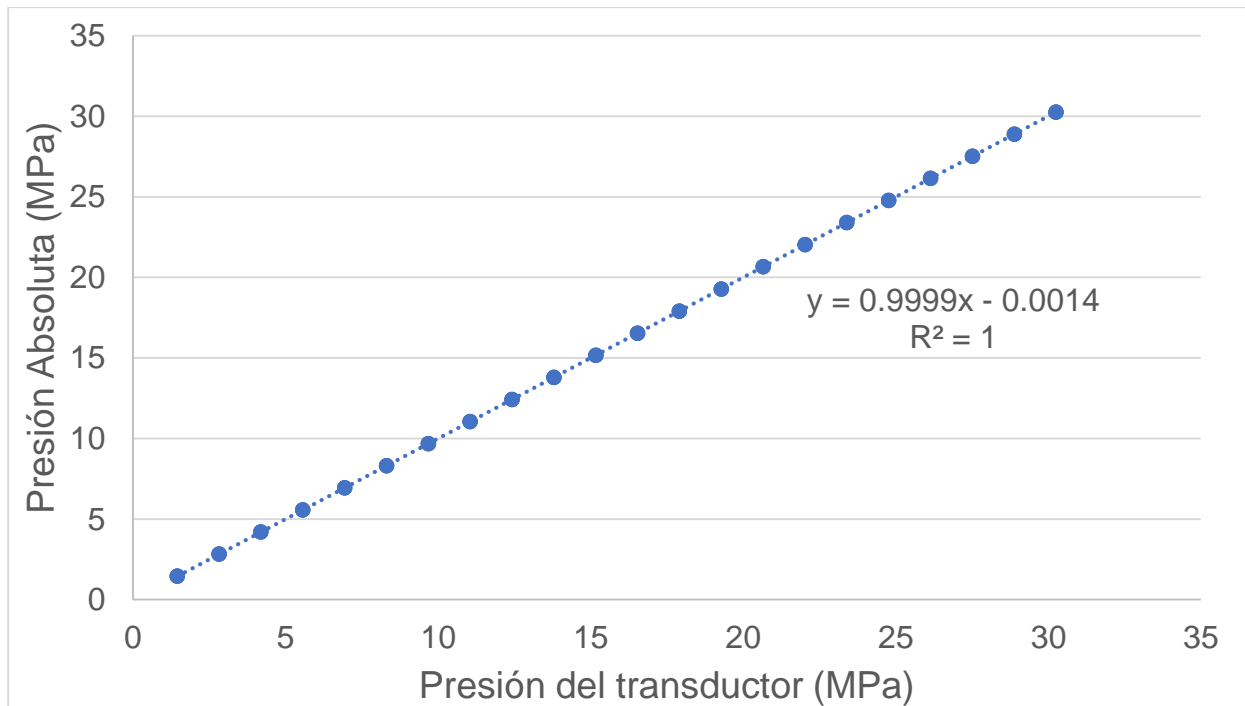


Figura 25: Ajuste para el transductor de presión.

Fuente: Elaboración propia.

A partir de la ecuación obtenida (Figura 25) se calcularon las presiones ajustadas del transductor de presión, para esto se utilizó la presión obtenida del transductor y se sustituyó en “x”, este procedimiento se repitió en todo el intervalo de calibración. En la Figura 26 se muestra la desviación que presentó el transductor durante la calibración, ya con el ajuste realizado.

