

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAISO
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERO CIVIL QUIMICO

EXTRACCION DE GAS NATURAL A PARTIR DE HIDRATOS DE GAS

JOSÉ LOBOS GONZÁLEZ

Profesores Guías
Dr. Juan Díaz-Naveas
Dr. Stephen M. Masutani
Dr. Eduardo Meyer Aguilera

2008

CALIFICACIONES

Escuela de Ingeniería Química,
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso
Chile

Título:

**EXTRACCION DE GAS NATURAL,
A PARTIR DE HIDRATOS DE GAS**

Autor:

Sr. José Rodrigo Lobos-González

Profesor Guía:

Dr. Eduardo Meyer Aguilera

Comisión Revisora

Sra. María Victoria García

Sr. Jaime Fernández Celis

Dr. Eduardo Meyer Aguilera

Calificación

TABLA DE CONTENIDO GENERAL

CALIFICACIONES	ii
RESUMEN	iii
INTRODUCCIÓN	v
TABLA DE CONTENIDO GENERAL	iii
1 CAPITULO 1	0
1.1 INTRODUCCION	1
1.2 HISTORIA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE LOS HIDRATOS DE GAS	2
1.3 CIENCIA DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURALES	6
1.4 CONDICIONES NECESARIAS PARA LA FORMACION DE HIDRATOS DE METANO	28
1.5 GEOLOGIA DE LOS YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE METANO	39
1.6 PROPIEDADES FISICAS DE HIELO E HIDRATOS	50
1.7 NUCLEACION DE HIDRATOS	57
1.8 CINETICA DE CRECIMIENTO DE HIDRATOS	65
1.9 EQUILIBRIO DE FASES PARA HIDRATOS DE GAS NATURAL	95
2 CAPITULO 2:	150
2.1 INTRODUCCION	151
2.2 FUNDAMENTOS DE PROCESOS DE RACTORES BATCH	153
2.3 METODOS DE PRODUCCION DE HIDRATOS EN LABORATORIO	161
2.4 DESCRIPCION DE LOS METODOS DE DESESTABILIZACION PROPUESTOS PARA RECUPERACION DE GAS DESDE HIDRATOS	168
2.5 DESTABILIZACION DE HIDRATOS POR INYECCION DE INHIBIDORES	178
2.6 REVISION DE LAS TECNOLOGIAS PRESENTES APLICADAS AL PROCESO DE EXTRACCION DE GAS NATURAL	203
2.7 SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO GENERAL DE EXTRACCIÓN	309
3 CAPITULO 3	317
3.1 APLICACIONES DEL GAS NATURAL	318
3.2 ANÁLISIS DE LA DEMANDA	323
3.3 ANÁLISIS DE LA OFERTA	338
3.4 ANÁLISIS DE PRECIOS DE GN	340
3.5 CONCLUSIÓN	343
4 CAPÍTULO 4	345
4.1 INTRODUCCIÓN	346
4.2 LOCALIZACION GEOGRAFICA DE UN DEPOSITO PROTOTIPO	347
4.3 GEOLOGIA DE LOS DEPOSITOS	352
4.4 ESTUDIO GEOQUIMICO DEL LUGAR	354
4.5 PROCESO GENERAL DE EXTRACCION	361
4.6 DESCRIPCION GENERAL PARA EXTRACCION DE HIDRATOS DE GAS	364
5 CAPITULO 5	394
5.1 ESTIMACION CONCEPTUAL DE INVERSION TOTAL	395
5.2 ESTIMACION DEL COSTO TOTAL DEL PRODUCTO	400
5.3 ESTIMACIÓN CONCEPTUAL DE LOS INGRESOS	404
5.4 DESARROLLO DEL FLUJO DE CAJA	405
5.5 ANALISIS DE SENSIBILIDAD	406
5.6 CONCLUSION	417
ANEXO A1	424
ANEXO A2	441
ANEXO B1	445
ANEXO B2	446
REFERENCIAS	448

RESUMEN

Los hidratos de gas ofrecen un gran recurso de energía por ser un compuesto que son gases atrapados en agua. La estabilidad y cinética son bien entendidas en la ausencia de sedimentos asociados. Sin embargo hay escasez de datos cinéticos y de transporte para la formación y disociación de hidratos de gas en los sedimentos. Los mecanismos probados siguen siendo inasequibles para explicar varios fenómenos interesantes que se han observado en testigos de hidrato del gas en condiciones submarinas. Esto es fundamental para lograr una producción segura y económica de gas natural, si llegar a causar pérdidas humanas, económicas y principalmente una liberación de grandes proporciones de gas metano con gran efecto invernadero.

Las estimaciones realizadas por distintos autores indican, que este recurso es muy superior a las reservas de combustibles fósiles existentes. En el caso chileno se ha estimado que este recurso es de 3 órdenes de magnitud superior al consumo anual de gas natural. Las estimaciones de los depósitos que existen y su posicionamiento en muchos lugares cercanos a la costa, hacen a que este recurso sea muy atractivo para su extracción.

La posible extracción de este compuesto dependerá de los estudios que se realicen acerca de la desestabilización de hidratos en los pozos de producción. En esta memoria se analizan métodos para desestabilizar HG a través de tratamientos de pozos. Los métodos que se han propuesto son: despresurización, descomposición por inyección de inhibidores, descomposición térmica y métodos combinados. Principalmente este trabajo utiliza el método de inyección de inhibidores para lograr la desestabilización.

Sea cual sea el método utilizado para la desestabilización, se deberá estimar la magnitud de las inversiones desde los pozos de producción hasta la comercialización en tierra firme. Esta evaluación económica será fundamental para ver cual es la factibilidad económica en la implementación de un proyecto de tal magnitud.

Basado en la idea general de extracción los costos de inversión más fundamentales para una extracción de gas natural desde hidratos de gas serian fundamentalmente 3 grupos. Plataformas de perforación, Transporte del recurso y Tratamiento del Gas. De cada uno se deberá estimar los costos de operación y manutención para barajar las diferentes posibilidades de enfrentar el problema.

ABSTRACT

Gas hydrate offers a huge source of energy. The stability and kinetics of gas hydrates are well understood in the absence of associated sediments. However, there is a dearth of necessary kinetic and transport data for gas hydrate formation and dissociation in sediments. The proven mechanisms are still unavailable to explain several interesting phenomena that have been observed near gas hydrate conditions in cores in sub sea conditions. Much remains to be understood about the effect of sediments on the well bore stability and kinetics of gas hydrates, for can obtain safe and economic production of gas from the gas hydrate resources

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas, son un tipo de formación natural que contiene grandes cantidades de gases (principalmente metano) atrapados en celdas cristalinas formadas por agua. Este se encuentra bajo la capa de suelo congelado permanente (permafrost) del ártico y en sedimentos marinos de los márgenes continentales de todo el mundo, incluido en el margen continental de Chile.

Los hidratos de gas tienen una gran relevancia como futura fuente de gas natural, que es un recurso aprovechable en la producción de electricidad, petroquímica y consumo doméstico. La extracción de este recurso está aun a nivel de investigación. Se han dado pequeñas experiencias industriales en la capa de permafrost de Rusia [3] y Canadá (Malik), sin embargo son a nivel piloto.

Existe un interés mundial en investigación sobre hidratos de gas que está en aumento. Las naciones desarrolladas están invirtiendo grandes recursos a través de diversos organismos para en el año 2015 alcanzar una producción comercial de metano desde hidratos de gas.

Los países como Japón, India, Estados Unidos, Noruega, Alemania y Canadá están en camino en la búsqueda de donde y como extraer hidratos. A pesar de los progresos que cada día son más, se desconoce una forma real de extracción a escala industrial.

Respecto a años anteriores, se ha visualizado mejor el tema y se ha avanzado en los aspectos específicos de la cadena de investigación y desarrollo que los países desarrollados proponen, estos han definido los programas siguientes:

Caracterizar el recurso: analizar, evaluar y desarrollar las bases de datos, los sistemas de mapeo y los modelos necesarios para entender y caracterizar los depósitos de hidrato de metano, su entorno geológico y una estimación cierta de las fuentes de metano disponibles en los depósitos de hidratos. Se están desarrollando estudios en forma progresiva sobre: Petrofísica, geoquímica y detección sísmica, Control Geológico, mediciones de laboratorio, Métodos predictivos y Mediciones remotas cuantitativas. [2]

Producción: El desarrollo de las tecnologías necesarias para la producción comercial del metano, para asegurar su éxito y que sea atractiva para los inversionistas, a seguido una línea de estudio con fases de: Cinética y Modelos de procesos, Caracterización de las muestras de hidratos de gas, Simulación de reservorios, Diseño convencional del proceso y Demostración en pozos y finalmente se obtendrá Diseño alternativos de proceso con el método probado de Producción. [2]

Cambio climático: Manteniendo un marco de alta responsabilidad por los aspectos ambientales, y de acuerdo con las regulaciones ambientales vigentes. Se siguen estudios sobre: Monitoreo del lugar, Adquisición de datos geológicos, Modelamiento Biológico, Modelos Océano atmosféricos, Control Integral del Clima. [2] Todo esto para lograr entender cuales son los factores que influyen en el cambio climático y cuales serian los efectos de la extracción o liberación de los hidratos.

Seguridad y estabilidad del suelo marino: Adicionalmente se espera responder a los requerimientos de la industria en relación a la estabilidad del fondo marino para la operación segura tanto de la exploración como de la explotación de recursos energéticos presentes en subsuelo marino. Por lo tanto el estudio de Factores de riesgo en operaciones marinas, Interacción Hidratos-sedimentos, Modelos de sedimentos, Factores de estabilidad, Migraciones dañinas, Modelos predictivos de socavones y subsidencias. [2]

Debido a que se ha comprobado la existencia de hidratos de gas en las costas chilenas y ya que existe una dependencia del gas natural importado, es oportuno conocer cuales son las posibilidades de aprovechar este recurso.

La diversificación de la matriz energética y disminuir progresivamente la dependencia del gas importado, crea un estímulo de aprovechar este gran recurso energético propio, haciéndonos un país estratégicamente mas autónomo.

Las primeras estimaciones realizadas por el primer Proyecto Fondef D00I1104, donde se ha podido reconocer y cuantificar algunas de las fuentes de hidratos en las costas chilenas, despierta el interés de conocer cual es el valor real del recurso.

En Chile, no existe una dimensión clara y objetiva de los costos de inversión y operación que implicaría instalar una planta de producción de gas natural a partir de hidratos de gas. Tampoco existe con exactitud un método comprobado a nivel industrial para extraer el recurso.

La existencia de muy pocos estudios de explotación de hidratos, llama a desarrollar ideas para conseguir dicha meta, por lo que se abre la posibilidad de capacitar personal que pueda crear y desarrollar tecnología de vanguardia.

La caracterización de los recursos y el estudio de ingeniería a nivel conceptual que se obtengan del Proyecto, servirán para desarrollar un estudio de factibilidad técnico-económica.

Esta valorización comercial de los recursos ayudara al estado de Chile a tener un amplio conocimiento de las verdaderas posibilidades que existen de tener un recurso propio, ayudando a diversificar la matriz energética, evitando el desabastecimiento, por lo tanto es una clara oportunidad de estar en la vanguardia de la investigación y del desarrollo de las tecnologías sobre la exploración y extracción de hidratos de gas.

En la situación actual de los estudios, no se tiene con exactitud el proceso general de extracción y sus costos involucrados, por lo que se han incrementado los I&D en este campo en los últimos años. Entonces aun se esta en una etapa de investigación, que será crucial para diseñar e implementar un proyecto de extracción.

Aprovechando la existencia de los recursos chilenos de hidratos de gas y su caracterización total se podrá evaluar económicamente de las zonas más promisorias para desarrollar el método teórico de extracción.

Por lo tanto es necesario desarrollar una caracterización total de los recursos más llamativos y el método general de extracción, para luego revisar la posibilidad real de extracción con un estudio de Factibilidad Técnico-económico.

Podemos ver que antes de realizar este proyecto, existen pocos estudios de factibilidad Técnico-económica en el mundo, no existe en Chile aun una caracterización mas detallada de los recursos mas llamativos para extracción, baja existencia de métodos de extracción de HG, NO existe una normativa sobre su extracción, No existe una dimensión real de los costos que involucran un proyecto de tal magnitud, ni tampoco cual es el valor real de los yacimientos.

Todo esto cambiaría, si se logra cumplir con la caracterización total de los recursos y con un estudio de Factibilidad Técnico-económico. Por lo tanto caracterizar y proponer un método de extracción con sus costos involucrados aportaría para el país una visión mas objetiva del tipo de recurso del cual se dispondría si fuese extraído. Revisando su factibilidad técnico-económica en una primera etapa, ayudara al país a entender su propia situación sobre este recurso.

Por lo tanto se lograría con el proyecto:

1. Caracterización de los recursos. Cuantificando las cantidades, ubicación y características estructurales de los yacimientos.
2. Visión más objetiva de los costos involucrados en la producción de HG.
3. Clarificación de la factibilidad técnica
4. Valoración económica objetiva de los yacimientos de HG.
5. Instaurar bases legales para posibles concesiones
6. Normar sobre la extracción de HG.
7. Visualizar los órdenes de capital a invertir
8. Proyectar el impacto que tendría este recurso en el mercado.

Nuestra Hipótesis apuesta a la posibilidad técnica de extraer gas natural desde hidratos de gas en Chile, en forma económicamente rentable, para cubrir una parte de la demanda nacional. Lograr los objetivos de este proyecto, daría bases para entender la verdadera potencialidad del recurso, sin este proyecto no podremos visualizar los beneficios que se podrían obtener de los hidratos de gas submarinos, ni tampoco cual podría ser el rol en la diversificación en la matriz energética chilena.

1 CAPITULO 1

ANTECEDENTES GENERALES ACERCA DE HIDRATOS DE GAS

TABLA DE CONTENIDOS

1.1	INTRODUCCION	1
1.2	HISTORIA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE LOS HIDRATOS DE GAS.....	2
1.2.1	Hidratos como curiosidad de laboratorio.....	2
1.2.2	Hidratos como problema industrial.....	2
1.2.3	Hidrato como sustancia natural	3
1.2.4	Esfuerzos para la producción de gas natural a partir de hidratos de gas.....	4
1.3	CIENCIA DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURALES.....	6
1.3.1	Química de los hidratos de gas natural	7
1.3.2	Cavidades y estructura cristalinas del hidrato.....	10
1.3.3	Las moléculas huésped de los hidratos	19
1.4	CONDICIONES NECESARIAS PARA LA FORMACION DE HIDRATOS DE METANO	28
1.4.1	Suministro apropiado de agua y metano.....	28
1.4.2	Condiciones de temperatura y Presión.....	30
1.4.3	Condiciones Geoquímicas:	31
1.4.4	Condiciones típicas encontradas en la naturaleza:.....	35
1.5	GEOLOGIA DE LOS YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE METANO	39
1.5.1	Localización geográfica.....	39
1.5.2	Estado del hidrato de gas en los sedimentos.....	40
1.5.3	Áreas con aguas profundas próximas a tierra firme.....	42
1.5.4	CONTINENTES EN REGIONES POLARES	44
1.5.5	ESTIMACIONES DE VOLUMENES DE HIDRATOS DE GAS.....	44
1.6	PROPIEDADES FISICAS DE HIELO E HIDRATOS	50
1.6.1	Implicaciones espectroscópicas	51
1.6.2	Propiedades Elásticas	52
1.6.3	Conductividad térmica.....	53
1.6.4	Expansión térmica de hidratos y hielo.....	54
1.6.5	Propiedades Acústicas de hidratos.....	56
1.7	NUCLEACION DE HIDRATOS	57
1.7.1	Correlaciones del proceso de nucleación.....	57
1.8	CINETICA DE CRECIMIENTO DE HIDRATOS	65
1.8.1	Crecimiento Conceptual a nivel molecular.....	65
1.8.2	Correlaciones del proceso de crecimiento	72
1.8.3	Cinética de disociación de hidratos	84
1.8.4	Mediciones de disociaciones de hidratos.....	86
1.8.5	Correlaciones de disociación de hidratos.....	86
1.9	EQUILIBRIO DE FASES PARA HIDRATOS DE GAS NATURAL	95
1.9.1	Diagramas de fases de hidratos para sistema Hidrocarburo y agua.....	95
1.9.2	Cálculos de Equilibrio Trifásico (L_w -H-V).....	105
1.9.3	Puntos cuádruples y equilibrio de tres fases condensadas	120
1.9.4	Efecto de los inhibidores en la formación de hidratos.....	123
1.9.5	Dos fases en equilibrio: Hidratos con hidrocarburos	131
1.9.6	Entalpía de los hidratos y número de hidratación en fase de equilibrio.....	138
	Índice de figuras	148

1.1 INTRODUCCION

El hidrato del gas es la forma natural más abundante de clatrato, una clase única de sustancia química en la cual las moléculas de un material (en este caso agua) forma una celda sólida abierta que encierra, sin enlaces químicos, a moléculas de tamaño apropiado (en este caso pueden ser metano, ácido sulfhídrico, monóxido de carbono, etano o propano). Este capítulo revisa las clases de hidrato, sus estructuras y composición.

La asociación inusual de dos moléculas en una sustancia sólida, sin enlace químico, ha cautivado a científicos desde la primera fabricación del hidrato de clorina hace casi dos siglos. Sin embargo, el tema parecía ser puramente académico hasta que el hidrato sólido fue encontrado en líneas de transmisión de gas natural en los años 1930. Más tarde, en los años 1960, el hidrato de metano natural fue observado en un depósito siberiano de gas. A medida que mejoró la comprensión del hidrato de gas metano en forma natural, los científicos se dieron cuenta que, dada la ubicuidad del metano y del agua en la naturaleza, el hidrato del metano podría estar presente en grandes cantidades en cualquier ambiente con la presión y la temperatura adecuadas.

En las últimas décadas, las expediciones a las regiones polares y los márgenes continentales profundos, en todas las partes del globo, han informado de la presencia de hidrato de metano. Hoy, la U.S. Geological Survey, estima que los depósitos de hidrato de metano, de hecho contienen más carbón orgánico que todo el carbón, el petróleo y el gas natural convencional del mundo. La magnitud de esta, previamente desconocida, reserva de metano es realmente asombrosa y ha levantado la pregunta sobre la posibilidad de usar el hidrato de metano como fuente de energía. Las últimas estimaciones realizadas son las hechas por Milkov (2004).

Este capítulo repasa la historia de la investigación y desarrollo de los hidratos de metano. Entenderemos la estructura y la composición del hidrato de gas. Revisaremos las características de los depósitos, de la formación del hidrato de metano, de la nucleación y la desestabilización. Es importante que tengamos presente las propiedades químicas y físicas

del hidrato de gas. Necesitamos repasar el equilibrio termodinámico que rige el comportamiento para ciertas mezclas de gases. Revisaremos las estimaciones hechas por diversos autores, las localizaciones geográficas de los depósitos, para revisar la potencialidad del recurso y su accesibilidad para extraerlo.

1.2 HISTORIA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE LOS HIDRATOS DE GAS.

1.2.1 Hidratos como curiosidad de laboratorio

Los compuestos de clatratos fueron primero descubiertos alrededor de 1800 cuando dos científicos, Humphrey Davy y Michael Faraday, estaban experimentando con mezclas de cloro-agua. Cuando las mezclas fueron enfriadas, los científicos notaron un material sólido formado a temperaturas por sobre el punto de congelación normal de agua.

A lo largo del resto del siglo, muchos otros científicos estudiaron estos materiales extraños, y generalmente resolvieron el proceso por el cual la estructura típicamente abierta e inestable hecha de moléculas de agua (y de otras sustancias también) fueron estabilizadas por la inclusión, sin enlaces, de moléculas más pequeñas que la huésped en las cavidades interiores de la estructura.

Mucho trabajo fue hecho, en que se catalogaba las moléculas que podrían coexistir como anfitriones (forma enrejado) y huéspedes, y las distintas condiciones en las cuales cada variedad era estable. Sin embargo, dado que las ocurrencias naturales no eran conocidas, el tema seguía siendo en gran parte una curiosidad académica.

1.2.2 Hidratos como problema industrial

La investigación del hidrato incorporó una segunda fase en los años 1930, cuando e.g. Hammerschmidt determinó que el hidrato era responsable de tapar las tuberías de gas natural, particularmente aquellas situadas en ambientes fríos. Durante los próximos 40 años, un cuerpo pequeño de investigadores investigó la física de varios clatratos, incluyendo la construcción de los primeros modelos predictivos de su formación. Un foco

primario de este trabajo era (y continúa siendo) el desarrollo de aditivos químicos y otros métodos para inhibir la formación del hidrato.

1.2.3 **Hidrato como sustancia natural**

En los últimos años, la visión global de la ciencia de los clatratos comenzó a cambiar dramáticamente cuando el “gas natural sólido” o el hidrato de metano fueron considerados como componente natural de sedimentos subsuperficiales en los campos de gas gigantes del sector occidental de Siberia, llamado Messoyakha. Pronto, después de eso, el hidrato también fue encontrado bajo los sedimentos del permafrost en la costa del norte de Alaska. Asimismo, los científicos, particularmente los de la Unión Soviética, comenzaron a especular que la baja temperatura o las condiciones de alta presión necesarias para la formación del hidrato deberían existir extensamente alrededor del globo, no sólo en regiones del permafrost, sino también debajo de los océanos profundos. La caza global del el hidrato de metano estaba comenzando.

A principios de los años 70, los Estados Unidos creó con diversos objetivos el proyecto de perforación de alta mar, conocida como Deep-Sea Drilling Project (DSDP). La meta inicial para este proyecto era explorar las profundidades de los océanos. Además tenía como misión secreta recuperar un submarino ruso siniestrado, el K-159, que contenía armas atómicas.

La perforación científica como parte de la Leg 11 del DSDP (precursor de la ODP) descubrió un rasgo batimétrico inusual, llamado Blake Ridge, situado frente a Carolina del Norte, en el talud continental atlántico. Una meta de estas perforaciones era investigar la causa de los reflectores sísmicos anómalos conocidos como “Bottom Simulating Reflectors” (BSR), que marcan una línea sub-superficial, bajo la cual la capacidad de los sedimentos de propagar ondas acústicas se reducía inexplicablemente.

Los resultados de las perforaciones y del análisis de los sedimentos del Blake Ridge apoyaron fuertemente la hipótesis que el BSR registra la base de la zona, en la cual el

hidrato era estable. Desde entonces, la presencia de BSR se ha observado en taludes continentales alrededor todo del mundo y se ha tomado como evidencia de la presencia del hidrato. Se ha aprendido posteriormente que la primera causa de la reflexión en el BSR es la acumulación del gas metano libre debajo de la zona de hidrato. Por lo tanto, la distribución de BSRs puede representar solamente un subconjunto de toda la región del soporte del hidrato, es decir, regiones donde está presente el gas libre subyacente.

Dado que el hidrato se disocia rápidamente (similar a derretir) cuando es removido de su ambiente natural, nadie pudo observar el hidrato de metano marino hasta 1974 cuando científicos soviéticos recuperaron nódulos grandes de hidrato desde el fondo del Mar Negro. A principios de los años 80, el buque de perforación Glomar-Challenger efectuó, por todo el globo, una recolección de testigos de los sedimentos del fondo oceánico, como parte de un renovado proyecto del DSDP. Muchas de las muestras encontraron la evidencia química del hidrato. Sin embargo, un testigo sacado en las costas de Guatemala incluyó un testigo largo (un metro) compuesto casi enteramente por hidrato del metano.

Las porciones de este testigo fueron enviadas al U.S. Geological Survey (USGS), a las universidades, a los laboratorios industriales, y al Departamento de Energía (DOE). El Laboratorio Nacional de Tecnologías Energéticas (NETL por sus siglas en inglés) y sus estudios sobre el tema dieron lugar al primer programa nacional de I&D dedicado al hidrato natural. El programa inicial de hidrato del metano de la NETL (1982-1992) costó 8 MM US\$, y estableció, por medio de la colaboración de numerosas otras organizaciones, una base sólida para obtener el conocimiento fundamental del hidrato.

Sin embargo, en los años 90, la fuente de gas no era crítica, y el financiamiento para la investigación del hidrato disminuyó. La NETL cesó su programa, y el trabajo en el USGS y otras instituciones fue acortado. Sin embargo las recientes tendencias a la declinación en las reservas de gas natural ha significado el resurgimiento de la I&D sobre hidratos.

1.2.4 Esfuerzos para la producción de gas natural a partir de hidratos de gas.

A mediados de los años 90, Japón e India, dos países con grandes necesidades energéticas pero limitados en recursos energéticos, comenzaron un agresivo y bien respaldado programa de hidratos como preparación para la producción comercial del recurso.

Debido a la carencia de estudios sobre el tema y el potencial recurso de gas que se estaba dilucidando, puso a los Estados Unidos detrás de la línea de Investigación y desarrollo de la tecnología crítica para la producción de gas natural desde hidratos.

Al mismo tiempo, las crecientes preocupaciones ambientales extendieron rápidamente la demanda de gas natural. En respuesta, un informe del consejo del presidente de los consejeros para la ciencia y la tecnología (PCAST, 1997) recomendó fuertemente el financiamiento renovado y significativo para la I&D de hidratos. En 1998 y 1999, los esfuerzos internacionales dieron lugar a perforar los primeros dos pozos diseñados específicamente para investigar estratos con presencia de hidrato de metano.

En Chile, existe la misma situación que en Japón y la India, respecto a la energía, el año 2000 comenzó la investigación y exploración de los hidratos en las costas chilenas financiados por el Fondo de Fomento al desarrollo científico tecnológico (FONDEF). Este proyecto encabezado por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y con la cooperación de la Universidad de Bremen (Alemania), Universidad de Kiel (Alemania), Universidad de Aarhus (Dinamarca), Universidad de Toronto (Canadá), Universidad de Bergen (Alemania), Universidad de Texas (E.E.U.U.), la Universidad del Estado de Luisiana (E.E.U.U.), Universidad de Chile (Chile), Servicio Hidrográfico y Oceanográfico de la Armada de Chile (SHOA), Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), Empresa Nacional del Petróleo (ENAP), la empresa Geodatos, la Comisión Nacional de Energía y Directemar que trabajaron en la exploración del área de Valparaíso a Puerto Montt. La adquisición de datos, confirma la existencia del BSR y por lo tanto, existen hidratos de gas en Chile. En estos momentos se está desarrollando un nuevo proyecto con financiamiento estatal a través de FONDEF, para la exploración semi-detallada y de ingeniería conceptual de la producción.

Otro país que busca aplicaciones para el hidrato es Noruega: La Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería del Petróleo y Geofísica Aplicada, ha estado desarrollando diversos usos. Uno de ellos es el transporte de gas natural por medio de la producción de hidrato de metano. Esta idea se compara con el gas natural licuado (liquified natural gas o LNG) que es otra forma de transporte de gas.

El primer pozo que fue perforado en estratos con presencia de hidratos debajo del permafrost, en el delta del río de McKenzie, en los territorios del noroeste de Canadá fue el Mallik 31-18c. El segundo pozo fue perforado por un consorcio de agencias del estado japonés y de intereses comerciales a 3100 pies de profundidad de agua frente de la costa japonesa del sudeste, adyacente a la fosa de Nankai. Ambos pozos demostraron la presencia de grandes volúmenes de hidrato de metano. Sin embargo, la prueba de producción no fue realizada en dichos pozos.

1.3 CIENCIA DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURALES

Hidratos de metano naturales son la forma más abundante de una clase única de compuesto químico conocido como clatrato. Estos compuestos se caracterizan por una red rígida de celdas abierta, formada por moléculas de agua que encierran, sin enlace químico directo, a moléculas huéspedes de tamaño apropiado de otros compuestos.

Hidratos es el término utilizado comúnmente para los clatratos, en el cual la molécula anfitriona es el agua. Hidratos de gas se refiere a los hidratos en el cual la molécula huésped es algún gas. Hidratos de metano se refiere a los hidratos en el cual la molécula huésped es principalmente metano. Finalmente, hidratos de gas natural se refiere a hidratos de metano formados naturalmente y no como resultado de la intervención humana.



Figura 1.1: Cristal de hidrato de metano [21].

La mayor parte de lo que se sabe sobre las características básicas tanto físicas como químicas del hidrato de metano se ha aprendido en laboratorio. Un progreso considerable se ha hecho al identificar las condiciones en las cuales los hidratos se forman, las estructuras que toman y las características que exhiben. Estos datos de terreno están siendo comprobados cada vez más por inmersiones de sumergibles en alta mar, barcos perforadores, y los programas indirectos de proyección de imagen, que revelan cómo los hidratos existen e interactúan recíprocamente con el ambiente natural.

1.3.1 Química de los hidratos de gas natural

Quizás el ejemplo más conocido del mundo de una transición química de la fase ocurre cuando el agua a presión atmosférica se congela a una temperatura de 0 C° (32 F°). En ese punto, la energía en el sistema no es lo suficiente para mantener a las moléculas de agua enlazadas. El agua líquida se reestructura en un sólido rígido, llamado hielo; que se da en la naturaleza y es un proceso no muy bien definido.

Cuando las presiones son suficientemente altas, el congelamiento de las moléculas de agua comenzará a formar estructuras sólidas complejas a temperaturas significativamente mayores al punto de congelación normal. Contrario al hielo, las estructuras de hidratos están caracterizadas por redes regulares de cavidades grandes, abiertas y son, por lo tanto, intrínsecamente inestables. A medida que el congelamiento continúa, la estructura, normalmente es compacta y estable, el hielo se formará en última instancia, a menos que haya moléculas exteriores (algún huésped) del tamaño apropiado y se incorporen a la

estructura y apoyen la cavidad. En la naturaleza, la molécula más abundante del huésped es el metano (CH_4). El resultado de la estructura estable es un compuesto sólido comúnmente llamado “hidrato de metano.”

En el léxico de la química inorgánica, un hidrato es un compuesto estequiométrico (uno con composición fija) que tiene moléculas de agua como una parte integral del cristal.

Para tales compuestos, se puede escribir una fórmula definida, tal como el trihidrato de alumina $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (material usado en la fabricación de cerámica). Una fórmula similar no se puede escribir para el hidrato de metano. Lo mejor que se puede hacer es escribir $X \cdot \text{CH}_4 \cdot 46 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con X siendo tan grande como ocho, pero generalmente menos, e incluso éste no está correcto, pues otros gases huésped pueden también estar presentes. Por lo tanto, los hidratos de gas natural se agrupan más apropiadamente dentro de una clase especial de los compuestos no- estequiométricos llamados los clatratos.

Los clatratos son los compuestos que consisten en una red intrínsecamente inestable de moléculas del anfitrión, caracterizadas por las cavidades abiertas regulares. Las moléculas huésped, del tamaño apropiado, llenan las cavidades sin enlace. Ellas son sostenidas en lugar por las fuerzas de Van der Waals. Cuando un suficiente número de cavidades es ocupada, se forma una estructura sólida estable.

Una de las moléculas más comunes como anfitrión es el agua, y los clatratos a base de agua se refieren comúnmente, particularmente en el ámbito del petróleo y del gas, como “hidratos”. Los hidratos de gas tienen moléculas huésped que existen en la fase de gas a la temperatura y presión estándares. El más común es metano (hidrato de metano), pero muchos gases, incluyendo el dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos más grandes tales como etano y propano, pueden estabilizar los enrejados de agua y formar un “hidrato”. Cuando solamente las moléculas muy pequeñas están presentes (hidrógeno o helio, por ejemplo), ningún hidrato se formará, porque los huéspedes disponibles no son bastante grandes para dar soporte, o ser atrapado adentro de las cavidades.

Los investigadores han descubierto que existen diferentes estructuras de hidratos de gas, dependiendo del gas huésped y de las estructuras formadas por las moléculas de agua. Estos tipos de estructuras son I, II y H, que revisaremos a continuación.

Estructuras I y II: dos tipos primarios de estructuras del hidrato son conocida comúnmente en la naturaleza, llamadas simplemente, estructura I y estructura II. Estas estructuras representan diversos arreglos de moléculas de agua dando por resultado formas, tamaños y estructuras con diversas cavidades. Tales estructuras dependen de varios aspectos del gas disponible como huésped. El metano forma preferentemente estructura I.

Una celda unitaria (el elemento repetible más pequeño) de un hidrato de la estructura I consiste en 46 moléculas de agua que rodean a 2 cavidades pequeñas y a 6 cavidades de tamaño mediano. La celda unitaria de los hidratos de la estructura II consiste en 136 moléculas de agua que crean 16 cavidades pequeñas y 8 cavidades grandes. Ambas estructuras I y II se pueden estabilizar llenando por lo menos 70 por ciento de las cavidades por un solo gas huésped y, por lo tanto, se conocen como hidratos simples. En la **Figura 1.2** se puede apreciar la geometría de las cavidades para las estructuras I y II.

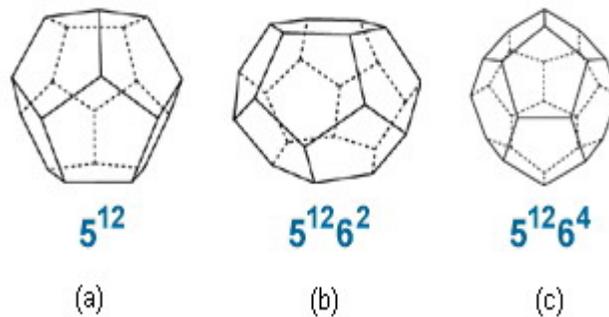


Figura 1.2: Esquema de tres tipos de cavidades presentes en las estructura I y II de los hidratos de metano [22]. Las figuras 1.2a puede ser estructuras I si es ocupada por gases simples, sin embargo Figura 1.2c son estrictamente estructura II, como también figura 1.2b es específicamente estructura I.

- (a) Geometría pentagonal dodecaedro
- (b) Geometría de los 14-hedra ($5^{12}6^2$)
- (c) Geometría de los 16-hedra ($5^{12}6^4$)

Estructura H: Recientemente, Ripmeister et al. (1987) descubrieron una tercera estructura de hidrato (estructura H) que requiere la cooperación de dos gases huésped (uno grande y uno pequeño) para ser estable. Una celda unitaria de este nuevo doble hidrato consiste en 34 moléculas de agua produciendo 3 cavidades pequeñas, 12 cavidades levemente más grandes, y 1 cavidad relativamente enorme. Es esta cavidad más grande que permite que los hidratos de la estructura H incorporen las moléculas grandes (tales como butano e hidrocarburos más grandes), dada la presencia de otros gases ayudantes más pequeños para llenar y para apoyar las cavidades más pequeñas restantes. Los hidratos de la estructura H son raros, pero se saben que existen en el golfo de México, donde están comúnmente en las fuentes de hidrocarburos pesados producidos termogénicamente. Es probable que otra estructura de hidrato, aún más exótica, pueda ser descubierta.

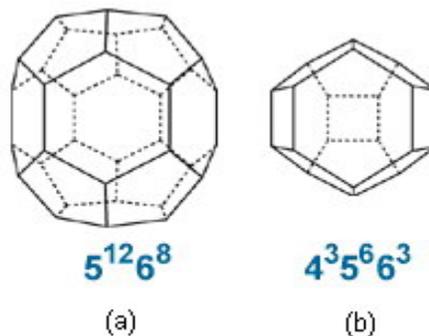


Figura 1.3: Estructuras de los dos tipos de cavidades únicas que poseen los hidratos de metano tipo H [22]

- (a) Dodecaedro irregular
- (b) Icosaedro

1.3.2 Cavidades y estructura cristalinas del hidrato

Todos los hidratos que se forman con compuestos y con moléculas de agua que tienen estructura I, II y H. En la siguiente sección repasaremos las estructuras y las cavidades.

Tabla 1.1: Geometría de la celda de hidrato [23].

Parámetros	Tipo de estructura						
	I	I	II	II	H	H	H
Tamaño de cavidad	Pequeño	Grande	Pequeño	Grande	Pequeño	Medio	Enorme
Forma de la cavidad	Redondo	Oblato	Redondo	Redondo	Redondo	Redondo	Oblato
Descripción de la cavidad	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Numero/celdas unitarias	2	6	16	8	3	12	1
Promedio radio cavidad(nm)	0,395	0,433	0,391	0,47	0,391	0,406	0,571
%Rel. Tamaño de CH ₄	88,6%	75,7%	88,9%	67,5%	88,6%	-	-
Numero de coordinación	20	24	20	28	20	20	36

Las cavidades en los hidratos

Las estructuras del hidrato se componen de cinco poliedros formado por las moléculas de agua con enlaces de hidrógeno como muestran las Figura 1.2 y Figura 1.3, con sus características tabuladas en la Tabla 1.1.

El dodecaedro pentagonal de la Figura 1.2, con la descripción de las cavidades 5^{12} , tiene doce caras pentagonales con lados iguales a la arista y ángulos iguales. El tetradecaedro con 14 cavidades, se llama $5^{12}6^2$ porque tiene 12 caras pentagonales y dos caras hexagonales. La cavidad hexadecaedral (16-hedron) se denota $5^{12}6^4$ porque además de 12 caras pentagonales, contiene cuatro caras hexagonales.

La cavidad irregular del dodecaedro ($4^35^66^3$) de la Figura 1.3 tiene tres caras cuadradas y tres caras hexagonales, además de seis caras pentagonales. La cavidad más grande $5^{12}6^8$

tiene doce caras pentagonales, además de una faja de seis caras hexagonales y de la cara hexagonal en la corona y al pie de la cavidad.