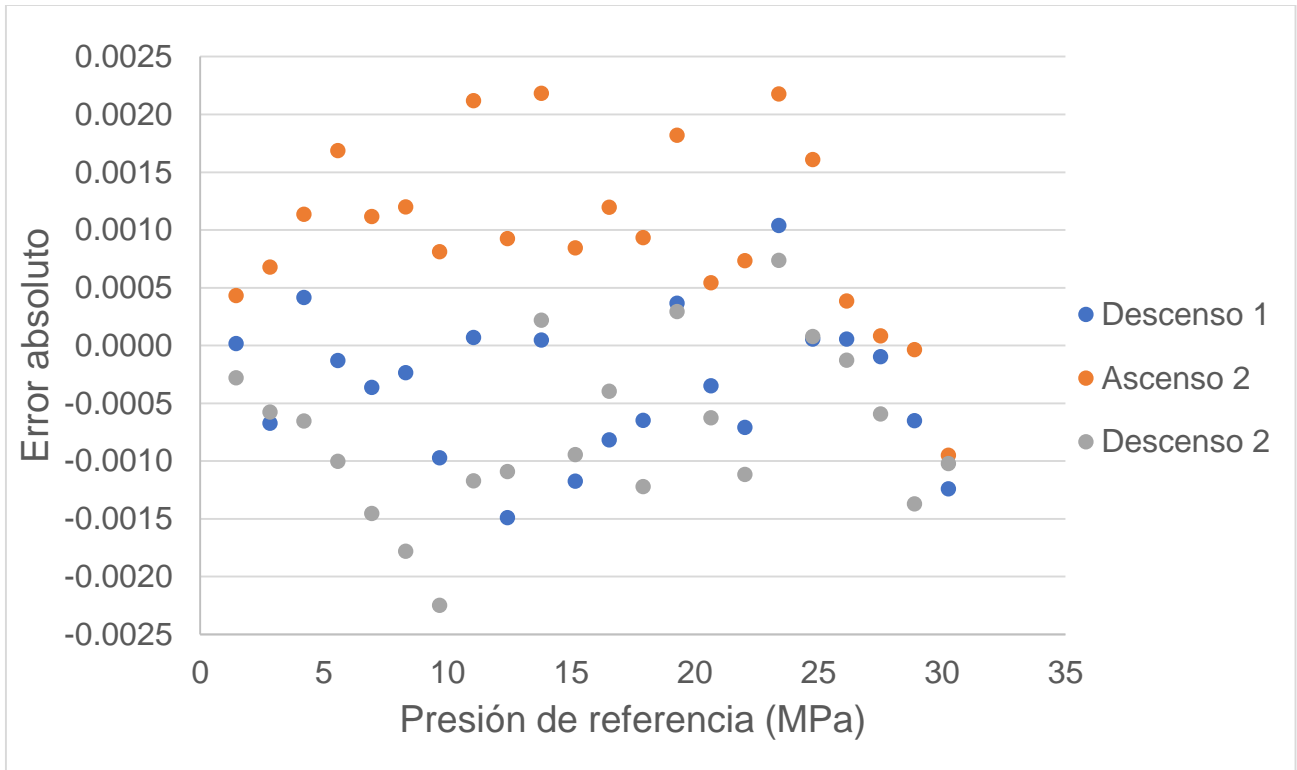


Figura 26: Error absoluto en la calibración (Presión).

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 26 el error absoluto se determinó mediante la diferencia de la presión absoluta y la presión ajustada del transductor. La desviación máxima obtenida fue 0.0022 MPa.

ANEXO B: RESULTADOS DE LA CALIBRACION DEL SENSOR DE TEMPERATURA

Los datos registrados por el Chub-E4 procedentes del termómetro de resistencia de platino de 100 Ω fueron comparados con los registrados en el F-300. A partir de esta comparación, se realizó un ajuste con un polinomio de primer grado que fue obtenido mediante el método de mínimos cuadrados. En la Figura 27, se observa la comparación mencionada y el polinomio de primer grado obtenido.

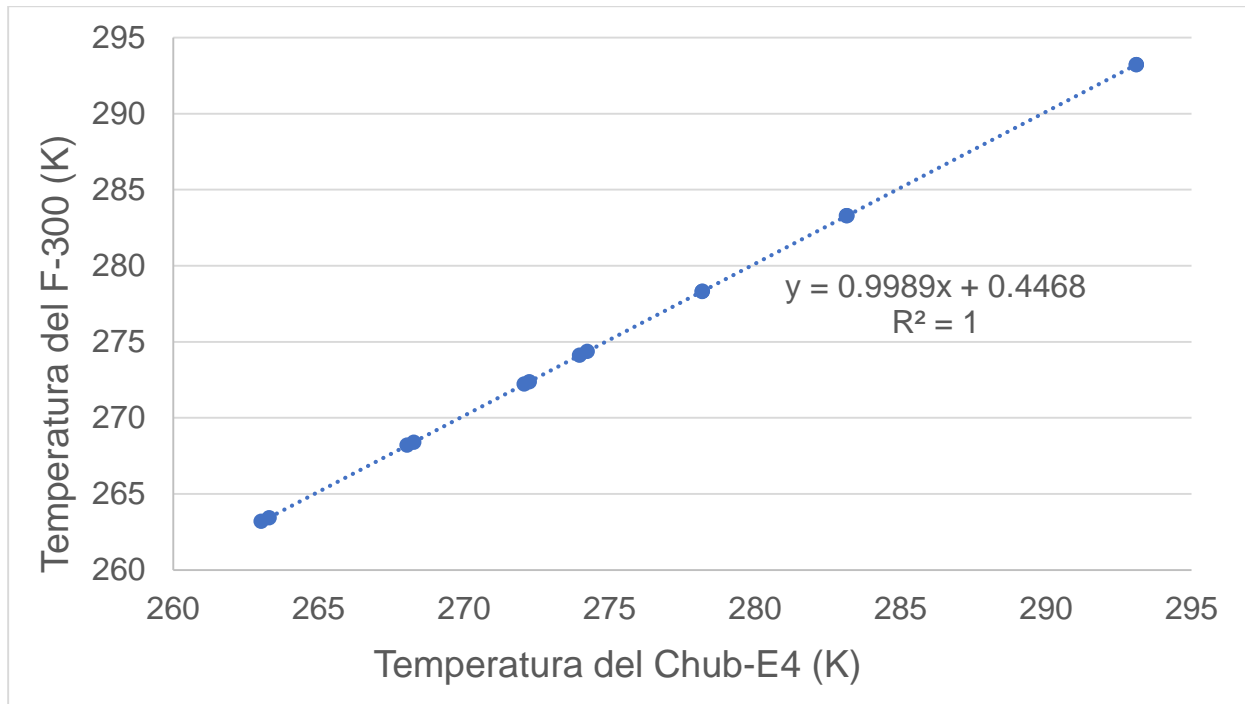


Figura 27: Ajuste para el sensor de temperatura.

Fuente: Elaboración propia.

A partir de la ecuación obtenida (Figura 27) se calcularon las temperaturas ajustadas del sensor de temperatura, para esto se utilizó la temperatura registrada en el Chub-E4 y se sustituyó en “x”, este procedimiento se repitió para todo el intervalo de calibración. En la Figura 28 se muestra la desviación que presentó el sensor de temperatura durante la calibración, ya con el ajuste realizado.

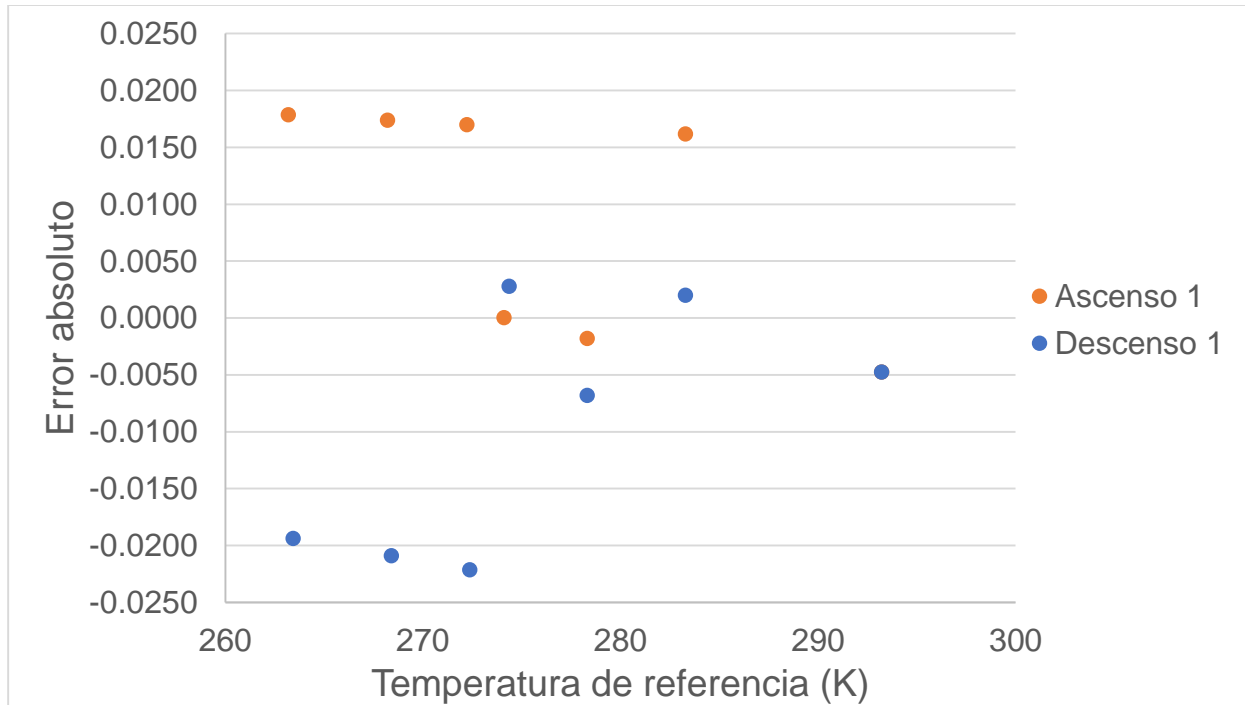


Figura 28: Error absoluto en la calibración (Temperatura).

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 28 el error absoluto se determinó mediante la diferencia de la temperatura registrada en el F-300 y la temperatura ajustada del sensor de temperatura (registrada en el Chub-E4). La desviación máxima obtenida fue 0.0221 K.

ANEXO C: COMPOSICIÓN DEL CRUDO MAYA

Tabla 16: Composición del crudo Maya.

PEMEX Transformación Industrial, Superintendencia de Química											
	Peso mol			CRUDO MAYA						factor de caracterización	
No. De Carbonos	No. Hidrogeno	Componente	Peso Molecular	%Peso	%peso Acumulado	Temp. Ebullición, °C	Temp. Ebullición, °F	Moles	%Moles	Densidad, 60/60	API
1	4	C ₁	16.0								
2	6	C ₂	30.1								
3	8	C ₃	44.1								
4	10	C ₄	58.1								
5	12	C ₅	72.1								
6	14	C ₆	86.2	1.71	1.71	69	156.20	0.020	8.306	0.6546	84.67
7	16	C ₇	100.2	1.89	3.60	98	208.40	0.019	7.916	0.6726	78.89
8	18	C ₈	114.2	1.32	4.92	126	258.80	0.012	4.857	0.6891	73.85
9	20	C ₉	128.3	2.90	7.82	151	303.80	0.023	9.470	0.7032	69.74
10	22	C ₁₀	142.3	2.28	10.09	174	345.20	0.016	6.713	0.7156	66.23
11	24	C ₁₁	156.3	2.49	12.58	196	384.80	0.016	6.680	0.7272	63.09
12	26	C ₁₂	170.3	2.14	14.72	216	420.80	0.013	5.265	0.7374	60.40
13	28	C ₁₃	184.4	2.13	16.85	235	455.00	0.012	4.840	0.7468	57.98
14	30	C ₁₄	198.4	2.16	19.01	254	489.20	0.011	4.566	0.7560	55.67
15	32	C ₁₅	212.4	2.02	21.03	271	519.80	0.010	3.991	0.7640	53.71
16	34	C ₁₆	226.4	1.82	22.84	287	548.60	0.008	3.366	0.7714	51.93
17	36	C ₁₇	240.5	1.71	24.55	302	575.60	0.007	2.978	0.7783	50.32
18	38	C ₁₈	254.5	1.60	26.15	316	600.80	0.006	2.638	0.7845	48.87
19	40	C ₁₉	268.5	1.73	27.88	330	626.00	0.006	2.704	0.7907	47.46
20	42	C ₂₀	282.5	1.55	29.43	344	651.20	0.005	2.305	0.7967	46.10
21	44	C ₂₁	296.6	1.41	30.84	356	672.80	0.005	1.995	0.8019	44.96
22	46	C ₂₂	310.6	1.49	32.33	369	696.20	0.005	2.012	0.8074	43.76
23	48	C ₂₃	324.6	1.35	33.68	380	716.00	0.004	1.740	0.8119	42.77
24	50	C ₂₄	338.7	1.31	34.99	391	735.80	0.004	1.621	0.8165	41.81
25	52	C ₂₅	352.7	1.29	36.28	402	755.60	0.004	1.532	0.8210	40.86
26	54	C ₂₆	366.7	1.23	37.51	412	773.60	0.003	1.412	0.8250	40.02
27	56	C ₂₇	380.7	1.29	38.80	422	791.60	0.003	1.419	0.8290	39.19
28	58	C ₂₈	394.8	1.15	39.95	431	807.80	0.003	1.227	0.8325	38.46
29	60	C ₂₉	408.8	1.15	41.10	440	824.00	0.003	1.176	0.8361	37.74
30	62	C ₃₀	422.8	1.13	42.23	449	840.20	0.003	1.121	0.8396	37.04
31	64	C ₃₁	436.8	1.09	43.32	458	856.40	0.003	1.050	0.8430	36.34
32	66	C ₃₂	450.9	0.96	44.28	466	870.80	0.002	0.894	0.8461	35.74
33	68	C ₃₃	464.9	0.98	45.26	474	885.20	0.002	0.880	0.8492	35.14