Se ha observado que el 12-hedra, 14-hedra y el 16-hedra, no son estables en estructuras de agua pura sola [1]. Las cavidades del hidrato previenen el colapso de la estructura, por la presencia de las moléculas huésped, en una u otra cavidad, o por un porcentaje de relleno mayor de las cavidades vecinas.

Rodger [2] indica que la repulsión del huésped es mucho más importante que la atracción por mantener la extensión de la cavidad. Las densidades de los clatratos de sI y de sII corresponden al 45% y 57% respectivamente, de las densidades de las esferas de agua cercanas. Declaraciones similares se pueden hacer sobre las cavidades $4^35^66^3$ y las $5^{12}6^8$.

Dodecaedro Pentagonal

La construcción básica del bloque, presente como una pequeña cavidad en la estructura del hidrato, es el 5^{12} dodecaedro pentagonal de la Figura 1.2(a). No todas las 60 moléculas en el pentágono son requeridas para la estructura, porque los pentágonos comparten sus lados; sólo 20 moléculas son requeridas para hacer la cavidad a 5^{12} [3] [4].

Tetrakaidecaedro

La geometría de los tetradecaedros (14-hedra) ($5^{12}6^2$) y de los hexadecaedros (16-hedra) ($5^{12}6^4$) es detallada por Allen [5]. En estos diagramas de dos-dimensiones que muestra la Figura 1.4 y Figura 1.5 para las cavidades $5^{12}6^2$ y $5^{12}6^4$, uno observa la perspectiva desde vista la cara hexagonal y mirando hacia el interior de la cavidad. La periferia de cada figura es hexagonal, y el emplazamiento de las otras caras hexagonales, sirve para localizar las caras pentagonales.

El rol del tamaño de la cavidad es la estabilidad y se relaciona esta estabilidad con la influencia del tamaño que tiene la molécula huésped. Esta cavidad tiene un radio de 0,43 nm, lo cual es suficiente para tener moléculas más pequeñas que 0,6 nm.

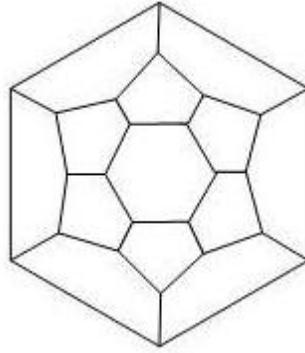


Figura 1.4: Diagrama de Schlegel para Tetradekahedro ($5^{12}6^2$).

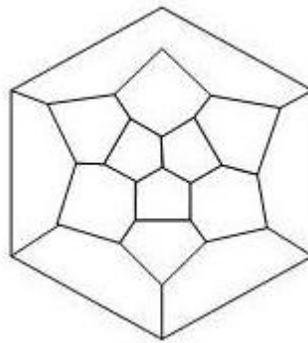


Figura 1.5: Diagrama de Schlegel para Hexadecahedro ($5^{12}6^4$).

Hexakaidcaedro

El diagrama de Shlegel, permite una vista ortogonal para $5^{12}6^4$ en las Figura 1.2(c) y Figura 1.4. La notación $5^{12}6^4$ para esta cavidad indica cuatro caras hexagonales y doce caras pentagonales. La cavidad $5^{12}6^4$ puede contener moléculas tan grandes como 0,66nm. Consecuentemente, cuando los componentes grandes del gas natural tales como propano o iso-butano forman un hidrato simple, estos estabilizan la cavidad solo en la estructura II, pero pequeñas cavidades remanentes quedan vacantes.

Irregular Dodecaedro y Icosaedro

Los datos de difracción de rayos X para las dimensiones de un cristal simple de la estructura H, con cavidad $5^{12}6^8$ y cavidad $4^3 5^6 6^3$ se muestran en la Figura 1.3 (a) y Figura 1.3 (b) las cuales han sido recientemente descritas por Udachin [6].

El *dodecaedro irregular* $4^35^66^3$ tiene una geometría de las cavidades debido a los cuadrados y las tres caras hexagonales en las cuales contienen una considerable cantidad de enlaces fuertes. Un diagrama en dos dimensiones se muestra en la Figura 1.6.

El tamaño de la cavidad $4^35^66^3$ fue estimado usando la correlación de Ripmeester [7]. Usando esta correlación y agregando los radios de van der Waals de agua (0,14nm), el radio de la celda $4^35^66^3$ fue estimada en 0,406nm. El cinturón de caras hexagonales, más las de tope y de los pies, dan a lugar a una vasta celda expandida, permitiendo ocupantes por sobre 0,1nm, más grandes que cualquier otra celda. Un diagrama de Shlegel en dos dimensiones se muestra en la Figura 1.7, para la celda $4^35^66^3$.

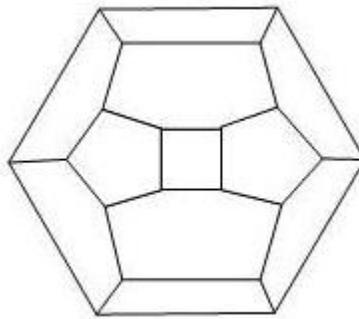


Figura 1.6: Diagrama de Schlegel para Irregular dodecahedron ($4^35^66^3$).

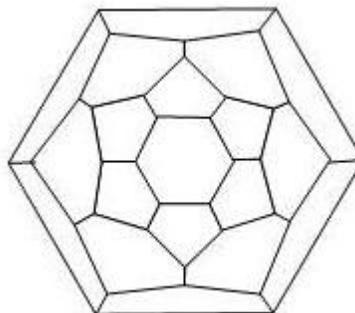


Figura 1.7: Diagrama de Schlegel para Icosahedron's ($5^{12}6^8$).

Celdas de hidratos de metano.

Investigadores enlistan una serie de siete cristales de hidrato formado por poliedros tales como los mencionados anteriormente. Se ha notado sin embargo, que un estudio de todas las posibles 3 dimensiones con cuatro conexiones basadas sobre los poliedros con doce o más vértices es un formidable problema topológico, concluyendo que algunas estructuras podrían haber sido pasadas por alto. En efecto, la estructura H no es una de las siete estructuras enumeradas por Jeffrey [1]. Dyadin [9] ha propuesto también siete estructuras, incluyendo las tres mencionadas en hidratos de gas natural, las otras cuatro aún han sido formadas con hidrocarburos, tales como los componentes del gas natural.

Las propiedades de sI y sII son entregadas en la Tabla 1.2 del anexo A2, donde las propiedades conocidas del cristal sH son dadas a modo de comparación. Para sI y sII esta tabla permite hacer un contraste de las estructuras obtenidas por la unión de las cavidades básicas 5^{12} en dos diferentes formas. Todos los modos de asociación del dodecaedro pentagonal guían a ambos quintuplicar o sextuplicar la coordinación de las moléculas de agua, excepto las siguientes dos, en las cuales permiten cuadruplicar los enlaces de hidrogeno: (1) por unión de vértices de los dodecaedros, o (2) por interacción común entre las caras de los dodecaedros adyacentes.

La estructura I es un ejemplo de las uniones vértices de las cavidades en tres dimensiones, en la cual la estructura II ilustra las caras compartidas de las 5^{12} en tres dimensiones. En la estructura I y II los espacios entre las cavidades forman una gran cavidad $5^{12}6^2$ o $5^{12}6^4$. La estructura H ilustra caras compartidas en dos dimensiones tal que una capa de cavidad 5^{12} se conecta a una capa de cavidad 5^{12} y $4^35^66^3$.

Acerca de la movilidad de las moléculas de agua en el enrejado del anfitrión [9], basados en pruebas con resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) y experimentos dieléctricos. La movilidad del agua viene de la reorientación y difusión de las moléculas de agua, siendo su formación substancialmente rápida, en contraste con la movilidad del agua en hielo. Los datos de relajación dieléctrica sugieren que el defecto

Bjerrum en los enrejados de hidratos, causado por huésped dipolo, podría mejorar las velocidades de difusión

Estructura I (sI)

Definitivamente los datos de difracción de rayos X sobre la estructura I, fueron obtenidos por McMullan and Jeffrey [10] para el hidrato de óxido de etileno, como se presenta en la Tabla 1.2. La vista común de la estructura I se presenta en la Figura 1.8. En esta figura, se presenta la cara frontal de un cubo de 1,2nm, con dos cavidades completas $5^{12}6^2$ (enfazado el enlace de hidrógeno) conectando con cuatro 5^{12} .

Hay sólo 46 moléculas dentro de la estructura I de celda cúbica y hay sólo 8 poliedros totalmente incluidos dentro del cubo. Cada uno de las seis caras contiene dos mitades de $5^{12}6^2$, para un total de seis $5^{12}6^2$ dentro de la celda. Cada uno de los ocho vértices de los cubos contiene un octavo de 5^{12} en el cual, agregado al 5^{12} en el centro del cubo, da un total de 5^{12} por celda.

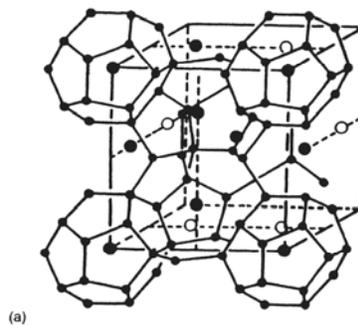


Figura 1.8: Estructura unitaria de un Cristal de hidrato tipo sI [1].

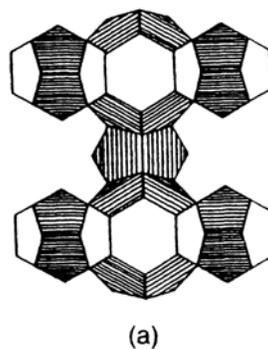


Figura 1.9: Unión de cinco poliedros 5^{12} por dos poliedros $5^{12}6^2$ para la estructura I [1].

Estructura II (sII)

Con el estudio del hidrato de sulfuro de hidrógeno-tetrahidrofurano [11] fue confirmado el cristal de celda diamante, que cabe dentro de un cubo de 1,73nm de lado, con parámetros entregados según la Tabla 1.2 y mostrado en la Figura 1.10a contraste directo a las características de la estructura I. Esta figura ilustra cómo una estructura cristalina se puede definir totalmente por los vértices de la pequeñas cavidades 5^{12} , porque los 5^{12} exceden en número a las cavidades $5^{12}6^4$ en la razón 16:8. Sólo las 5^{12} son claramente visibles en la figura 1.10b.

Hay 136 moléculas de agua en la celda cúbica de la estructura II y con una vista en dos dimensiones, se puede observar que al compartir las cara 5^{12} se ordenan de modo que el vacío residual sea $5^{12}6^4$, donde todas comparten las caras hexagonales. Esto es sólo una vista parcial de la celda cristalina, tal que las capas son apiladas en un patrón escalonado ABCABC, tal que los centros de la forman 16-hedra forma un enrejado diamante dentro de un cubo, con las caras hexagonales compartidas. Jeffrey (1984), sugiere que los vacíos formados por los 16-hedros conectados podrían acomodar a un huésped mucho grande, que los encontrados normalmente en hidrato de gas.

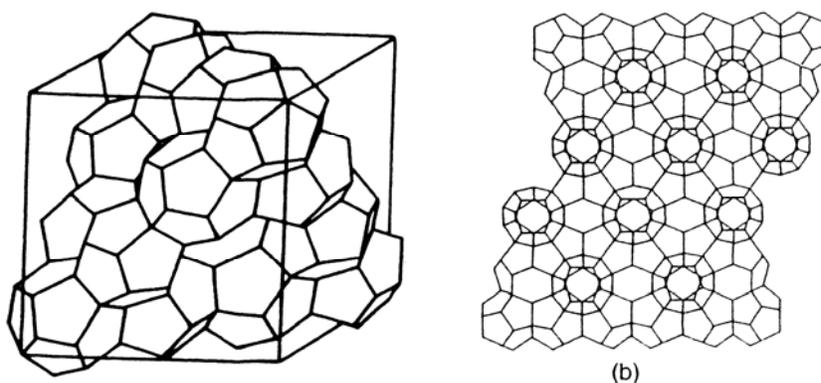


Figura 1.10a)- Estructura unitaria de un Cristal de hidrato tipo sII.

b)- Vista en dos dimensiones de las caras compartidas del 5^{12} poliedro para formar espacios poliedros $5^{12}6^4$ para la estructura II [1].

Estructura H (sH)

La existencia de la estructura H tiene evidencia proporcionada por la espectroscopía NMR, junto con la difracción de rayos X y de polvo [11]. La estructura fue encontrada por ser isoestructural con el clatrasil-dodecasil-1H, un clatrato formado con SiO₂, que sustituía al H₂O como molécula anfitrión. Debido al grupo hexagonal espacial y al tamaño de la celda unitaria, que no era la conocida estructura hipotética de Jeffrey, la nueva estructura fue designada como H.

La celda unitaria de la estructura H, tiene una composición de $3(5^{12}) \cdot 2(4^3 5^6 6^3) 1(5^{12} 6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Una visión ortogonal se muestra en la Figura 1.6. Uno de los aspectos importante de sH es que los dos tamaños de moléculas son requeridos para estabilizar la estructura. Las moléculas pequeñas, tales como metano y sulfuro de hidrógeno, entran en ambas cavidades pequeñas (5^{12} y $4^3 5^6 6^3$) y las moléculas típicamente más grandes que 0,74nm, tales como neohexano entran en la cavidad $5^{12} 6^8$.

Tabla 1.2: Descripción de la estructura de celdas para hidratos de metano [23].

Estructuras	I	II	H
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico	Hexagonal
Grupo especial	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Descripción del enrejado	Centrado en el cuerpo	Diamante	-
Parámetros enrejado	a =12	a =17,3	a =12,26 c =10,17
Formula ideal de la celda unitaria	6X·2Y·46H ₂ O	8X·16Y·136H ₂ O	6X·2Y·2Z·34H ₂ O

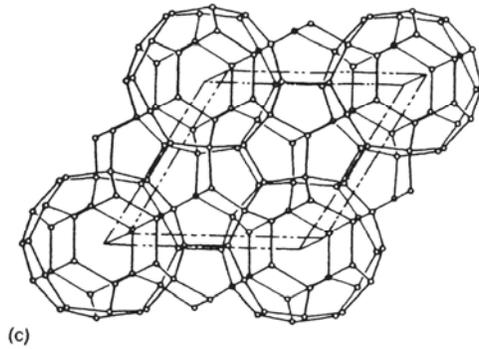


Figura 1.11: Perspectivas para la estructura sH.
Vista superior de celda unitaria estructura H.

1.3.3 Las moléculas huésped de los hidratos

Respecto de las consideraciones acerca de las moléculas huésped, la clasificación es función de los siguientes factores:

- La naturaleza química de las moléculas huésped.
- El tamaño y forma de la molécula huésped.
- El tamaño de la molécula huésped está directamente relacionado con el número de hidratación y en la mayoría de los casos a su valor no estequiométrico.

Stackelberg 1956 [12] hizo un primer esquema con la combinación de ambos, tamaño y naturaleza química, para la clasificación del hidrato. El esquema es el siguiente:

- *Hidratos mezclados*: Este término está reservado para los hidratos de más de un componente, en el cual las celdas del mismo tipo son ocupados por dos tipos de moléculas, con la restricción de no más de una a molécula por celda.
- *Hidrato doble*: Término reservado para sII, en el cual un componente como el ácido sulfhídrico, ocupan completamente el tamaño de las celdas disponibles. Se ha propuesto que este tipo de hidrato es estequiométrico debido a su composición es casi invariante.

- *Hidrato de gases auxiliares*: La composición de esta clasificación de hidrato tiene un componente pequeño, como el nitrógeno, el cual ayudaría a agregar en la formación del hidrato un segundo gran componente.
- *Hidrato simple*: Esta clase de hidrato fue propuesta sólo para una especie de huésped [8].

Por otra parte, otros autores como Jeffrey and McMullan [13] realizaron una clasificación respecto de un factor independiente recientemente nombrado, cuya clasificación se da a continuación.

Naturaleza química de los huéspedes

Dependiendo de las características de los compuestos, estos autores clasificaron las moléculas huéspedes en cuatro grupos:

1. Compuestos hidrofóbicos.
2. Gases ácidos solubles en agua.
3. Compuestos polares solubles en agua.
4. Sales amoníacas ternarias o cuaternarias alquílicas solubles en agua.

En los dos primeros grupos la molécula huésped no debe contener, ambos, ni un enlace simple fuerte de hidrógeno, ni un número de grupos de enlace de hidrógeno moderadamente fuerte. Las moléculas de los componentes del gas natural no están involucradas en el enlace de hidrógeno, y así su naturaleza química no es limitante. La mayor parte de las moléculas del gas natural que forma el hidrato son hidrofóbicas, con la excepción notable del ácido sulfhídrico y del dióxido de carbono.

En la tercera categoría, los estudios se han enfocado en la miscibilidad acuosa completa de los éteres cíclicos, tales como óxido de etileno (EO) para la estructura I y el tetrahidrofurano (THF) para la estructura II, para proporcionar un fácil acceso a las estructuras cristalinas del hidrato. Con miscibilidad completa, una solución acuosa del EO o

THF se puede hacer en la composición del hidrato de 12.6% y 20% en peso respectivamente. El hidrato de éter cíclico sI, podría por lo tanto ser formado a presión atmosférica y 284,2K o para el sII (277,5K), sin considerar el efecto de la transferencia de masa. Sin embargo, los átomos de oxígeno para ser miscibles, promueven un desproporcionado número de Bjerrum, defectos en el hidrato relacionado al huésped del gas natural [14].

Restricción en el movimiento del huésped, sobre este el estudio con la difracción con rayos X, no aclara todo el efecto de separación del desorden de la orientación y del movimiento oscilatorio termal. De modo que la constante dieléctrica y las técnicas de resonancia magnética nuclear (NMR) han sido aplicadas con éxito [8] [15].

El grado de libertad de translación de las moléculas huésped es limitado, pero el cálculo de la energía potencial indica que la mayoría de las moléculas huésped prefieren ser localizadas en un punto excéntrico de la pared de la cavidad, particularmente a temperatura bajo el de ebullición normal del nitrógeno (77K). Una excepción podría ser proporcionar la ocupación doble del nitrógeno, encontrado recientemente por Kuhs [16].

Geometría de las moléculas huéspedes.

El movimiento de las moléculas huésped en el hidrato, indica que todas las moléculas entre el tamaño del argón (0,38nm) y el ciclo butano (0,65nm) pueden formar hidratos sI y sII, Si las restricciones antes mencionadas sobre la naturaleza química se cumplen. Ripmeester noto que las simples estructuras largas II formadas son m- y p-dioxano y tetracloruro de carbono, cada uno con un diámetro molecular de 0,68nm. Las moléculas de tamaño entre 71 y 90nm pueden ocupar un sH, proveen que la forma este bajo la restricción son cumplidas y las moléculas de gas apoyo tales como metano son incluidas.