34	70	C ₃₄	478.9	0.85	46.11	481	897.80	0.002	0.745	0.8518	34.62
35	72	C ₃₅	492.9	0.92	47.03	489	912.20	0.002	0.786	0.8548	34.04
36	74	C ₃₆	507.0	0.81	47.84	496	924.80	0.002	0.667	0.8574	33.53
37	76	C ₃₇	521.0	0.85	48.69	503	937.40	0.002	0.681	0.8600	33.04
38	78	C ₃₈	535.0	0.71	49.40	509	948.20	0.001	0.556	0.8622	32.61
40	82	C ₄₀	563.1	1.46	50.86	522	971.60	0.003	1.088	0.8670	31.71
41	84	C ₄₁	577.1	0.14	51.00	528	982.40	0.000	0.104	0.8691	31.31
42	86	C ₄₂	591.1	0.22	51.22	534	993.20	0.000	0.157	0.8713	30.90
43	88	C ₄₃	605.2	0.78	52.00	540	1004.00	0.001	0.539	0.8734	30.50
		Base de Calculo	52.00				TOTAL	0.238	100.000		

Fuente: Petróleos Mexicanos (Pemex) (2018).

ANEXO D: COMPOSICIONES MASICAS DE LAS MEZCLAS DE ESTUDIO

Tabla 17: Composiciones másicas de las mezclas de estudio (mezcla de alcanos + agua)

Composición másica: 10% mezcla de alcanos y 90% agua																
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)				Masa (g)				Moles				Fracción Molar (x)			
	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total
2.00	0.0560	0.9027	0.0412	1.0000	0.5027	8.0976	0.3699	8.9702	0.0030	0.4495	0.0043	0.4567	0.0065	0.9841	0.0094	1.0000
2.50	0.0560	0.9018	0.0421	1.0000	0.4977	8.0101	0.3744	8.8822	0.0029	0.4446	0.0043	0.4519	0.0065	0.9839	0.0096	1.0000
3.00	0.0560	0.9015	0.0425	1.0000	0.5171	8.3239	0.3926	9.2337	0.0030	0.4620	0.0046	0.4696	0.0065	0.9838	0.0097	1.0000
3.50	0.0560	0.9011	0.0429	1.0000	0.5075	8.1713	0.3895	9.0683	0.0030	0.4536	0.0045	0.4611	0.0065	0.9837	0.0098	1.0000
4.00	0.0563	0.9013	0.0424	1.0000	0.4962	7.9490	0.3742	8.8193	0.0029	0.4412	0.0043	0.4485	0.0065	0.9838	0.0097	1.0000

Composición másica: 20% mezcla de alcanos y 80% agua																
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)				Masa (g)				Moles				Fracción Molar (x)			
	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total
2.00	0.1110	0.8015	0.0875	1.0000	1.1203	8.0907	0.8830	10.0940	0.0066	0.4491	0.0102	0.4659	0.0141	0.9639	0.0220	1.0000
2.50	0.1110	0.8022	0.0868	1.0000	1.1051	7.9842	0.8640	9.9532	0.0065	0.4432	0.0100	0.4597	0.0141	0.9641	0.0218	1.0000
3.00	0.1111	0.8015	0.0874	1.0000	1.1154	8.0506	0.8779	10.0439	0.0065	0.4469	0.0102	0.4636	0.0141	0.9639	0.0220	1.0000
3.50	0.1110	0.8002	0.0888	1.0000	1.1191	8.0702	0.8959	10.0852	0.0066	0.4480	0.0104	0.4649	0.0141	0.9635	0.0224	1.0000
4.00	0.1108	0.7991	0.0901	1.0000	1.1039	7.9627	0.8978	9.9643	0.0065	0.4420	0.0104	0.4589	0.0141	0.9632	0.0227	1.0000