En la estructura I y II los parámetros del enrejado del agua de 1,2nm y de 1,73nm no muestran ninguna distorsión significativa de ningún huésped, según lo determinado por von Stackelberg y Jahns [17]. Sin embargo, el enrejado estirado pequeño ocurre, con efecto

significativo sobre parámetros termodinámicos y se obtuvieron datos similares sobre las mediciones de difracción del cristal sH.

Relación de las moléculas huéspedes con las cavidades de los anfitriones.

El límite superior del tamaño de cada cavidad disponible para un huésped se puede determinar restando el radio de van der Waals de las moléculas de agua (0,14nm), de los valores medios del radio de la cavidad para determinar el máximo límite y el mínimo límite del tamaño del huésped. Es instructivo considerar las razones de diámetro de las moléculas huésped sobre diámetros de cavidad para los hidratos simples formados.

Las razones de diámetros de los componentes de gas natural relacionados a cada diámetro de cavidad en ambas estructuras I y II, se muestran en la Tabla 1.3. También se presenta dos moléculas inusuales, ciclo propano y oxido de trimetileno, el cual forma hidrato simple de ambas estructuras.

Tabla 1.3: Razón de diámetros de las moléculas con diámetro de la cavidad para distintos huéspedes en una estructura de hidratos

$$C_{hg} = (\text{diámetro Molecular}) / (\text{diámetro de la cavidad}) [23].$$

Moléculas	Diámetro huésped (nm)	Estructura I		Estructura II	
		5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
He	0,228	0,447	0,389	0,454	0,342
H ₂	0,272	0,533	0,464	0,542	0,408
N ₂	0,410	0,804	0,700	0,817	0,616
O ₂	0,420	0,240	0,717	0,837	0,631
CH ₄	0,436	0,855	0,744	0,868	0,655
H ₂ S	0,458	0,898	0,782	0,912	0,687
CO ₂	0,512	1,000	0,834	1,020	0,769
C ₂ H ₆	0,550	1,080	0,939	1,100	0,826
c-C ₃ H ₆	0,580	1,140	0,990	1,160	0,871

(CH ₂) ₃ O	0,610	1,200	1,040	1,220	0,916
C ₃ H ₈	0,628	1,230	1,070	1,250	0,943
i-C ₄ H ₁₀	0,650	1,270	1,110	1,290	0,976
n-C ₄ H ₁₀	0,710	1,390	1,210	1,410	1,070

Respecto de esta tabla, es importante mencionar que si la razón del diámetro de la molécula sobre el diámetro de la cavidad es mayor que uno, en esta cavidad, esta molécula no puede llenar la cavidad sin distorsión. Si el cociente es menor que uno, esta molécula puede entrar en la cavidad. Por el contrario, si el cociente es muy bajo y no cerca de uno, la estabilidad comienza a decrecer porque el tamaño de la molécula no da estabilidad a la cavidad.

Como un hidrato simple, metano y ácido sulfhídrico pueden estabilizar cavidades de estructura I y éstos ocupan toda la gran cavidad 5¹²6² de sI. Etano ocupa la cavidad 5¹²6² de la estructura I con razón de 0,94. Propano e isobutano, cada uno, ocupa la cavidad 5¹² de la estructura II con cociente de 0,94 y 0,98, respectivamente.

Los componentes de gas natural que forman hidratos, metano, etano dióxido de carbono y ácido sulfhídrico todos forman un hidrato simple de estructura I; propano e isobutano son conocidos por formar estructura II.

La estructura H tiene cocientes de tamaño con otros tamaño de moléculas, pero las pequeñas cavidades son ocupadas por metano, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y nitrógeno. Estos valores de cocientes se muestran en la Tabla 1.3. Debido a la reactividad, solo los cicloalcanos y alcanos son de interés. Este tipo de moléculas pueden llenar las cavidades más grandes. En la Tabla 1.4 podemos ver la razón de diámetros de las moléculas respecto al diámetro de cavidad.

Tabla 1.4: Cuocientes de las estructura H para alcanos y cicloalcanos con metano en las cavidades pequeñas [23].

Moléculas grandes	Tipo de cavidad	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$
	Diámetro del Huésped(ηm)	Razón (Metano)	Razón (Metano)	Razón (Huésped Grande)
2-Metilbutano	0,798	0,868	0,820	0,926
2,2-Dimetilbutano	0,799	0,868	0,820	0,927
2,3-Dimetilbutano	0,797	0,868	0,820	0,925
2,2,3-Trimetilbutano	0,800	0,868	0,820	0,928
2,2-Dimetilpentano	0,925	0,868	0,820	1,070
3,3-Dimetilpentano	0,844	0,868	0,820	0,979
Metilciclopentano	0,786	0,868	0,820	0,912
Etilciclopentano	0,898	0,868	0,820	1,040
Metilciclohexano	0,859	0,868	0,820	0,997
1,1-Dimetil-ciclohexano	0,840	0,868	0,820	0,974
Etilciclohexano	0,977	0,868	0,820	1,130
Cicloheptano	0,762	0,868	0,820	0,884
Ciclooctano	0,796	0,868	0,820	0,923

Forma de la molécula huésped

La forma de la molécula huésped juega un rol menor en la estructura del hidrato y en las propiedades de las estructuras sI y sII. Sin embargo, para la estructura sH, la forma del huésped juega un rol muy significativo.

En la estructura H, la forma de la molécula huésped grande es de una importancia considerable; tal vez, porque ésta es relevante para llenar, eficientemente, la celda grande disponible [19]. A diferencia de sI y sII, las consideraciones en tamaño de sH son necesarias. El mismo factor de forma, influenciado por la dificultad termodinámica para

formar hidratos con estructura H, causa un desplazamiento a más altas presiones para la formación de hidratos.

En la Tabla 1.5 se muestra que a diferentes presiones y a 273K el tamaño de la molécula es proporcional a la dificultad termodinámica para formar hidratos sH. En la misma tabla la máxima dimensión y el radio de giro son presentadas para cada huésped grande.

Tabla 1.5: Estructura H, tamaño de la molécula de hidratos y las presiones de formación de hidratos a 273 K, para una serie homologa de metil-butano y metil-pentano [23].

Molécula Grandes	Tamaño nm	Radios de Giro, nm	Presión, kPa
Isómeros Metil Butano			
2-Metilbutano	0,798	0,332	1974
2,3-Dimetilbutano	0,799	0,363	1439
2,2-Dimetilbutano	0,797	0,347	1064
Isómeros Metil Pentano			
n-Pentano	0,931	0,333	No Forma
2,3-Dimetilpentano	0,936	0,392	No Forma
2,4-Dimetilpentano	0,928	0,393	No Forma
2,2-Dimetilpentano	0,925	0,392	2140,00
3,3-Dimetilpentano	0,924	0,377	1373,00
2,2,3-Trimetilbutano	0,800	0,370	959,00

Llenado la celda de hidratos

En todas las estructuras de hidratos a presión estándar, cada cavidad puede contener, al menos una molécula huésped. Hay solo una instancia posible para ocupar una cavidad por más de un huésped.

Podemos reconocer cinco puntos posibles acerca del tamaño de un hidrato simple relativo al tamaño de cada cavidad.

1. Bajo 0,35nm, las moléculas llegan a ser demasiado pequeñas para estabilizar cualquier cavidad. Al revés sobre 0,75nm, las moléculas son demasiado grandes para llenar el interior de cualquier cavidad en sI y sII.
2. Algunas moléculas pueden sólo estabilizar la cavidad grande de cada estructura.
3. Cuando una molécula estabiliza las pequeñas cavidades de la estructura, ésta no entrará a la cavidad grande.
4. Se conoce que pequeñísimos huéspedes, como argón, kriptón, nitrógeno y oxígeno, pueden formar sII en vez de sI.
5. Moléculas de un tamaño dentro de límites definidos, forman en su mayoría compuestos estequiométricos.

Numero de hidratación ideal

El hidrato simple, con argón, kriptón, oxígeno y nitrógeno, no sólo estabilizan las 16 pequeñas cavidades de sII pero también ocupan las 8 cavidades grandes de la estructura, para una razón ideal de huésped (G)/agua de $24G \cdot 136 \text{ H}_2\text{O}$ o $g52/3 \text{ H}_2\text{O}$. Si la molécula huésped puede sólo llenar la $5^{12}6^4$ de estructura II, la razón ideal será $8G \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ o $G \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. El cociente ideal de huésped/agua para sI para ocupar ambas cavidades es de $G \cdot 5 \frac{3}{4} \text{ H}_2\text{O}$ y para los ocupantes de la cavidad $5^{12}6^2$ es de $G \cdot 7 \frac{2}{3} \text{ H}_2\text{O}$.

La estructura H ocupa una cavidad tipo 5^{12} y $4^35^66^3$, donde la molécula Y ocupa la cavidad grande y la molécula X la mas pequeña, el numero ideal es $5X \cdot Y \cdot 34 \text{ H}_2\text{O}$. El concepto de número ideal de hidratación es solamente aplicable a dos o más huéspedes.

Hidratos No-estequiométricos

La evidencia muestra que es necesaria que una fracción de las cavidades sea ocupada. Se obtiene de las observaciones experimentales en la variación de la composición, y del éxito teórico de la estimación de la termodinámica estadística de van der Waals y Platteeuw (1959) [20]. Las ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores que el 95%, mientras que la ocupación de cavidades pequeñas, generalmente están en el orden del 50%.

Cambio estructural y estequiometría

De particular interés son las preguntas de estructuras de hidratos simples de ciclo-propano y óxido de trimetileno porque ellos pueden ser formados en ambas cavidades; $5^{12}6^2$ de estructura I, o la cavidad $5^{12}6^4$ de la estructura II, como una función de las condiciones de formación. Estos hidratos son el único ejemplo de cambio estructural de una especie simple huésped a condiciones de presión y temperatura estándar. Si bien en el tiempo pueden cambiar las condiciones, la estructura y la composición, esto implica un cambio en la estequiometría. El aumento en temperatura podría causar que el ciclopropano aumente demasiado su volumen para la $5^{12}6^2$ de estructura I, con un más óptimo relleno en la cavidad grande $5^{12}6^4$ de estructura II.

1.4 CONDICIONES NECESARIAS PARA LA FORMACION DE HIDRATOS DE METANO

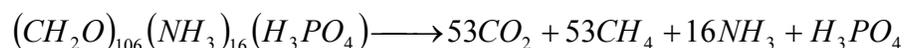
El hidrato del metano, como el hielo, es un material muy ligado a su ambiente y requiere condiciones muy específicas para formarse y permanecer estable; al apartarlo de esas condiciones, es muy probable que se disocie rápidamente en gas metano y agua. Un aspecto clave de la investigación básica del hidrato es la descripción exacta de estas condiciones, para poder entender exactamente la presencia y la abundancia de hidratos en diversos ambientes.

Nuestra comprensión actual del hidrato de metano natural indica que los factores fundamentales en la formación y la estabilidad del hidrato son (1) fuentes adecuadas de agua y metano, (2) temperaturas y presiones convenientes, y (3) condiciones geoquímicas apropiadas. Otros factores, tales como tipos del sedimento y texturas, también pueden influir.

1.4.1 Suministro apropiado de agua y metano

Dadas condiciones apropiadas de presión y temperatura, el hidrato se formará sólo dados los suministros adecuados de agua y suficiente metano, tal que un porcentaje mínimo necesario (rozando el 70% o más) de la estructura de la cavidad dentro de la celda del hidrato sea llenado. La presencia del agua generalmente no es una limitante, pues el agua satura la vasta mayoría de los sedimentos en la superficie de la tierra particularmente bajo el mar. Sin embargo, la fuente de metano (incluyendo volúmenes y los índices de la producción y de la migración del metano) no está asegurada.

El metano se forma de dos maneras; primero, el metano biogénico es el producto común de la ingestión bacteriana de materia orgánica, como lo describe en forma general la siguiente ecuación de reacción:



Otras reacciones que toman lugar en esta descomposición orgánica son la fermentación del ácido acético y la reducción del dióxido de carbono.

Reacción de fermentación del ácido acético:



Reacción de reducción del dióxido de carbono:



Como el metano es producido en ambientes sub-superficiales, algunas veces poco profundos, a través de alteraciones biológicas de la materia orgánica (con razones originales de carbono: nitrógeno: fósforo de 106:16:1). En resumen, las ecuaciones corresponden a etapas sucesivas de oxidación por oxígeno y reducción por nitratos, sulfatos y carbonatos. (Sloan, 1990)

Los procesos biogénicos son capaces de producir grandes cantidades de metano, y se consideran la fuente primaria del metano captado en capas de hidrato, dentro de los sedimentos bajos del suelo marino.

En segundo lugar, el metano termogénico es producido por la acción combinada de temperatura, presión y tiempo del material orgánico enterrado. En el pasado geológico, las condiciones se han repetido periódicamente en qué grandes cantidades de materia orgánica fueron preservadas dentro del sedimento de mares someros y/o mares interiores. En un cierto plazo y sepultados profundamente, estas fuentes de lechos orgánicamente ricos son literalmente cocinadas a alta presión, con producción de grandes cantidades de petróleo y de gas natural.

Junto con el petróleo, el gas (en gran parte metano, pero también etano, propano y otras moléculas más grandes) emigra lentamente en forma ascendente, debido a su relación de flotabilidad con el agua. Si suficientes cantidades de gas alcanzan la zona de estabilidad del hidrato, el gas se combinará con el agua local para formar el hidrato.

Los científicos también realizan análisis geoquímicos sobre el metano presente en las muestras para determinar el origen del metano. La más común medición es el cociente de isótopo carbono-13/ carbono -12 ((δ^{13})/(δ^{12})). El metano de fuentes termogénicas tiene típicamente niveles más altos de carbono 13 (δ^{13}), mientras que el metano que se origina de la degradación bacteriana de la materia orgánica, se enriquece típicamente con un carbono 12 que es más ligero. La ecuación utilizada para hacer estos análisis comparativos de carbono es:

$$\delta^{13}C = \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{muestra} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{estandar}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{estandar}} * 1000$$

1.4.2 Condiciones de temperatura y Presión.

Dado el adecuado suministro de agua y metano, la Figura 1.12 muestra las condiciones de temperatura y presión (el límite de las fases), que marcan la transición desde un sistema de co-existencia libre de gas metano, hielo e hidratos de metano sólido. Cuando las condiciones se desplazan a la izquierda de estos límites, ocurre la formación de hidratos. Si se desplazan a la derecha, atravesando el límite, el resultado será una disociación de las estructuras de hidratos y la liberación de agua y metano. En general, una combinación de baja temperatura y alta presión son necesarias para sostener la formación de hidratos.

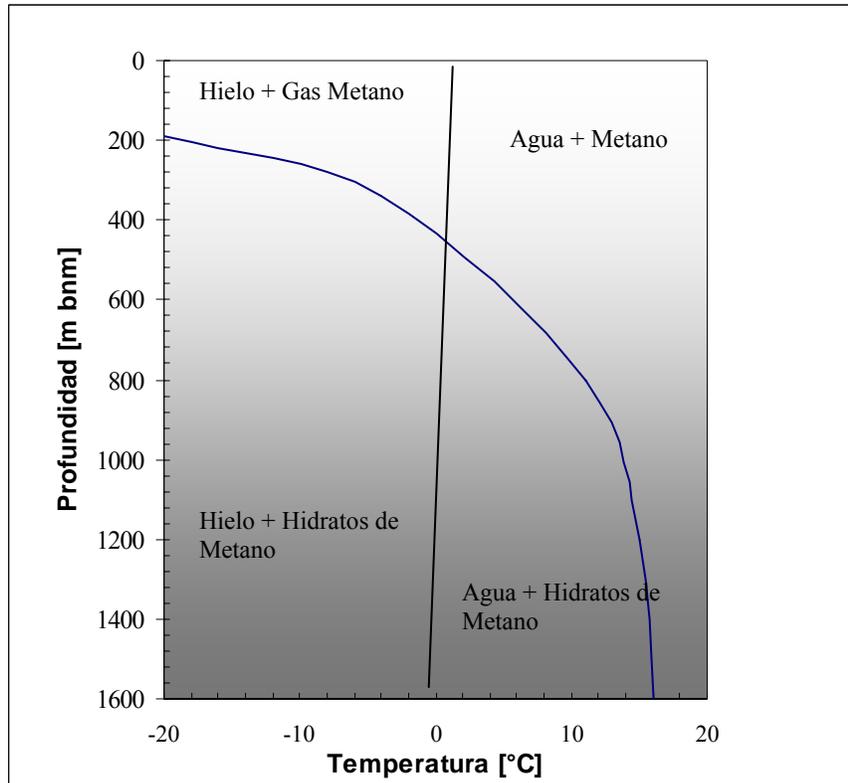


Figura 1.12: Limite de fases de los hidratos de metano [21].

1.4.3 Condiciones Geoquímicas:

Además de la temperatura y de la presión, tanto la composición del agua como la del gas son críticamente importantes cuando se realizan las predicciones de estabilidad de hidratos del gas para situaciones específicas. Los datos experimentales recogidos hasta el momento han incluido el agua dulce y el agua de mar. Sin embargo, los ambientes sub-superficies naturales exhiben variaciones significativas en la formación química del agua, y estos cambios modifican los límites de fase de la presión/de la temperatura (una salinidad más alta restringe la formación del hidrato y hace que el límite de la fase se desplace de puesto a la izquierda). Semejantemente, la presencia de cantidades pequeñas de otros gases naturales, tales como dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S) y de hidrocarburos más grandes, tales como etano (C_2H_6), aumenta la estabilidad del hidrato, desplazando la curva a la derecha.

Salinidad del agua en hidrato del gas

Durante la formación del hidrato del gas, las moléculas de agua se cristalizan en una estructura cúbica de enrejado, y, como en la formación normal del hielo hexagonal, el cristal del hidrato excluye los iones de sal de la estructura cristalina. Mediciones de clorinidad de las muestras agua de hidrato de gas recuperadas costa afuera de Guatemala y de Perú están en el rango de 0,51 a 8,2%. Estas muestras, que fueron contaminadas probablemente en algún grado con agua de mar, tenían clorinidad mucho menor clorinidad que el promedio de agua de mar con valores de 19.8%. Los cloruros de las muestras de agua de poro en las zonas del lecho del hidrato de gas disminuyeron perceptiblemente con profundidad a partir de 19% hasta 9%.

La clorinidad tiende a disminuir con la profundidad en presencia de hidrato de gas en sedimento según lo notado en testigos del DSDP, ODP e IODP. Esta tendencia de la clorinidad se deriva mayoritariamente de la disociación del hidrato de gas durante la recuperación del testigo (core). La concentración del cloruro según lo medido en las mezclas integradas por el agua de poro *in situ* y el agua disociada del hidrato de gas, tienen una marcada diferencia. Por lo cual un efecto de dilución progresiva se produce en el agua pura, que se puede extraer desde el sedimento con el aumento de la profundidad. El agua pura extraída es usada como señal para detectar la presencia de hidrato de gas, aunque no es la única señal.

La migración de agua dulce en sedimentos y la desecación mineral de la arcilla, es también un proceso que puede hacer decrecer la clorinidad. Sin embargo, si el agua dulce pura observada en el sedimento tiene grandes cantidades de metano y esta dentro del rango de profundidad que permite una zona de la estabilidad de hidrato de gas, habrá formación y presencia de hidrato de gas.

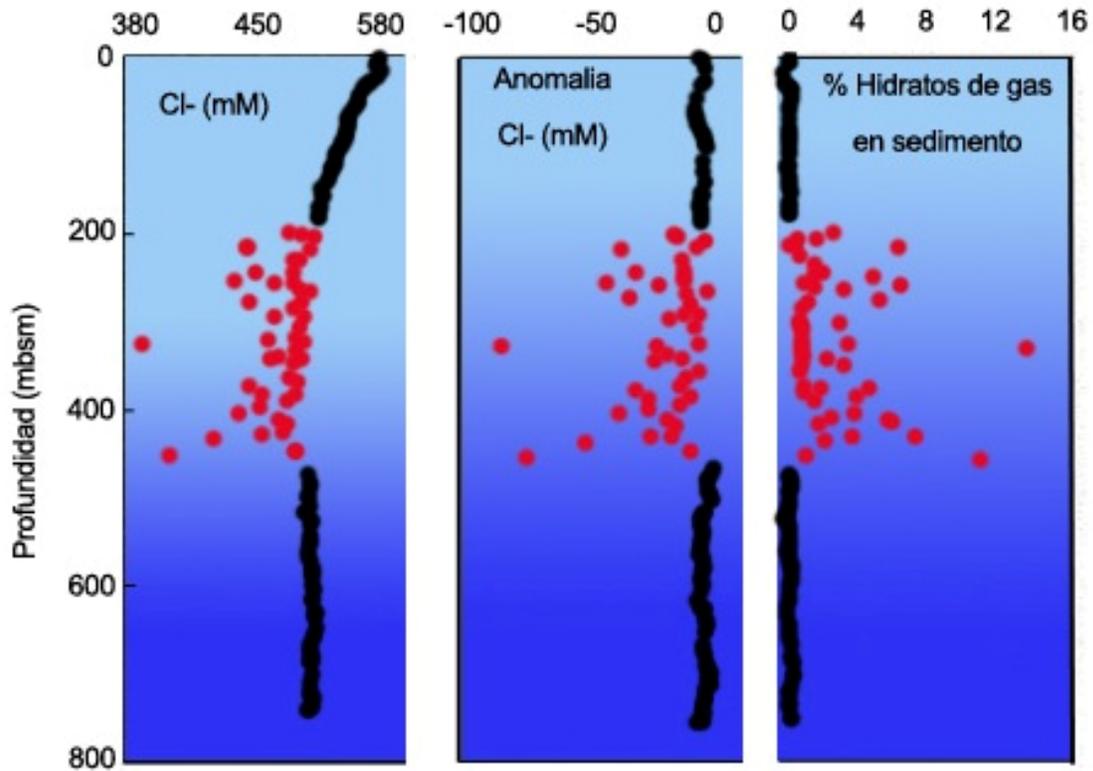


Figura 1.13: Anomalías geoquímicas en la base del hidrato. Gráficos que demuestran la relación entre la concentración de los iones del cloruro en el agua de una muestra de sedimento y la cantidad de hidrato de gas presente antes de la disociación [21].

Podemos apreciar que la clorinidad produce un pequeño cambio en las características físicas y en el diagrama de equilibrio. Es más difícil producir un hidrato de gas con agua de mar que con agua pura. La Figura 1.14 muestra la diferencia en la condición del equilibrio para el hidrato de gas en presencia de sal. La línea azul representa la línea de equilibrio con presencia de sal en 0,0394 fracción molar de NaCl (3,9% molar). La línea roja es el equilibrio del hidrato simple de metano.

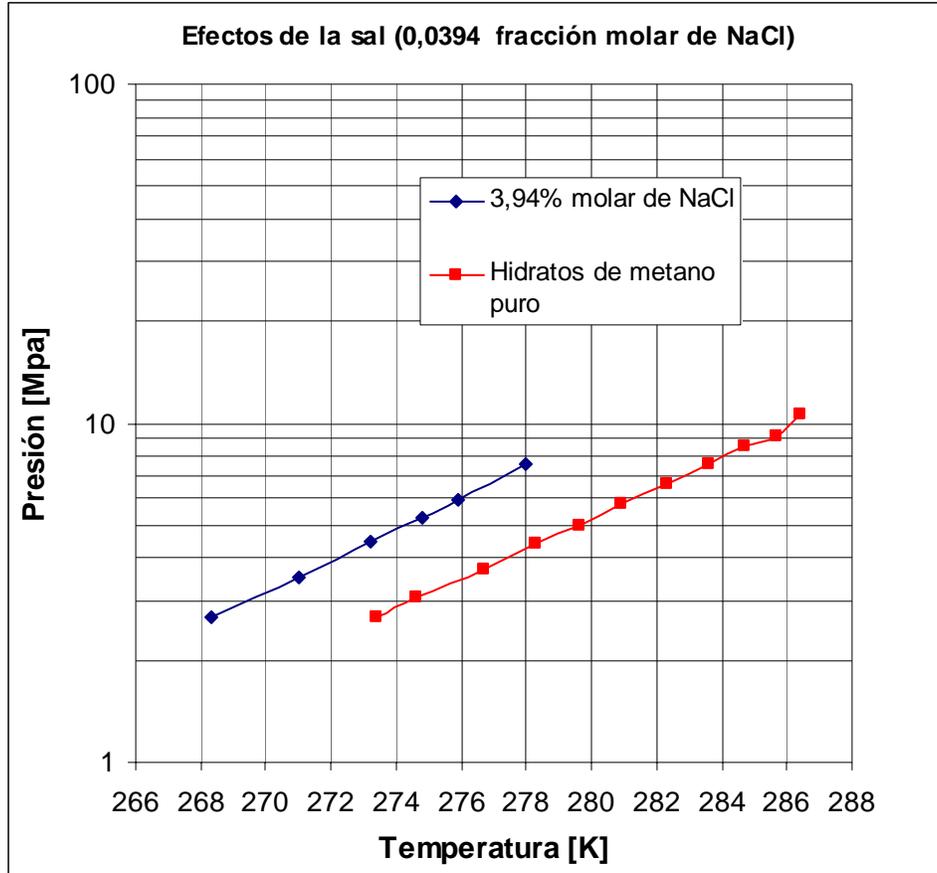


Figura 1.14: Diagrama de equilibrio de hidrato de metano con agua salada y agua dulce [3]

Efecto de diferentes moléculas huéspedes.

Las diferentes moléculas huéspedes fueron descritas con anterioridad. Es necesario recordar que las diferentes moléculas aportan estabilidad a las cavidades. Por lo tanto, podemos ver en la Figura 1.15, que es más estable para un hidrato simple una molécula huésped, tal como metano y etano, que para el mismo hidrato simple con dióxido de carbono y metano.

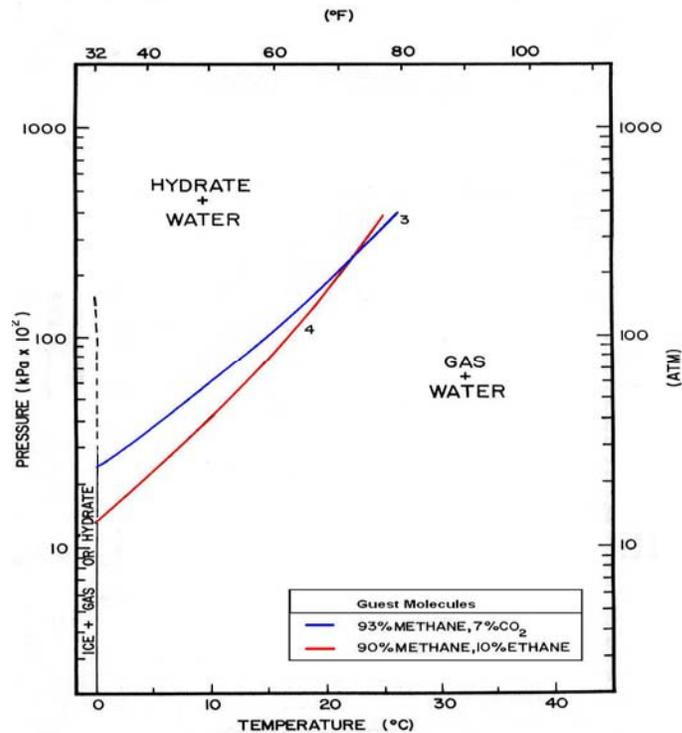


Figura 1.15: Condiciones de equilibrio de estabilidad de hidratos para diferentes moléculas huésped [2]

1.4.4 Condiciones típicas encontradas en la naturaleza:

Comúnmente los diagramas de fase de los hidratos de metano son presentados con la presión convertida en profundidad y el diagrama puesto desde una perspectiva geológica. En resumen, el gradiente geotérmico natural se muestra para indicar el rango de temperaturas esperadas que existen mientras que la profundidad (presión) aumenta. El rango de profundidad en el cual la curva del gradiente térmico está a la izquierda del límite de fase indica la zona de la estabilidad del hidrato de gas (GHSZ). Esta zona sólo delinea donde estarán estables los hidratos si se forman. Las condiciones locales, particularmente la disponibilidad y la velocidad de suministro de la fuente de metano, determinará dónde los hidratos ocurrirán realmente dentro del GHSZ.

El diagrama de fase en la **Figura 1.16** ilustra condiciones típicas en una región del permafrost ártico. La intersección la curva del límite de fases y el gradiente de temperatura indica que la GHSZ debe extenderse desde una profundidad de aproximadamente 280

metros hasta 1280 metros aproximadamente. (Nota: ambos, el grosor del permafrost y los gradientes de temperatura/presión en la figura, son ejemplos y pueden variar con el lugar).

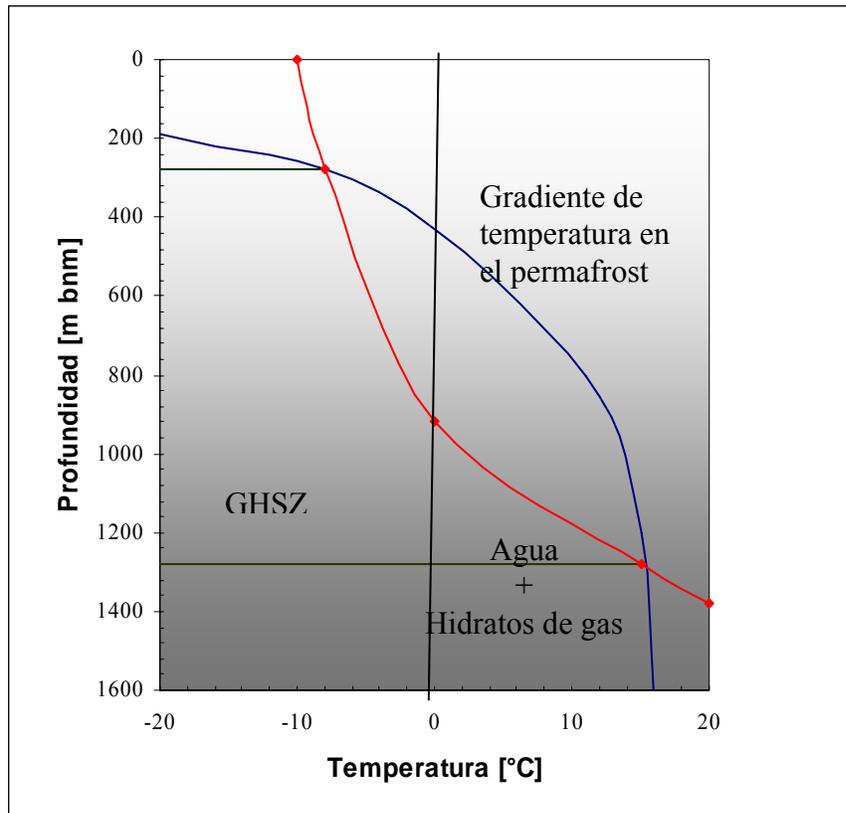


Figura 1.16: Diagrama de estabilidad del hidrato para zonas árticas con permafrost (GHSZ en Permafrost). Basados en [21]

El diagrama de fase en la Figura 1.17 muestra una situación típica bajo taludes continentales. Se supone una profundidad del suelo marino de 1.200 metros. La temperatura disminuye constantemente con la profundidad del agua, alcanzando un valor mínimo cerca de 0°C en el fondo oceánico. Por el contrario, debajo del piso de mar, las temperaturas aumentan constantemente. En esta configuración, el techo del GHSZ ocurre a alrededor de los 680 metros y la base del GHSZ está a 1.400 metros de profundidad.

Del diagrama de fase en el Figura 1.17 para las configuraciones oceánicas, podría parecer que los hidratos podrían acumularse en cualquier parte en los sedimentos del fondo oceánico donde la profundidad del agua excede 400 metros. Los océanos profundos carecen

la alta producción biogénica de metano y las velocidades de sedimentación son rápidas que dan soporte a la formación del hidrato bajo los taludes continentales.

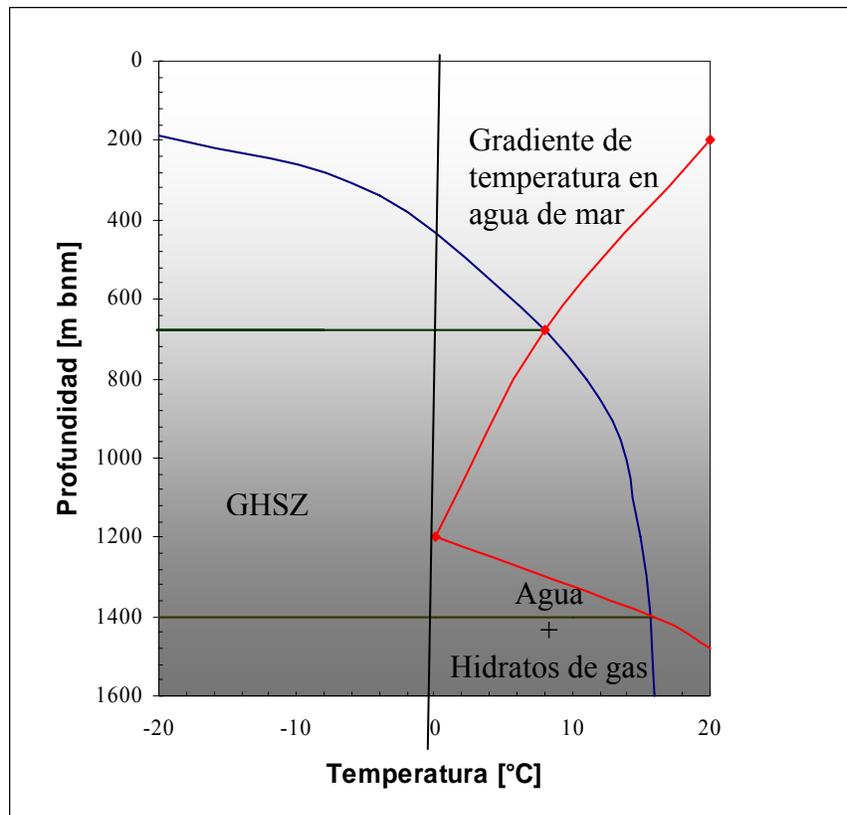


Figura 1.17: Diagrama de estabilidad de hidratos de metano en aguas profundas en márgenes continentales. Basados en [21].

El diagrama de fase final en el **Figura 1.18** ilustra porqué no se encuentra hidratos en latitudes sub-polares. En cada profundidad (presión), las temperaturas sub-superficiales son demasiado altas para que el hidrato de metano sea estable.

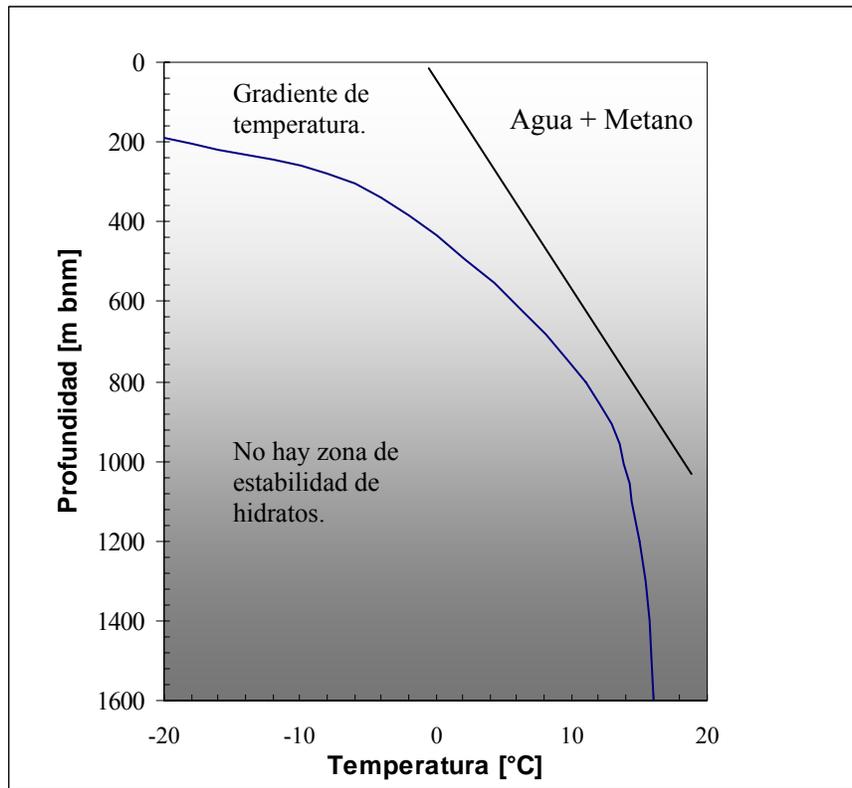


Figura 1.18: Diagrama de estabilidad de hidratos a latitudes subsolares

1.5 GEOLOGIA DE LOS YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE METANO

1.5.1 Localización geográfica

Los hidratos de gas acontecen en todo el mundo, pero debido a los requisitos de temperatura, presión y volúmenes de gas están restringidos a regiones oceánicas profundas y regiones polares. En regiones polares, los hidratos de gas se asocian normalmente al permafrost terrestre en el sedimento continental y costa afuera en el sedimento de las plataformas continentales. En regiones oceánicas profundas los hidratos de gas se encuentran en márgenes continentales externos en el sedimento de los taludes continentales y los pies de los continentes, donde el fondo marino está en contacto con agua fría.

La presencia mundial de hidrato de gas conocida se muestra en la **Figura 1.19**. Las muestras de hidrato de gas se han recuperado en tierra y costa afuera. El programa de perforación de los océanos DSDP, el sucesor ODP y ahora el IODP ha recuperado testigos que evidencian la existencia de hidratos en diversas localizaciones en el mundo. Algunas localizaciones son Perú, Costa Rica, Guatemala, México, Estados Unidos, Japón, Chile y el agua somera en el Mar Negro y el Mar Caspio.