Composición másica: 30% mezcla de alcanos y 70% agua																
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)				Masa (g)				Moles				Fracción Molar (x)			
	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total	Dodecano	Agua	Hexano	Total
2.00	0.1665	0.6999	0.1335	1.0000	1.9041	8.0028	1.5266	11.4335	0.0112	0.4442	0.0177	0.4731	0.0236	0.9389	0.0374	1.0000
2.50	0.1667	0.7001	0.1332	1.0000	1.9188	8.0582	1.5331	11.5100	0.0113	0.4473	0.0178	0.4764	0.0236	0.9390	0.0373	1.0000
3.00	0.1661	0.7013	0.1327	1.0000	1.9087	8.0602	1.5247	11.4935	0.0112	0.4474	0.0177	0.4763	0.0235	0.9393	0.0371	1.0000
3.50	0.1664	0.6994	0.1341	1.0000	1.9055	8.0070	1.5356	11.4482	0.0112	0.4445	0.0178	0.4735	0.0236	0.9387	0.0376	1.0000
4.00	0.1663	0.7006	0.1330	1.0000	1.9112	8.0502	1.5288	11.4902	0.0112	0.4469	0.0177	0.4758	0.0236	0.9391	0.0373	1.0000

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 18: Composiciones másicas de las mezclas de estudio (mezcla de alcanos + agua + TBAB)

Composición másica: 20% mezcla de alcanos, 70% agua y 10% TBAB																				
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)					Masa (g)					Moles					Fracción Molar (x)				
	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total
2.00	0.1109	0.7006	0.0999	0.0886	1.0000	1.2758	8.0602	1.1499	1.0191	11.5050	0.0075	0.4474	0.0036	0.0118	0.4703	0.0159	0.9513	0.0076	0.0251	1.0000
2.50	0.1110	0.6997	0.0999	0.0894	1.0000	1.2659	7.9802	1.1400	1.0195	11.4055	0.0074	0.4430	0.0035	0.0118	0.4658	0.0160	0.9511	0.0076	0.0254	1.0000
3.00	0.1112	0.7003	0.0997	0.0888	1.0000	1.2773	8.0429	1.1454	1.0199	11.4854	0.0075	0.4464	0.0036	0.0118	0.4693	0.0160	0.9512	0.0076	0.0252	1.0000
3.50	0.1105	0.6996	0.1003	0.0896	1.0000	1.2790	8.0969	1.1615	1.0368	11.5741	0.0075	0.4494	0.0036	0.0120	0.4726	0.0159	0.9510	0.0076	0.0255	1.0000
4.00	0.1109	0.7004	0.1004	0.0883	1.0000	1.2691	8.0138	1.1494	1.0103	11.4426	0.0075	0.4448	0.0036	0.0117	0.4676	0.0159	0.9514	0.0076	0.0251	1.0000

Composición másica: 20% mezcla de alcanos, 60% agua y 20% TBAB																				
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)					Masa (g)					Moles					Fracción Molar (x)				
	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total
2.00	0.1110	0.6000	0.2004	0.0886	1.0000	1.4890	8.0480	2.6887	1.1884	13.4141	0.0087	0.4467	0.0083	0.0138	0.4776	0.0183	0.9354	0.0175	0.0289	1.0000
2.50	0.1110	0.5993	0.2002	0.0896	1.0000	1.4961	8.0769	2.6977	1.2073	13.4779	0.0088	0.4483	0.0084	0.0140	0.4795	0.0183	0.9350	0.0175	0.0292	1.0000
3.00	0.1105	0.5975	0.2025	0.0895	1.0000	1.5090	8.1566	2.7640	1.2219	13.6514	0.0089	0.4528	0.0086	0.0142	0.4844	0.0183	0.9347	0.0177	0.0293	1.0000
3.50	0.1111	0.5999	0.2000	0.0890	1.0000	1.4869	8.0255	2.6757	1.1909	13.3790	0.0087	0.4455	0.0083	0.0138	0.4763	0.0183	0.9352	0.0174	0.0290	1.0000
4.00	0.1110	0.5995	0.2000	0.0896	1.0000	1.4928	8.0650	2.6910	1.2051	13.4539	0.0088	0.4477	0.0083	0.0140	0.4788	0.0183	0.9351	0.0174	0.0292	1.0000

Composición másica: 20% mezcla de alcanos, 50% agua y 30% TBAB																				
Presión de carga (MPa)	Fracción másica (w)					Masa (g)					Moles					Fracción Molar (x)				
	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total	Dodecano	Agua	TBAB	Hexano	Total
2.00	0.1111	0.5003	0.3002	0.0884	1.0000	1.7772	8.0031	4.8024	1.4148	15.9975	0.0104	0.4442	0.0149	0.0164	0.4860	0.0215	0.9141	0.0307	0.0338	1.0000
2.50	0.1111	0.5002	0.3004	0.0883	1.0000	1.7766	7.9964	4.8026	1.4119	15.9875	0.0104	0.4439	0.0149	0.0164	0.4856	0.0215	0.9141	0.0307	0.0337	1.0000
3.00	0.1111	0.5005	0.3001	0.0883	1.0000	1.7786	8.0101	4.8036	1.4128	16.0051	0.0104	0.4446	0.0149	0.0164	0.4864	0.0215	0.9142	0.0306	0.0337	1.0000
3.50	0.1111	0.5003	0.3000	0.0886	1.0000	1.7735	7.9881	4.7909	1.4151	15.9676	0.0104	0.4434	0.0149	0.0164	0.4851	0.0215	0.9141	0.0306	0.0339	1.0000
4.00	0.1108	0.4996	0.2999	0.0896	1.0000	1.7822	8.0334	4.8219	1.4413	16.0788	0.0105	0.4459	0.0150	0.0167	0.4881	0.0214	0.9136	0.0306	0.0343	1.0000

Fuente: Elaboración propia.