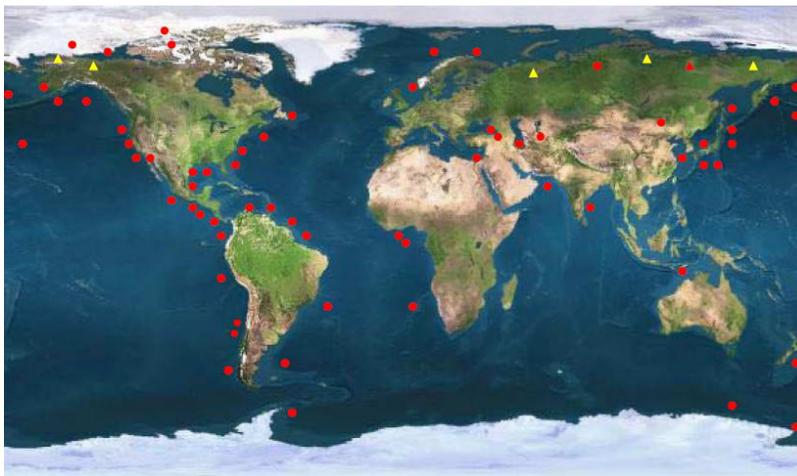


Figura 1.19: Ubicaciones en el mundo con presencia de hidratos en zonas oceánicas o permafrost. [21].

1.5.2 Estado del hidrato de gas en los sedimentos

Los hidratos de metano pueden formarse en rocas o sedimentos de cualquier tipo dada la presión, temperatura y suministro suficiente de agua y gas. Aunque la presencia de hidrato de metano natural ha sido mayor y comúnmente observado como granos diseminados, hay otras formas conocidas como capas masivas de hidrato puro, nódulos atrapados en los sedimentos, vetas llenando pequeñas fracturas, capas delgadas a lo largo del lecho marino. El hidrato actúa como un cemento uniendo los sedimentos ya que sus propiedades son semejantes al hielo. Las figuras 1.20-1.23 muestran fotos de hidratos con ejemplos de las distintas formas de depósitos, que se pueden encontrar en la naturaleza.

Los hidratos se encuentran con una distribución variable, pero con una tendencia vertical en aumento y/o en disminución según su abundancia en la profundidad de los sedimentos. Sin embargo, ejemplos de la distribución heterogénea con zonas de escaso o poco hidrato entremezclado con zonas de la alta concentración son también comunes. Aunque los factores que controlan los últimos tipos, distribución, y cantidad de hidrato siguen siendo aun poco comprendidos, tal vez los factores preliminares pueden ser:

1. La porosidad y la permeabilidad.
2. El grado de litificación y del medio de confinamiento.

El ambiente geológico en el cual los sedimentos/roca existen, determina en gran parte los controles primarios de porosidad y de permeabilidad, y grado de litificación del medio que encierra. Hay generalmente dos ambientes geológicos/geográficos primarios para la acumulación del hidrato: áreas de agua profunda próximas a tierra firme, y en los continentes próximos a regiones polares.



Figura 1.20: Vetas de hidratos de gas en sedimentos



Figura 1.21: Hidratos de gas en granos diseminados en un testigo de Mallik (Canada)

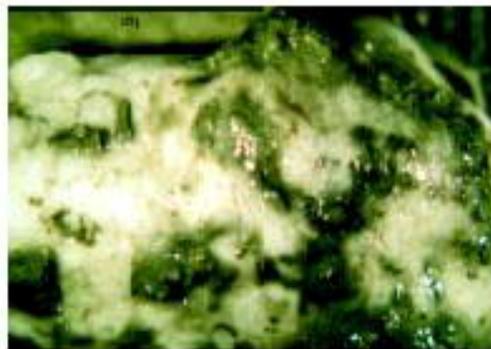


Figura 1.22: Nódulos de hidratos de gas en un testigo sacado por la ODP, Leg 164, Universidad de Tokio.



Figura 1.23: Capas masivas de hidratos puro obtenido en un testigo en Vancouver Island.

1.5.3 Áreas con aguas profundas próximas a tierra firme.

La mayoría de las extensas acumulaciones ha sido encontrada en los océanos. Sin embargo, las aguas profundas pueden tener diferentes parámetros de clasificación.

Primero están las aguas interiores océanos y lagos. Este es el caso del mar Caspio, aparece con una alta velocidad de sedimentación y migración de fluidos a temperaturas y presiones para estabilizar la formación de hidratos.

Los márgenes continentales pasivos estables existen a lo largo de los márgenes de continentes donde está ausente el tectonismo activo. Estos márgenes son típicos por sus planicies costeras anchas y plataformas continentales que tienen alejadas las aguas profundas de las superficies terrestre que son la fuente de sedimento. El resultado de esta separación física, es el clasificar eficientemente el sedimento. Mientras que las arenas se atrapan en los ríos y a lo largo de la orilla, los únicos granos capaces de permanecer suspendidos en el agua bastante tiempo para alcanzar el océano profundo son lúgamos y arcillas, debido a que estos son de grano muy fino. Consecuentemente, el sedimento en los márgenes pasivos profundos, comúnmente son de fango homogéneo. Aunque este fango posee típicamente alta porosidad, su naturaleza de grano fino da lugar comúnmente a permeabilidad muy baja, un obstáculo para hidratar la formación y una causa importante de las concentraciones bajas del hidrato (típicamente de 2% al 6%) observados en márgenes continentales pasivos estables.

En márgenes continentales pasivos inestables. Los prospectos de acumulación de hidratos de metano pueden ser aumentados. A lo largo del margen pasivo del sur de la costa del golfo de Luisiana y de Texas, la plataforma y las pendientes de los sedimentos han sido interrumpidos por la formación de grandes diapiros de sal que proporcionan fracturas y caminos para la migración ascendente de un metano termogénico más profundo hacia la zona de estabilidad del hidrato.

Las regiones tectónicas activas pueden proporcionar las mejores perspectivas para la acumulación marina de hidratos de metano. Estas regiones ocurren a lo largo de continentes o arcos de islas como Japón, donde una placa integrada por la corteza oceánica subducta debajo de otra placa a lo largo de una fosa profunda del océano. Cuando la placa predominante es también una corteza oceánica se forma un arco de islas. Si la placa predominante es una corteza continental, se forma una cadena montañas volcánicas en el continente. El caso anterior es la situación que ocurre en Chile.

En cualquier caso, el resultado es la localización de áreas de erosión cercanas a los ambientes profundos. Con respecto a los sedimentos de márgenes pasivos, esta proximidad da lugar a un sedimento granuloso y variable, perceptiblemente más grueso. Consecuentemente, los sedimentos de regiones tectónicas activas contendrán zonas numerosas de alta porosidad junto con permeabilidad moderada. Además, la pila de sedimento está deformada activamente ya que esta atrapada entre la placa oceánica descendente y el borde del continente. Esta deformación puede dar lugar a los caminos realizados para la migración de líquido y de metano, y aumentar el reciclaje de metano de la disociación de hidrato.

Los ejemplos de la subducción de océano-océano incluyen la fosa de Nankai de Japón, en donde una capa de grosor de 16 metros, la porosidad realizada encontrada es del 80% saturado con hidrato. Los ejemplos de las zonas de subducción del océano-continente incluyen la fosa de Guatemala, costa afuera de centro América.

1.5.4 CONTINENTES EN REGIONES POLARES

Las características de la acumulación del hidrato que generan expectativas atractivas en los márgenes activos, están también presentes en configuraciones continentales (ártico). Aunque los recursos de hidrato de tales depósitos se describen a menudo como insignificantes respecto a las ocurrencias marinas, la proporción del recurso en terreno, posiblemente puede ser mucho más conveniente económicamente en caso de producción. La presencia de fallas y de sedimentos heterogéneos crea las trampas y los sellos que concentran el flujo de metano y de agua, y por lo tanto, la presencia del hidrato, hacia los conductos específicos de alta-permeabilidad. Como en márgenes activos, esto puede dar lugar a numerosas zonas aisladas de la alta concentración de hidrato

1.5.5 ESTIMACIONES DE VOLUMENES DE HIDRATOS DE GAS

Las estimaciones de hidratos de gas

Durante los últimos 20 años, un consenso se ha alcanzado en la comunidad de investigación y desarrollo de hidrato de gas, este consenso explica que:

1. El volumen global de metano contenido en hidrato es lejos más grande que los volúmenes de metano presentes en otras formas.
2. Aunque los volúmenes significativos ocurren en regiones polares, la mayor parte de este metano ocurre en ambientes marinos profundos.

Sin embargo, las estimaciones del volumen global de metano contenido en hidrato todavía varían extensamente, debido en gran parte a una carencia de datos suficientes en terreno. El suministro de estimaciones más exactas es crítico para acotar mejor la modelación del rol de los hidratos de metano en procesos naturales, así como la determinación de la energía potencial del hidrato.

Históricamente, las estimaciones del volumen total de metano en hidrato de gas natural tienen un amplio rango, desde aproximadamente 100.000 Tpie³ hasta tanto como 270.000.000 Tpie³. Estos últimos años, como se cuenta con más información y los datos verdaderos substituyen lentamente las mejores suposiciones, las estimaciones tienden bajar a un rango más estrecho desde los 100.000 hasta 1.000.000 Tpie³. Considerando la definición inglesa de trillón (T) 1T = 10¹².

La mejor estimación actual de los recursos localizados de metano se deriva de una valoración conducida por la U.S. Geological Survey (USGS) en 1995. Este estudio asignó 320.000 Tpie³ de metano a varios lugares con presencia de hidratos a lo largo de cada costa y en las regiones del permafrost de Alaska. La metodología de USGS incluyó la determinación de la probabilidad de la presencia del hidrato en cada región y de los rangos probables de los valores para los varios parámetros geológicos que controlan los volúmenes de hidrato. Subsecuentemente a este trabajo, un análisis de las muestras de la base tomadas en el Blake Ridge indicó que una reducción modesta en los valores asumidos para la saturación del hidrato era necesaria, dando como resultado 200.000 Tpie³ en una revisada estimación no oficial.

Todas las estimaciones actuales del contenido de metano en hidratos se basan sobre todo en los datos indicando la localización y el grueso potencial de la zona de la estabilidad del hidrato de gas (GHSZ). Los datos críticos, tales como concentraciones dentro de la GHSZ, se deben extrapolar de los análisis detallados que hasta el momento se han logrado solamente en algunos lugares. Mientras más sitios se estudian detalladamente, los nuevos datos pueden conducir al refinamiento significativo adicional de estas estimaciones.

Estimaciones Globales

Los depósitos de hidratos de gas natural mantienen la promesa de mitigar las necesidades de gas natural en el futuro del siglo XXI, estos son actualmente un gran recurso económico, pero utilización de incluso una pequeña parte de su potencial, proporcionaría una nueva y muy significativa fuente de gas natural para la demanda energética.

Las estimaciones globales colocan al volumen de gas natural (sobre todo metano) residente en depósitos oceánicos de hidrato de gas natural en el rango de 30.000 a 49.100.000 (Tpie³), y en depósitos continentales de hidrato de gas natural en el rango de 5.000 a 12.000.000 Tpie³. Comparativamente, los recursos mundiales actuales de gas natural son cerca de 13.000 Tpie³ y las reservas del gas natural son cerca de 5.000 Tpie³. Las estimaciones realizadas hasta hoy, aparecen en la **Tabla 1.6**, con sus diversos autores.

Tabla 1.6: Estimación de gas natural en depósitos de Hidratos [23].

Referencia de las estimaciones	Depósitos Oceánicos 10⁺⁵Tpie³	Depósitos Continental 10⁺⁵ Tpie³	Todos los Depósitos 10⁺⁵ Tpie³
Trofimuk et al., 1977	1,8 to 8,8	0,02	1,82 – 8,82
McIver., 1981	1,1	0,011	1,111
Meyer., 1981	-	0,005	0,005
Kvenvolden., 1988	6,2	-	6,2
MacDonald., 1990	6,9	-	6,9
Gornitz and Fung ., 1994	9,3 – 49,1	-	9,3 – 49,1
Kvenvolden., 1998	-	-	0,35 – 16,25
Kvenvolden., 1998 “Consensus”	-	-	7,42
Milkov., 2004	-	-	0,353 - 1,767

Las diferencias en las estimaciones se deben a las diversas suposiciones y estimaciones. McIver(1981) y Meyer(1981) basaron sus estimaciones en consideraciones termodinámicas y validaciones en la disponibilidad del metano. Gornitz y Fung (1994) utilizaron estimaciones de gradientes geotérmicos, de porosidad, de química de relleno de poros y de las dos teorías de la generación de metano (biogénicas y termogénica) para calcular el rango de volúmenes potencial, observando que la cantidad real es probable que esté cerca del límite más bajo. La estimación temprana de Kvenvolden (1998) representa la extrapolación de la estimación del hidrato presente del norte de Alaska a todos los márgenes continentales.

La última estimación de Kvenvolden (1998) considera los trabajos más recientes en el

tema, proporcionando un rango delimitado y un consenso en la estimación central. Dobrynin, estimando volúmenes máximos teóricos, suponiendo que el hidrato de metano ocurriría en todas las localizaciones donde estaban favorables las condiciones y que estaría saturado completamente; da una estimación de 2700000 Tpie³ en depósitos oceánicos y de 12000. Tpie³ en depósitos continentales. Es poco probable que sea el caso real.

Las estimaciones actuales indican que la masa de carbono atrapada en hidratos de gas natural, es más que la mitad del carbón orgánico total del mundo y dos veces más que el resto de los combustibles fósiles combinados. Se ha estimado que un máximo de 270.000.000 Tpie³ de gas natural podría existir teóricamente en depósitos de hidrato. Aunque el volumen máximo real es probablemente por lo menos un orden de magnitud más pequeño, sigue siendo un volumen enorme (véase **Tabla 1.6**). La estimación de “consenso” obtenida independientemente por diversos investigadores que usan métodos variados de la valoración es de cerca de 742. (Tpie³), mientras que los reservas mundiales de gas natural exclusivos de hidratos de gas natural son solamente cerca de 13.000 Tpie³ y las reservas mundiales de gas natural son cerca de 5.000 Tpie³.

Tabla 1.7: Estimación de carbono orgánico [21].

Fuentes de carbono orgánico(Reservas)	Carbono orgánico		
	10 ¹³ Kilogramos	Trillón de toneladas cortas	Porcentaje
Hidratos de gas	10000	110,23	52,34%
Combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural)	5000	55,116	26,17%
Suelo	1400	15,432	7,33%
Disuelto en agua como materia orgánica	980	10,803	5,13%
Vida terrestre	830	9,149	4,34%
Turba	830	9,149	4,34%
Materia Orgánica Detrital	60	0,661	0,31%
Atmósfera	3,6	0,040	0,02%
Vida Marina	3	0,033	0,02%

Como el conocimiento detallado de los depósitos de hidrato de gas natural es escaso, y cómo puede ser que sean producidas económicamente y con seguridad se considera, entonces el estudio del comportamiento del depósito en pozos experimentales y en laboratorio es esencial para entender el comportamiento de la desestabilización del hidrato de gas.

Estimaciones Locales

Los hidratos de gas natural son una potencial, aunque no actualmente comercial, fuente de gas natural adicional. Uno de los aspectos más atractivos de esta nueva fuente potencial de gas, es que los depósitos grandes están situados cerca de áreas que tienen previsto un crecimiento de la demanda. Algunos países, tales como India, Japón y Chile, no tienen recursos propios de petróleo o de gas pero tienen depósitos oceánicos próximos de hidrato de gas natural. Incluso en esos países que tienen algunas fuentes de gas convencionales, las fuentes adicionales de producción desde hidratos permitirían la mayor extensión de su uso del gas natural. Tales perspectivas, sin embargo, dependen si el gas puede o no ser producido comercialmente desde los depósitos de hidrato de gas natural del mundo, y si es así, en qué medida. Se esperan que los volúmenes enormes de hidratos del gas natural se conozcan o existan en una forma relativamente concentrada en las localizaciones numerosas.

La estimación principal de la USGS que incluye estos depósitos contiene 320.222 Tpie³ de metano en el lugar. Se espera que casi todo este sea situado en aguas costa afuera (99.8 por ciento). No obstante, 519 Tpie³ de gas, pequeña porción de los depósitos en EE.UU. se probó que provenían de Alaska continental. En los Estados Unidos, los depósitos muy grandes de hidrato de metano están situados costa afuera de Alaska septentrional, costa afuera de los estados de Washington, Oregon, California, New Jersey, Carolina del Norte, Carolina del Sur, y en el golfo de México.

La situación de Chile es similar a la de Japón. Chile importa de Argentina 776,8 MMpie³/día (22 MMm³/día) de gas natural, y la fuente de energía principal es petróleo y gas natural. Los volúmenes grandes de hidratos de gas natural se conocen que existe costa afuera del margen de Chile, frente a las costas desde Valparaíso hasta Concepción. No obstante no existe una estimación exacta, sino una estimación preliminar de 1130 Tpie³.

Este recurso enorme de energía ha sido y esta siendo estudiado en el litoral chileno especialmente por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (PUCV) y el Servicio Hidrográfico y Oceanográfico de la Armada (SHOA), junto con la colaboración de diversas instituciones y empresas del rubro. Actualmente se ha explorado el área chilena desde Valparaíso hasta Puerto Montt, confirmando la presencia de hidrato de gas. Los datos que evidencian dicha presencia fueron obtenidos en las exploraciones realizadas por el buque de la Armada de Chile “Vidal Gormaz”, las cuales se realizaron con el contacto de los proyectos FONDEF D00I1104 y D04I1111 liderados por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

En Japón, la zona llamada fosa de Nankai se ha hallado concentraciones mucho más grandes de lo que se había esperado. Los grandes volúmenes de hidratos de gas natural se estiman en alrededor de 777 Tpie³ a 1120m de profundidad. Inversamente, los datos del Blake Ridge en el Atlántico Norte indican concentraciones más bajas que las previstas.

Independiente del tamaño de los volúmenes encontrados, los hidratos de gas natural son actualmente sólo un potencial, opuesto a una fuente de energía asegurada. Parte de los métodos para producir gas desde los hidratos para el beneficio comercial, tienen todavía que ser desarrollados según la situación particular de cada depósito. Cuánto gas del depósito puede ser técnicamente recuperable y cuánto es el volumen más pequeño recuperable económicamente, se transforman en dudas que están siendo solucionadas. Pero aunque solamente un pequeño porcentaje del volumen del total del terreno pudiera ser producido comercialmente, el impacto sería dramático. Según lo observado por el Departamento de Energía (DOE) Oficina de Energía Fósiles, si un 1% del recurso fuese recuperado, sería más que doble del recurso de gas actual.