ANEXO E: Estimación de la incertidumbre

Presión

Para calcular la incertidumbre combinada se utilizó la siguiente ecuación:

$$u_c(P) = \sqrt{u^2(P)_{ins} + u^2(P)_{rep} + u^2(P)_{cal}}$$

Por lo tanto, previamente se calculó la incertidumbre por repetibilidad con la siguiente ecuación:

$$u_{rep} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Donde

$$a = \frac{a_+ - a_-}{2}$$

$a_+ - a_-$ son los límites superior e inferior del intervalo de datos con mayor diferencia existente entre los puntos experimentales de presión.

Cabe señalar que por cada punto de experimentación se calculó la incertidumbre por repetibilidad y se reporta únicamente la máxima obtenida para abarcar todos los intervalos de datos medidos. La mayor incertidumbre por repetibilidad fue 0.0028 MPa y a este valor se añade 0.0180 MPa, esta adición es debido a que fue el incremento máximo de presión que se registró durante los aumentos de 0.1 K en todos los procedimientos experimentales realizados. Por lo tanto, la incertidumbre por repetibilidad fue 0.0208 MPa.

La incertidumbre por resolución que proporciona el indicador de presión es 0.0001 MPa. En cuanto a la incertidumbre por calibración se obtuvo 0.0022 MPa.

Sustituyendo los valores mencionados anteriormente en la ecuación para calcular la incertidumbre combinada se obtiene lo siguiente:

$$u_c(P) = \sqrt{(0.0001 \text{ MPa})^2 + (0.0208 \text{ MPa})^2 + (0.0022 \text{ MPa})^2} = 0.02 \text{ MPa}$$

Por lo tanto, la incertidumbre combinada para la presión fue 0.020 MPa.

Se calculó la incertidumbre extendida con un factor $k=2$, para obtener un nivel de confianza del 95%. La siguiente ecuación muestra el cálculo realizado:

$$U = ku_c(P) = (2)(0.02) = 0.04 \text{ MPa}$$

En consecuencia, se determinó que la incertidumbre extendida (U) para la presión fue 0.04 MPa.

Temperatura

Para calcular la incertidumbre combinada se utilizó la siguiente ecuación:

$$u_c(T) = \sqrt{u^2(T)_{ins} + u^2(T)_{rep} + u^2(T)_{cal}}$$

En cada punto de experimentación se calculó la incertidumbre por repetibilidad y se reporta únicamente la máxima obtenida para abarcar todos los intervalos de datos medidos. La mayor incertidumbre por repetibilidad fue 0.021 K y a este valor se añade 0.1 K, esta adición corresponde al incremento de temperatura (controlado), con el cual se aumentó la temperatura en todos los sistemas de estudio. Por lo tanto, la incertidumbre por repetibilidad fue 0.121 K.

La incertidumbre por resolución que proporciona el indicador de temperatura es 0.001 K. En cuanto a la incertidumbre por calibración se obtuvo 0.0221 K.

Sustituyendo los valores mencionados anteriormente en la ecuación para calcular la incertidumbre combinada se obtiene lo siguiente:

$$u_c(T) = \sqrt{(0.001 \text{ K})^2 + (0.1211 \text{ K})^2 + (0.0221 \text{ K})^2} = 0.12 \text{ K}$$

Por lo tanto, la incertidumbre combinada para la temperatura fue 0.12 K.

Se calculó la incertidumbre extendida con un factor $k=2$, para obtener un nivel de confianza del 95%. La siguiente ecuación muestra el cálculo realizado:

$$U = k u_c(T) = (2)(0.12) = 0.24 K$$

Por consiguiente, se determinó que la incertidumbre extendida (U) para la temperatura fue 0.24 K.



Figura 29: Artículo publicado (JCR).

Fuente: Chima-Maceda, et al (2019).

Paper 2:

Hydrate Phase Equilibria Data for CO₂ + Hexane + Dodecane in the Presence of 1-Propanol and Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide

José M. Chima-Maceda, Alfredo Pimentel-Rodas and Luis A. Galicia-Luna*

Laboratorio de Termodinámica, S.E.P.I.-E.S.I.Q.I.E. Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Edif. Z, Secc. 6, 1ER piso, Lindavista C.P. 07738, México, Cd. México, México.

* Corresponding author: e-mail: lgalicial@ipn.mx (Luis A. Galicia-Luna)

TO BE SUBMITTED: Journal of Chemical & Engineering Data

ABSTRACT

Phase equilibrium data for the semiclathrate hydrates formed in one four-component system and two five-component systems, the CO₂ + hexane + dodecane + water system, the CO₂ + hexane + dodecane + 1-propanol + water system, and the CO₂ + hexane + dodecane + tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) + water system, were measured in the pressure range of (1.5 to 4 MPa) and temperature range of (283 to 290 K) at (0.1, 0.2 and 0.3) mass fraction of 1-propanol or TBAB. The experimental measurements were performed using a high pressure blind cell (isochoric pressure-search method). The hydrate phase equilibria data for the CO₂ + hexane + dodecane + water system were compared with experimental data available in international literature were good agreement between the data was founded which indicates the viability of the experimental technique reported in this study. The experimental uncertainties were determined for temperature and pressure as combined uncertainties and are 0.13 K and 0.04 MPa, respectively. The relative standard uncertainty in composition was estimated to be 0.0014 in mass fraction. Based on our experimental data, 1-propanol acts as thermodynamic inhibitor; on the contrary, TBAB proved to act strongly as a thermodynamic promoter.