1.6 PROPIEDADES FÍSICAS DE HIELO E HIDRATOS

La determinación de las propiedades físicas de los hidratos de gas se han basado en las mediciones efectuadas desde muestras recuperadas en la DSDP (Deep Sea Drilling Project), desde hidratos manufacturados en laboratorio, de datos obtenidos por herramientas de registro eléctrico sub-superficiales, mediciones sísmicas, gravedad y magnéticas. Aunque los hidratos de gas han sido observados directamente en testigos desde pozos y como también en afloramientos en el suelo marino, mucho del conocimiento acerca de la cantidad y distribución de los hidratos, se basan en evidencias indirectas: parámetros físicos y acústicos detectados por registros de instrumentos y mediciones geofísicas.

Mediciones precisas de las propiedades de los hidratos de gas permiten a los científicos e investigadores mejorar el entendimiento de los datos y la precisión de la predicción de las condiciones de la presencia de hidratos. Últimamente, esta información podría ser la clave para los avances tecnológicos, los cuales guiarán a una segura y eficiente producción de metano a partir de hidratos de gas.

La Tabla 1.8 es un resumen de algunas propiedades para las estructuras I y II comparadas con las del hielo. En esta tabla los valores corresponden generalmente a mediciones o estimaciones para hidratos de metano o propano. La contribución de la molécula huésped podría ser considerada pequeña para este tipo de propiedades como primera aproximación. Esta tabla contiene diferentes propiedades relevantes.

Con la excepción de la expansión térmica, determinaciones similares no han sido realizadas para la estructura H. Una podría anticipar resultado similar para estructurar I e II en ausencia de las mediciones. En muchas de las propiedades que se derivan de la estructura, las diferencias entre las estructuras cristalinas del hidrato no son apreciables

Tabla 1.8: Propiedades comunes de los hidratos de gas comparadas con hielo [21][23].

Propiedades de Hidratos	Hielo	Estructura I	Estructura II
Nº H ₂ O moléculas	4	46	136
Constante Dieléctrica a 273K	94	~58	~58
Espectro infrarrojo lejano	Punta a 229 cm ⁻¹	Punta a 229 cm ⁻¹	Punta a 229 cm ⁻¹
Expansión térmica lineal 200K (K ⁻¹)	9,5	8,4	8,2
Velocidad del sonido a 273K (km/sec)	8,8	5,6	5,7
Densidad(g/cm ³)	1,88	1,95	1,94
Densidad del masivo (gm/cm ³)	0,916	0,912	0,913
Capacidad calorífica (J/g·K)	2,1	2	2
Entalpía (J/g)	334	437	369
Conductividad térmica(W/m·K)	2,2	0,49	0,51

1.6.1 Implicaciones espectroscópicas

Via NMR y Espectroscopia Raman podemos medir la fase sólida del hidrato. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) y la medición de la constante dieléctrica, proporcionan evidencia sobre el movimiento de las moléculas de agua en la estructura cristalina. A temperaturas muy bajas (<50K) se congela el movimiento molecular, de modo que el enrejado del hidrato llega a ser rígido. El análisis NMR del hidrato, sugiere que la contribución de primer orden al movimiento, sea debido a la reorientación de las moléculas de agua en la estructura. La segunda contribución del orden es debido a la difusión de translación a estas bajas temperaturas.

Ésta es una característica que distingue al hidrato y del hielo: moléculas de agua difunden dos órdenes de magnitud más lento en hidrato que en hielo. Como demostración en la Tabla 1.9, las moléculas de agua del hielo difunden casi un orden de magnitud más rápidamente que las que se reorientan sobre una posición fija en la estructura cristalina. En contraste

directo, el agua del hidrato se reorienta 20 veces más rápidamente cuando se difunden. En cuanto a todo el sólido, no obstante la velocidad de difusión del agua en cualquier estructura sólida sigue siendo varias órdenes de magnitud más lentas que la del vapor al líquido.

Los valores de la constante dieléctrica en la **Tabla 1.9** también sugieren que, mientras que las moléculas de agua del hidrato reorientan rápidamente relativo a las moléculas a otro sólido, las velocidades de reorientación son solamente una mitad a la del hielo. El valor del hidrato es más bajo que el del hielo debido a la densidad más baja de la molécula de agua enlazada con hidrógeno. Los datos espectrales infrarrojos lejanos indican que la fuerza del hidrógeno es muy similar a la del hielo.

Tabla 1.9: Propiedades espectroscópicas de los hidratos de gas comparado con hielo [21][23].

Propiedades espectroscópicas	Hielo	Estructura I	Estructura II
Grupo espacial	P63/mmc	Pm3n	Fd3m
Nº moléculas H ₂ O	4	46	136
Parámetros de vértices a 273K	a= 4,52 c= 7,36	12	17,3
Constante Dieléctrica a 273K	94	~58	~58
Espectro infrarrojo	Peak a 229 cm ⁻¹	Peak a 229 cm ⁻¹	Peak a 229 cm ⁻¹
Tiempo de reorientación del H ₂ O a 273K (µsec)	21	~10	~11
Tiempo de difusión (µsec)	2,7	>200	>200

1.6.2 Propiedades Elásticas

Las propiedades elásticas dependen de la estructura, no obstante hay algunos datos de propiedades elásticas que se pueden estimar confiablemente. En la **Tabla 1.10** están las propiedades mecánicas del hidrato comparado con hielo.

Whalley (1980) presentó una discusión teórica para sugerir que ambas, la expansión térmica y el cociente de Poisson, podrían ser similares al hielo. Con las dos estimaciones antes dichas, Whalley calcula la velocidad de compresión del sonido en hidratos, con un valor de 3,8 km/s, un valor más adelante confirmado por mediciones similares realizadas vía espectroscopia de hidrato simple, obteniendo valores para metano y propano de 3,3 y 3,7 km/s respectivamente.

Tabla 1.10: Propiedades mecánicas de hidratos comparadas con hielo [23].

Propiedades Mecánicas	Hielo	Estructura I	Estructura II
Modulo de Young isotérmico a 268K (109 Pa)	9,5	8,4	8,2
Razón de Poisson	0,33	~0.33	~0.33
Módulos de compresibilidad (272 K)	8,8	5,6	-
Módulos de rigidez (272 K)	3,9	2,4	-
Razón de velocidad a 272K	1,88	1,95	-

1.6.3 Conductividad térmica

Las primeras mediciones de la conductividad térmica para los hidratos de propano fue un factor de 5 menos que del hielo (2.23 [W/(m K)]) [1]. Otros investigadores, han confirmado la baja conductividad térmica de los hidratos, como bien similitudes de los valores de cada estructura, como se muestran en las tablas 1.11 y tabla 1.12. [2] [3] [4] [5]

Se determinó también, que la conductividad térmica del hidrato de tetrahidrofurano era proporcional al aumento de la temperatura, pero no tenía ninguna dependencia de la presión [6]. La literatura sugiere que este comportamiento, el cual nunca fue reportado para los materiales orgánicos cristalinos, fue asociado a las características del sólido vídrio [3]. En trabajos actuales sobre esta característica anómala condujo al desarrollo de punta de prueba de la aguja de la conductividad termal [5] como medios posibles de la discriminación in situ del hidrato del hielo en el permafrost.

En la estructura del enrejado del hidrato, las moléculas de agua son largamente restringidas desde traslación o rotación, pero vibran inarmónicamente sobre una posición fija. Este movimiento anarmónico proporciona un mecanismo para la dispersión de los fonones (que transmiten normalmente energía) que prueban una conductividad térmica más baja. Usando dinámica molecular, se muestra que las frecuencias de las energías de traslación y rotatorias de la molécula huésped son similares a las de modos de baja frecuencia del enrejado [7]. Esto puede indicar que un acoplador resonante explica la conductividad térmica baja [8]. Este acoplador débil entre el huésped y el enrejado del anfitrión perceptiblemente no afecta las características termodinámicas y mecánicas más estructurales, sino resulta en la disminución marcada en el transporte del calor.

1.6.4 Expansión térmica de hidratos y hielo

El coeficiente lineal de la expansión térmica (dl/dT) del hidrato estructura I, II y hielo se ha determinado recientemente con la dilatometría [9] y con difracción de polvo por rayos-X [10]. El valor para el hidrato sH a 200K se ha medido para el Hexa-metilico-etano (HME) y el dimetil-butano 2.2 (DMB) a 150 y 200K y los valores cúbicos de la expansión son similares a sI y a sII, pero hay una diferencia en la dirección de la expansión lineal para la estructura H.

La expansión térmica lineal 200K para sH ($a = 67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $c = 59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (DMB)) y hielo ($a = 56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $c = 57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), para sI y sII se muestra en la tabla 1.11. A través del cálculo dinámico molecular a presión constante para la expansión térmica del hielo y de la estructura vacía sI, se determina que la alta expansión térmica de hidrato se debe al comportamiento inarmónico en el enrejado del agua. Este resultado de la colisión de las moléculas del huésped con la pared de la jaula, ejerce una presión interna para debilitar la interacción entre los enlaces de hidrógeno y del agua.

Tabla 1.11: Propiedades termodinámicas hidratos comparadas con hielo [23].

Propiedades Termodinámica	hielo	Estructura I	Estructura II
Expansión térmica lineal 200K (K^{-1})	$56 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$
Compresión del Bulk Adiabático a 273K (10^{-11} pa)	12	14	14
Velocidad del sonido larga 273K (km/sec)	3.8	3.3	3.6
Índice refracción (632,8 nm, - 3°C)	1,3082	NA	1,34853
Densidad (g/cm ³)	0,917	-	-
Densidad del masivo (gm/cm ³)	0,916	0,912	0,913

Tabla 1.12: Propiedades térmicas y eléctricas hidratos comparadas con hielo [23].

Propiedades Térmicas & Eléctricas	hielo	Estructura I	Estructura II
Capacidad calorífica (J/g-K)	2,1	2	2
Entalpía (J/g)	334	437	369
Expansión térmica 10^{-6} [K^{-1}]	56	104	64
Conductividad térmica (W/m-K)	2,2	0,49	0,51
Constante Dieléctrica	94	58	58

1.6.5 Propiedades Acústicas de hidratos

Algunas propiedades acústicas fueron medidas en laboratorio y comparadas con las experiencias en testigos de hidrato en condiciones submarinas. Además la misma similitud fue encontrada en las anomalías geofísicas como el BSR. En la Tabla 1.13 se muestra las propiedades acústicas comparativas de agua saturada, hidratos marinos, hidratos puros y gases.

Tabla 1.13: Propiedades Térmicas y Eléctricas hidratos comparadas con hielo [21].

Parámetros acústicos	Agua saturada	Presencia de hidratos	Hidrato puro	Presencia de gas
Velocidad de Onda de compresión V_p (km/s)	1,6-2,5	2,05-4,5	3,25-3,6	0,16-1,45
Tiempo de transito ondas de compresión ($\mu\text{sec}/\text{pie}$)	190-122	149-68	94-85	1910-210
Velocidad onda S, V_s (km/s)	0,38-0,39	0,14-1,56	1,65	—
Tiempo de transito ($\mu\text{sec}/\text{pie}$)	800-780	2180-195	185	—
Densidad del Bulk (g/cm^3)	1,26-2,42	1,26-2,42	—	—

1.7 NUCLEACION DE HIDRATOS

1.7.1 Correlaciones del proceso de nucleación

En los estudios de nucleación, los datos y correlaciones obtenidos para este proceso deben ser usados con extremo cuidado. Se debe considerar que las correlaciones de tiempo de nucleación pueden ser aplicadas bajo condiciones muy restrictas por tres razones:

1. Los tiempos del nucleación son muy variables y, particularmente a fuerzas impulsoras bajas, la nucleación es estocástica y por lo tanto imprevisible.
2. Los tiempos del nucleación parecen ser dependientes del aparato.
3. Los tiempos del nucleación parecen ser una función de variables dependientes del tiempo, tales como la historia del agua, composición del gas, grado de agitación (turbulencia), presencia de partículas externas, área superficial del sistema, y de la velocidad de transferencia de masa y energía.

Por lo tanto, las correlaciones deben ser examinadas cuidadosamente antes de ser usadas para pronosticar el fenómeno de nucleación. Es necesario revisar todas las variables que afectan al proceso directamente sobre la correlación propuesta en esta sección.

Suponiendo las condiciones del equilibrio de hidratos, Englezos utilizó la ecuación **1.1** para calcular el radio crítico homogéneo del hidrato de metano que esta dentro de un rango de 3 – 17 nm con fuerzas impulsoras de $\Delta P = 35$ bar. y de $\Delta T = 7^\circ\text{C}$. [47].

$$r_c = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta g} \quad (1.1)$$

$$(-\Delta g) = \frac{R \cdot T}{v_h} \left[\sum_1^2 \theta_j \ln \left(\frac{f_{b,j}}{f_{\infty,j}} \right) + \frac{n_w \cdot v_w \cdot (P - P_\infty)}{R \cdot T} \right] \quad (1.2)$$

Donde:

- σ : Tensión superficial del hielo en agua,
 v_h y v_w : Volúmenes molares de hidratos y agua respectivamente,
 θ_1 y θ_2 : Fracción de relleno de hidratos en base libre de agua,
 $f_{b,j}$ y $f_{\infty,j}$: Fugacidad experimental de la fase masiva y fugacidad del equilibrio respectivamente para el componente j a la temperatura T,
 $(P-P^*)$: Término que representa la sobre presión generada en el sistema
 n_w : Numero de moléculas de agua por moléculas de gas

Calculado el radio crítico del hidrato de metano homogéneo de 71 nm, con fuerzas impulsoras del $\Delta P = 5$ bar a 10 bar y $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Sin embargo, debido a la contaminación incontrolable, los cálculos de nucleación homogéneos no se aplican probablemente al los del hidrato de laboratorio o condiciones en terreno; ciertamente la nucleación homogénea no se alcanza en la práctica industrial debido a los muchos contaminantes del sistema. [48]

Fuerzas Impulsoras en Nucleación

En la Tabla 1.14 se muestran las diversas fuerzas impulsoras para el proceso de nucleación descritas en la literatura sobre hidratos. Sin embargo, hay pocas justificaciones claras para estas fuerzas impulsoras, basadas sobre el equilibrio o desequilibrio termodinámico. El propósito de esta subdivisión es proporcionar una breve justificación para la fuerza impulsora de nucleación general, y demostrar otras fuerzas impulsoras para casos especiales.

Tabla 1.14: Diferentes Fuerzas impulsoras usadas para nucleación [63].

Investigador	Vysniauskas & Bishnoi	Skovborg & Rasmussen	Natarajan & Bishnoi	Christiansen & Sloan
Año	1983	1992	1994	1995
Fuerza Impulsora	$T^{eq} - T^{exp}$	$\mu_{wH}^{exp} - \mu_{wI}^{exp}$	$f_i^{exp}/f_i^{eq} - 1$	Δg^{exp}

Donde:

$T^{eq} - T^{exp}$	Temperaturas de equilibrio y experimental respectivamente.
μ_{wH}^{exp} y μ_{wl}^{exp}	Potencial químico del agua-hidrato y agua-hielo experimentales.
f_i^{exp} y f_i^{eq}	Fugacidad compuesto i experimental y de equilibrio respectivamente.
Δg^{exp}	Energía libre de Gibbs experimental.

El cambio molar en la energía libre de Gibbs es una fuerza impulsora general para la nucleación de hidrato. Bajo restricciones de temperatura y de presión constantes los procesos se mueven hacia el valor mínimo de la energía libre de Gibbs. La figura 1.24 ilustra una ruta isotérmica para calcular tal variable de estado ideando una trayectoria conveniente del cálculo entre los dos límites, los productos (exponente “pi”) y los reactivos (rx) a la temperatura y presión de operación. En este sistema solamente el gas y el agua convocados al hidrato se consideran como reactivo mientras que el hidrato representa el producto.

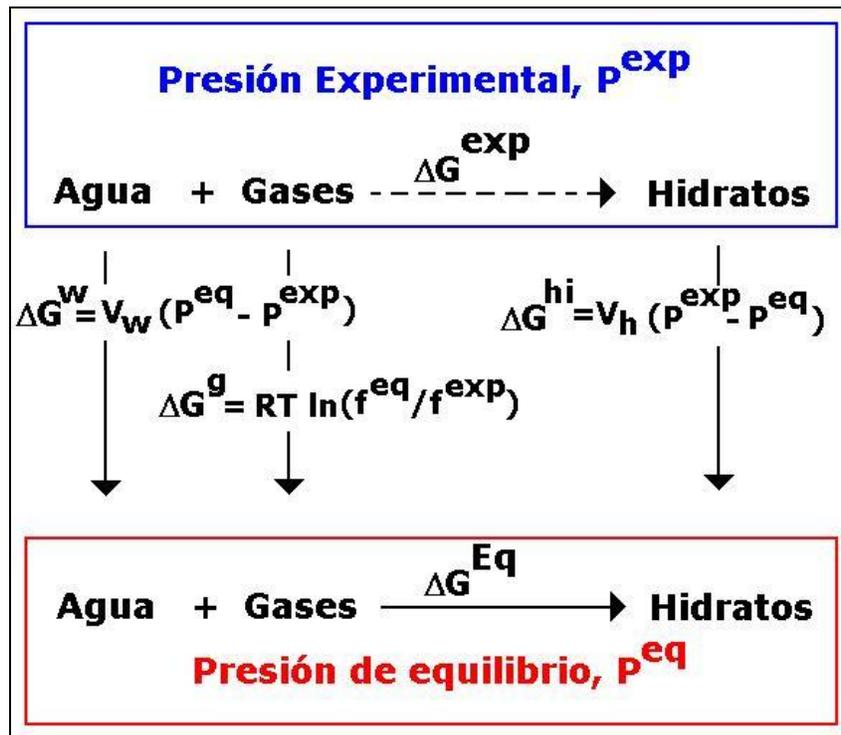


Figura 1.24: Trayectoria isotérmica para calcular el ΔG para la formación del hidrato del agua y del vapor [63].

$$\Delta g^{\text{exp}} = \Delta g^{\text{rx}} - \Delta g^{\text{pd}} \quad (1.3a)$$

$$\Delta g^{\text{rx}} = \sum_{i=1}^N X_i (\mu_i^{\text{eq}} - \mu_i^{\text{exp}}) \quad (1.3b)$$

$$\Delta g^{\text{pd}} = \sum_{i=1}^N X_i (\mu_i^{\text{exp}} - \mu_i^{\text{eq}}) \quad (1.3c)$$

Donde:

Δg^{rx} Energía libre de Gibbs de los reactivos.

Δg^{pd} Energía libre de Gibbs de los productos.

X_i : Fracción molar del compuesto i .

La diferencia de la energía libre molar de Gibbs es obtenida entre los puntos finales por adición de cinco componentes de la trayectoria.