Keywords - Gas hydrate; CO₂; Hexane; Dodecane; 1-propanol; TBAB

1. INTRODUCTION

Clathrate hydrates are crystalline inclusion compounds that form through the combination of water and suitably sized “guest” molecules, typically under low temperature and elevated pressure conditions.¹ For most kinds of hydrates, there are three common crystalline structure types, structure I (s-I), structure II (s-II), and structure H (s-H).¹ The differences of hydrate crystalline structures are mainly reflected in their characteristics of hydrates formation and dissociation. Single carbon dioxide (CO₂) hydrate always appears as an s-I hydrate with two kinds of polyhedral cavities,² whereas the structure of multiguest hydrates may differ from that of the single-guest hydrate.

In the oil industry, the formation of gas hydrates is considered as a potential to cause operational problems.^{3,4} However, the hydrates have properties that involve a large capacity of gas storage, fractionation of gas mixtures, and a high heat of formation and decomposition. These properties allow gas hydrates to be applied for several applications such as water desalination, transportation, and storage of natural gases, air-conditioning use, etc.^{5,6} Alcohols and glycols are generally used to inhibit gas hydrate formation due they disrupt the water’s hydrogen bonding network (reducing hydrate stability) which shifts the hydrate equilibrium conditions to lower temperature and higher pressure.^{7,8} Quaternary salts (such TBAB) is recognized as leading to an important improvement of the stability conditions of hydrates, changing the phase equilibrium conditions, promoting the hydrate formation to lower pressure and higher temperature, so they are considered the most used thermodynamic promoters.^{9–12}

The hydrate dissociation conditions studied here is a part of a project currently undergone at the Thermodynamics Laboratory of the ESIQIE (Instituto Politécnico Nacional, México). Its main objective is to perform systematic studies of hydrate equilibrium data (dissociation points) of mixtures containing CO₂ and liquid alkanes (from hexane to dodecane) in order to explore the possible application of the hydrate technique in the separation of water from this kind of compounds. In this work, we report

experimental hydrate dissociation data for the CO₂ + hexane + dodecane + water system, the CO₂ + hexane + dodecane + 1-propanol + water system, and the CO₂ + hexane + dodecane + tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) + water system, which have been measured using a reliable isochoric technique.¹³ The mass fraction of hydrocarbons mixtures (hexane + dodecane) was 0.2, while mass fractions of 1-propanol and TBAB were 0.10, 0.20 and 0.30 as appropriate. Experimental data of pure hydrate of CO₂ was obtained and found in good agreement with the literature data indicating the reliability of the experimental technique used in this study.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Materials

Carbon dioxide (0.99995 in mass fraction) is from Infra México. 1-Propanol (0.994 in mass fraction), water (0.9995 in mass fraction), hexane (0.967 in mass fraction), dodecane (0.995 in mass fraction) and TBAB (0.998 in mass fraction) are from Sigma-Aldrich. The purity of each sample were obtained from the certificate of analysis acquired by the provider (checked by GC). All liquid substances were used as received from the manufacturer and were carefully degassed by agitation under vacuum prior to injection into the system. The water content for solid and liquid samples was determining using a Karl Fischer coulometer (Metrohm, 831) where: 1-propanol 5.79×10^{-4} mass fraction, hexane 7.30×10^{-4} mass fraction, dodecane 6.08×10^{-4} mass fraction and TBAB 4.62×10^{-4} mass fraction. Standard uncertainty of content of water is 0.56×10^{-4} mass fraction. Table 2 shows the name of the substance used, source and purity in mass fraction.

Apparatus

Phase equilibrium data (dissociation conditions) of the mixtures under study were measured in an experimental apparatus designed and built in house which is shown in **Fig.1**, consisting of a synthetic non-

visual apparatus, according to the classification of Dohrn *et al.*¹⁴ The equilibrium cell is made of stainless steel. It can operate at a maximum working pressure of 30 MPa in a temperature range from 250 up to 473 K. The cell provides a maximum volume of 25 cm³. The cell is equipped with two ports: one for temperature measurement with a platinum resistance probe (previously calibrated using a 25 Ω reference probe connected with an Automatic System Laboratories F300), and another for fluid feeding and absolute pressure measurement (by pressure transducer previously calibrated against a dead-weight balance DH 5304). The temperature of the system is set by a thermostatic bath that circulates ethanol by a cooling jacket where the equilibrium cell is situated. The cell is connected to a syringe pump that is connected to the gas cylinder (CO₂). The syringe pump provides the pressure into the cell. A magnetic stirrer is located inside the equilibrium cell to agitate the test fluids and hydrate solids. The stirrer was driven by a magnetic stirring grate mounted outside the cell. The temperature measurement standard uncertainty is estimated to be 0.025 K and the pressure measurement standard uncertainty is 0.02 MPa.

Experimental Procedure

The experimental procedure to determine the hydrate dissociation pressure as a function of temperature is described as follows:

Initially, the equilibrium cell is carefully degassed and cleansed and the apparatus is assembled. A specified amount of aqueous solution (measured with a precision balance) is introduced into the cell at ambient conditions and the gas (CO₂) is injected using the syringe pump (until reach the desired pressure). After the assembly of the apparatus, the desired temperature in the thermostatic bath is set (about 268 K) and the stirring system is turned on. While this happens, the pressure decreases as a function of temperature. A change in the slope is observed through a pressure versus temperature plot, which means that the gas hydrate begins to form. Once the temperature is reached, the system is stabilized for 4 hours,

ensuring the complete formation of the gas hydrate (there are no slope changes and the pressure and temperature conditions are constant). The temperature is set about 274 K, initiating the gas hydrate dissociation. After that, the pressure in the cell is gradually and slowly increased (by increasing the temperature in the recirculation bath, about 0.1 K in 1 hours) so as to dissociate the hydrate. Between pressure changes, the system is kept steady for 30 min to monitor pressure and temperature changes (if the rate of change between temperature and pressure is preserved, the temperature is again increased; this process is repeated until hydrates completely dissociate). The increase in temperature is stopped until a change in the slope formed between the temperature and pressure conditions is observed. When this happens, the complete dissociation of the gas hydrate will have been achieved. **Figure 2** illustrates the experimental process. This procedure is repeated for each initial pressure.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Los resultados y su discusión fueron presentados en el capítulo tres de este trabajo de tesis, por lo que se decidió no profundizar más en este artículo. Se espera enviar a principios del mes de enero.

The results and discussion were presented in chapter three of this thesis work, so it was decided not to go deeper into this article. It is expected to submit at the beginning of January.

REFERENCES

- (1) Sloan, E. D.; Koh, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2008**.
- (2) He, Z. J.; Linga, P.; Jiang, J. W. What are the key factors governing the nucleation of CO₂ hydrate? *Phys. Chem.* **2017**, 19, 15657–15661.
- (3) Hammerschmidt, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Ind. Eng.*

Chem. **1934**, 26, 851–855.

(4) Mohammadi, A. H.; Richon, D. Clathrate Hydrates of Isopentane + Carbon Dioxide and Isopentane + Methane: Experimental Measurements of Dissociation Conditions. *Oil Gas Sci. Technol.* **2010**, 65, 879–882.

(5) Akiba, H.; Ueno, H.; Ohmura, R. Crystal Growth of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed at the Interface between CO₂ Gas and Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 3963–3968.

(6) Nakajima, M.; Ohmura, R.; Mori, Y. H. Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 8933–8939.

(7) Maekawa, T. Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from methane and aqueous propanol solutions. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 267, 1-5.

(8) Mohammadi, A. H.; Richon, D. Experimental Gas Hydrate Dissociation Data for Methane, Ethane, and Propane + 2-Propanol Aqueous Solutions and Methane + 1-Propanol Aqueous Solution Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 2509-2510.

(9) Sfaxi, I. B. A.; Belandria, V.; Mohammadi, A. H.; Lugo, R.; Richon, D. Phase equilibria of CO₂ + N₂ and CO₂ + CH₄ clathrate hydrates: Experimental measurements and thermodynamic modelling. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 84, 602-611.

(10) Arjmandi, M.; Chapoy, A.; Tohidi, B. Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 2153-2158.

(11) Avula, V. R.; Gupta, P.; Gardas, R. L.; Sangwai, J. S. Thermodynamic modeling of phase equilibrium of carbon dioxide clathrate hydrate in aqueous solutions of promoters and inhibitors suitable for gas separation. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2017**, 12, 709-722.

- (12) Mohammadi, A. H.; Eslamimanesh, A.; Richon, D. Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the CO₂ + H₂/CH₄ + tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution system. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 94, 284-290.
- (13) Chima-Maceda, J. M.; Esquivel-Mora, P.; Pimentel-Rodas, A.; Galicia-Luna, L. A.; Castro-Arellano, J. J. Effect of 1-Propanol and TBAB on Gas Hydrates Dissociation Conditions for CO₂ + Hexane + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, 64, 4775-4780.
- (14) Dohrn, R.; Peper, S.; Fonseca, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 288, 1-54.

Paper 3:

Experimental dissociation Conditions of Gas Hydrates in CO₂ + (Decane/Undecane + 1-propanol/Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide)

TO BE SUBMITTED: Journal of Chemical & Engineering Data

Experimental dissociation conditions for gas hydrates of carbon dioxide + decane/undecane + water systems, and carbon dioxide + decane/undecane + 1-propanol/tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) + water systems are reported in the (265 to 290) K and (1.5 to 4.5) MPa ranges, which were measured using an isochoric pressure search method (high pressure blind cell). The hydrate dissociation conditions have been measured in concentration range of 0.1, 0.2, and 0.3 mass fractions of 1-propanol/TBAB. The inclusion of 1-propanol as co-guest and the thermodynamic promotor effect of TBAB were investigated focusing in the dissociation conditions of gas hydrates. The hydrate phase equilibria data for the CO₂ + decane/undecane + water systems were compared with experimental data from literature. Good agreement between the data were founded, which validates the experimental method used. The experimental uncertainties were determined for temperature and pressure as combined uncertainties and are 0.14 K and 0.03 MPa, respectively. The relative standard uncertainty in composition was estimated to be 0.0013 in mass fraction.