1. Separación de reactantes (gas y liquido) a las presiones experimentales ($\Delta g^1 = 0$)
2. Disminución de la presión de cada reactante al valor del equilibrio.
3. Combinación de agua y gas en equilibrio para formación de hidratos ($\Delta g^{\text{ag}} = 0$)
4. Compresión de los productos (hidratos) desde el equilibrio a las presiones experimentales.
5. Combinación de hidratos con gas y agua sin reaccionar a presiones experimentales ($\Delta g^{\text{comb}}=0$)

La trayectoria antedicha considera solamente el gas y el agua que reaccionan a hidrato. Si la energía libre molar de GIBBS de (1) separación, (3) reacción en el equilibrio, y (5) recombinación son todas tomadas como cero, entonces el valor del Δg^{exp} es la suma de los pasos (2) y (4).

$$\Delta g^{\text{exp}} = \Delta g^1 + \Delta g^2 + \Delta g^3 + \Delta g^4 + \Delta g^5 \quad (1.4a)$$

$$\Delta g^{\text{exp}} = 0 + \Delta g^2 + 0 + \Delta g^4 + 0 \quad (1.4b)$$

En las ecuaciones 1.3c y 1.4b, el Δg^4 es la compresión isotérmica del hidrato desde el equilibrio a la presión experimental, en la cual el hidrato se asume como incompresible.

$$\mu_H^{\text{exp}} - \mu_H^{\text{eq}} = V_H (P^{\text{Exp}} - P^{\text{eq}}) \quad (1.5)$$

En las ecuaciones 1.3b y 1.4b en las cuales los reactivos agua y gas son tomados desde condiciones experimentales a condiciones de equilibrio, Δg^2 se divide en dos partes, una para el agua y la segunda para el gas: (1) El valor para el agua (L) es similar a la ecuación 1.5, y (2) la fase gaseosa usa una razón de fugacidad para cada componente I:

Para la fase acuosa (asumiendo agua pura):

$$\mu_L^{\text{eq}} - \mu_L^{\text{exp}} = V_L (P^{\text{eq}} - P^{\text{exp}}) \quad (1.6a)$$

Y para cada componente en la fase gaseosa (asumiendo un contenido libre de agua) obtenemos:

$$\mu_i^{\text{exp}} - \mu_i^{\text{eq}} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i^{\text{eq}}}{f_i^{\text{exp}}}\right) \quad (1.6b)$$

Cuando la ecuación 1.5 y 1.6a, b son insertadas en la ecuación 1.3 obtenemos:

$$\Delta g = V_L (P^{\text{eq}} - P^{\text{exp}}) + R \cdot T \cdot \sum X_i \cdot \ln\left(\frac{f_i^{\text{eq}}}{f_i^{\text{exp}}}\right) + V_H (P^{\text{Exp}} - P^{\text{eq}}) \quad (1.7)$$

La ecuación 1.7 es el caso general para todas las fuerzas impulsoras mostradas en la Tabla 1.14 por tres razones.

1. La fuerza impulsora propuestas por Skovborg y Rasmussen es la diferencia de potencial químico, esta es $(\mu_H^{EXP} - \mu_{wL}^{EXP})$ que es parte de la ecuación 1.3, muestra como el termino mayor del lado izquierdo de la ecuación 1.5 y 1.6a.
2. Para todos los hidratos, el segundo término a la derecha domina en la ecuación 1.7, y el primer y último término se cancelan con eficacia porque el volumen molar del agua está dentro del 15% de los hidratos. La tabla 1.15 muestra la magnitud de cada término en la ecuación 1.7 para el etano a 277,8 K a varias presiones (con $P_{eq} = 848$ kPa).
3. La fuerza impulsora de Natarajan y Bishnoi de $[(f_i^{EXP} / f_i^{EQ}) - 1]$ es el primer término en una expansión infinita de la serie del segundo término $[\ln(f_i^P / f_i^{EQ})]$ en la ecuación 1.7, aceptable cuando $(f_i^{EXP} / f_i^{EQ}) < 1.3$
4. la fuerza impulsora ΔT es la equivalente isobárica a la isoterma Δg en la ecuación 1.7. la relación Gibbs-Helmholtz podría ser aplicada para obtener ecuación 1.7a.

$$\Delta g = (-s) \cdot \Delta T \quad (1.7a)$$

Donde el termino “-s” relaciona la energía libre de Gibbs con los cambios de temperatura.

Tabla 1.15: Términos de la ecuación 1.7 para la nucleación de etano a 277,8 K.

*: Xi fue tomado como los moles de etano relativo a los moles de etano más agua [63]

Presión kPa	Fugacidad kPa	Termino 1	Termino 2	Termino 3	Δg J/mol
848 (Equil)	776	0,0	0,0	0,0	0,0
1148	1018	-5,4	-81,2	6,3	-80,3
1448	1242	-10,8	-140,9	12,6	-139,1
1748	1448	-16,2	-187,2	18,9	-184,5
2048	1638	-21,6	-224,2	25,2	-220,6
2348	1811	-27,0	-254,3	31,5	-249,8

Cuatro correlaciones y dispersiones de los datos

Las cuatro correlaciones independientes y datos para tiempos de la nucleación son una ilustración típica de la dispersión en todos los datos de tiempos de inducción. En cada figura, los tiempos de la nucleación se muestran como funciones de las fuerzas impulsoras en la Tabla 1.18.

1. *Correlación de Skovborg (1993)*. Los datos son mostrados en la figura A1.36a, anexo A1. La fuerza impulsora medida fue un diferencial en el potencial químico.
2. *Correlación de Natarajan (1993)* en la figura A1.36b, anexo A1; la fuerza impulsora usada para Natarajan, era una diferencial de fugacidad; incorpora equilibrio y la fase de vapor.
3. *Correlación de Yousif (1994)* en la figura A1.36c, anexo A1, la fuerza impulsora usada por Yousif era un diferencial de la temperatura, el grado de subenfriamiento secundario.
4. *Correlación de Christiansen y Sloan (1995)* en la figura A1.36d, anexo A1, la fuerza impulsora usada es un diferencial de la energía libre de Gibbs.

Particularmente donde la fuerza impulsora es pequeña, cerca de la línea del equilibrio, cada correlación no tiene ninguna nucleación (tres puntos superiores en la figura A1.36a), o solamente algunos puntos extensamente dispersados (cerca del origen de la abscisa en las figuras A1.36b, A1.36c).

Para todos los datos disponibles con una fuerza impulsora baja, el tiempo de inducción es imprevisible o estocástico. Mientras que las correlaciones son algo mejores con fuerzas impulsoras más altas, las correlaciones dan diversos resultados para cada compilación de datos. Tales resultados implican que los tiempos de

inducción son dependientes del aparato, y así no traducible entre los laboratorios o a otros campos.

El diverso estudio sobre la nucleación demuestra las inexactitudes en sus correlaciones, confirma la sugerencia que cerca del equilibrio la nucleación es un proceso estocástico. Explícitamente el tiempo de nucleación es estocástico concluyeron los investigadores en nucleación y crecimiento que estudiaron 500 puntos de referencias haciendo las siguientes declaraciones que indican la nucleación estocástica [49].

- Los hidratos pueden formarse espontáneamente para igualar pequeños grados de subenfriamiento.
- La formación del los hidratos se puede retrasar por períodos muy largos incluso con altos grados de subenfriamiento.
- La probabilidad de formar los hidratos en un momento dado, disminuye con la disminución de los grados de subenfriamiento.

1.8 CINETICA DE CRECIMIENTO DE HIDRATOS

Después de conocer la naturaleza estocástica de la nucleación del cristal de hidrato, la cuantificación de la velocidad de crecimiento del hidrato proporciona una cierta revelación para modelar la cinética del hidrato. Sin embargo, sólo una cantidad limitada de datos precisos existen para obtener la velocidad de crecimiento cristalino después de la nucleación primaria. La mayor parte de los parámetros de nucleación primarios, desplazamiento de condiciones de equilibrio, geometría y área superficial, velocidad de agitación, historia del agua, y composición del gas, continúan siendo importantes en el crecimiento del hidrato.

No obstante, en la fase de crecimiento la transferencia de masa y calor cobran la mayor importancia. Además, cantidades significativas de gas se incorporan en la fase de hidrato. El período de transporte del gas a la superficie del hidrato es de mayor importancia, pudiendo llegar a dominar el proceso.

1.8.1 Crecimiento Conceptual a nivel molecular

A nivel molecular, el crecimiento de hidratos puede ser considerado una combinación de dos factores: primero, la cinética de crecimiento del cristal de hidratos en la superficie del hidrato y segundo, la transferencia de los componentes hacia la superficie de crecimiento del cristal en formación.

Conceptos de crecimiento de cristal

Una figura hipotética del crecimiento de un cristal de hidrato se muestra en la figura 1.25, modificada de Elwell and Scheel (1975). En la figura los pasos de crecimiento de cristal de hidratos están formados por los siguientes procedimientos.

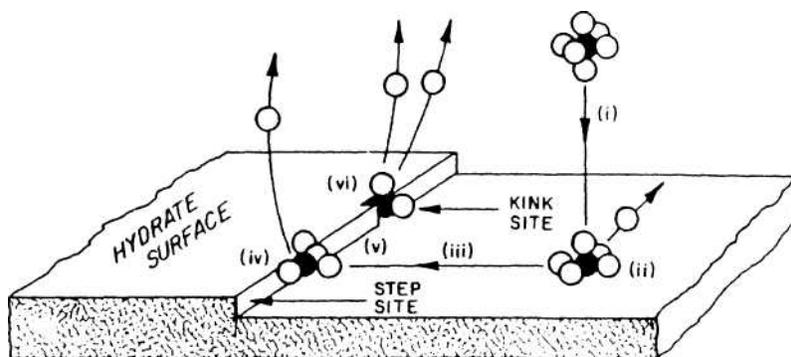


Figura 1.25: Dibujo hipotético de crecimiento de un cristal de hidrato [64].

- 1 Un huésped, en un agrupamiento temporal de agua, es transportado a la superficie de crecimiento del cristal. El grupo es conducido a la superficie por las baja energía libre de Gibbs provista en la superficie del cristal.
- 2 El agrupamiento adsorbido sobre la superficie del cristal, libera algunas moléculas solventes a los alrededores. El cristal sólido ejerce un campo de fuerza, entre el fluido y la superficie, resultando la adhesión del grupo. Sin embargo algunas de las moléculas de agua se separan del grupo y difunden lejos de la superficie.
- 3 Los grupos difunden sobre la superficie de una cara del cristal. Desde el sólido un campo de fuerza es perpendicular a la cara del cristal y ahora la especie adsorbida puede difundir solo en dos dimensiones a lo largo de la superficie.
- 4 Los grupos se fijan a un peldaño del cristal, liberando moléculas de solvente. El peldaño es un lugar atractivo, porque dos caras sólidas del peldaño ejercen una fuerza sobre la especie móvil, en contraste con un simple campo de fuerza sobre la superficie plana.
- 5 El grupo puede ahora moverse sólo en una sola dimensión, a lo largo del peldaño. El grupo difunde a lo largo del peldaño hasta un punto de torcedura o defecto en el peldaño.
- 6 El grupo adsorbido en la torcedura queda inmóvil. La torcedura es un atractivo lugar porque tres o más caras sólidas ejercen una mayor fuerza sobre las especies que las dos caras del peldaño y el grupo queda inmovilizado en tres dimensiones.

7 Con la integración dentro de la superficie del cristal el grupo se acomoda dentro de las propiedades de la cavidad y el exceso de moléculas solventes son liberados. Si el huésped es demasiado grande para la cavidad entonces en algún momento es envuelto mientras que la cavidad vacía reordenada se completa. El reordenamiento del agua dentro de la cavidad apropiada podría ser el paso cinético limitante de la velocidad.

8 Enlaces de las cavidades son completadas con la integración final de los grupos dentro de las torceduras del peldaño. El exceso final de moléculas agrupadas son liberadas y las especies pierden energía residual de movilidad o traslación a lo largo de la superficie del cristal.

Debido al número de moléculas participantes en el proceso anterior, podría ser un error suponer que todas las moléculas se acoplan en las pestañas en forma determinada. Ya que muchas partículas están en movimiento, estas intentan realizar variadas posibilidades de combinación para su fijación. Otros grupos se separan de la superficie y difunden lejos en contraste con observaciones macroscópicas de crecimiento. Sin embargo, el número de partículas adjuntas exceden a las que se separan.

Si todas las posibles combinaciones fueran igualmente probables, podríamos observar un comportamiento estocástico como en la nucleación primaria, tal que la cinética de crecimiento del cristal podría ser virtualmente impredecible. Sin embargo, pocas trayectorias de moléculas para la formación cristal son altamente preferidas sobre otras. Estas trayectorias se combinan en un ensamblaje para dar a lugar a observaciones macroscópicas sobre el crecimiento del cristal descrito en la próxima sección.

Todas las ocho etapas requieren tiempo, resultando en una velocidad de incorporación de agrupamientos dentro del crecimiento del cristal, la cual es llamada cinética de crecimiento del cristal. Las siguientes secciones consideran tales velocidades dentro de ecuaciones generales para obtener correlaciones y predicciones. Existe un nivel de dificultad elevado

para estimar y verificar cuales de las etapas controla el proceso o incluso si la figura hipotética es correcta.

Capas de Contorno

Los modelos de crecimiento de cristales de hidratos incluyen efectos de transferencia de masa, desde la fase masiva hacia el hidrato. Desafortunadamente, se presentan algunas confusiones debido al hecho que son usualmente consideradas dos interfases, y las fuerzas impulsoras podrían no ser intuitivas. A fin de proveer de base para la sección de modelación, se realiza una breve revisión de difusión en capa límite [57].

Noyes y Whitney (1897) propusieron que el cambio de la velocidad de crecimiento del cristal (dm/dt) está controlada por difusión desde la concentración del masivo a la interfase en equilibrio del cristal.

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A \cdot (c - c^{eq}) \quad (1.8)$$

Donde:

c y c^{eq} Concentraciones de las soluciones supersaturadas y en el equilibrio respectivamente.

A Área superficial del cristal.

k_d Coeficiente de transferencia de masa.

En un trabajo clásico sobre la cristalización, el énfasis más importante es el k_d , el cual puede ser igualado a D/δ , donde D es el coeficiente de difusión del soluto, y δ representa el grueso de la capa de límite estancada adyacente al cristal [58]. La evidencia física para la existencia de tal capa fue establecida usando la interferometría [59].

Las modificaciones para poder incluir los siguientes dos pasos, (1) difusión a la interfaz y (2) reacción en la interfaz, se presentan a continuación:

El paso de la difusión fue representado modificando la fuerza impulsora en la ecuación 1.8 para la concentración del soluto en el interfaz de la solución cristal, c . [60]

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A \cdot (c - c_l) \quad (1.9)$$

El segundo paso fue por incorporación de sustancias dentro del cristal en la interfase.

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \cdot A \cdot (c_l - c^{eq}) \quad (1.10)$$

Donde k_1 es una constante de velocidad de reacción en la superficie.

En este modelo, mostrado conceptualmente en la Figura 1.38, existe una capa límite estancada en el lado fluido de la interfase del cristal. A través de esta capa existe un gradiente de concentración tomado como la concentración del líquido a granel (c) menos la concentración en la interfase del líquido (c_l), porque la concentración interfacial es difícil de medir, las ecuaciones 1.9 y 1.10 son combinados generalmente eliminando c_l , para obtener

$$\frac{dm}{dt} = K' \cdot A \cdot (c - c^{eq}) \quad (1.11)$$

Donde K' el coeficiente global de la transferencia de masa que se expresa en términos de los coeficientes de difusión " k_d " y de reacción " k_1 " según la ecuación:

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_1} \quad (1.12)$$

Las ecuaciones 1.9, 1.10 y la ecuación final 1.11 son todas formas de expresión en ingeniería clásica, tal como la velocidad = (la fuerza impulsora)/resistencia, donde la fuerza impulsora se expresa como diferencias de concentración.

estacionario. Es decir, en cualquier instante la velocidad de consumo de gas por el hidrato se asume igual a la velocidad de consumo de gas a partir de la fase gaseosa.

Los investigadores supervisan con frecuencia la cantidad de gas necesario para mantener la presión constante en el recipiente del hidrato, de modo que la fuerza impulsora siga siendo constante. En tales casos, se mide la velocidad de consumo de gas desde un depósito de gas separado.

En la Ecuación 1.11 la concentración del líquido se puede sustituir por la fugacidad, si los siguientes tres supuestos son considerados:

- (a) Temperatura y presión constantes,
- (b) Suponer soluciones líquidas ideales, y
- (c) Concentración molar total constante.

Con estos supuestos la fugacidad esta dada por la expresión:

$$f_i = \left(\frac{\phi_i^L \cdot P}{c_{tot}} \right) \cdot c_i \quad (1.13)$$

Donde ϕ_i^L es el coeficiente de fugacidad. Con los supuestos (a), (b), y (c), el término en corchetes en la ecuación 1.12 es constante, tal que la ecuación 1.11 podría ser rescrita como:

$$\frac{dn_t}{dt} = K \cdot A \cdot (f_i - f_i^{eq}) \quad (1.14)$$

Donde:

$$K = \left(\frac{c_{tot}}{\phi_i^L \cdot P} \right) \cdot K' \quad (1.15)$$

En el modelo Skovborg y Rasmussen (1994) la ecuación 1.16 es remplazada con la transferencia de los componentes a través del lado del líquido de la interfase vapor-líquido, tal que:

$$\frac{dn_l}{dt} = k_L \cdot A_{(g,i)} \cdot (x_i^{Int} - x_i^b) \quad (1.15a)$$

Donde k_L es el coeficiente de transferencia de masa a través del límite líquido en la interfase líquido-gas, $A_{(g,i)}$ es el área de la interfase gas-líquido y x_i^{Int} and x_i^b son las fracciones molares en la interfase y en el masivo a la temperatura y presión del sistema. En todos los modelos de crecimiento el coeficiente K es un parámetro obtenido de datos cinéticos.

1.8.2 Correlaciones del proceso de crecimiento

Hay dos principales correlaciones para el crecimiento de hidratos. La primera es el trabajo realizado por Englezos que marco un hito porque cuantifico rápidamente el crecimiento [61]. La segunda correlación hecha por Skovborg y Rasmussen, re-analizó, con la literatura actual, el modelo de Englezos, y propuso una nueva correlación con la adición de los efectos de transferencia de masa limitada y obtuvo datos que confirmaron la extensión. [62]. Sin embargo partiremos revisando un modelo de formación de hidratos realizado por Vysniauskus y Bishnoi (1983).

Esta sección revisará los modelos en forma breve para que se tenga conocimiento cercano de dichos modelos cinéticos con extrema precaución en su utilización. Se debe tener en cuenta:

1. Nucleación de hidratos es un proceso estocástico y limitante en el crecimiento.
2. Cada modelo para la cinética de hidratos depende del aparato usado para su producción.
3. La mayoría de los datos fue determinado para estructura sI y sII ya que la estructura del cristal es significativa en la velocidad de crecimiento.
4. Los modelos que se expondrán a continuación no incluyen efectos de transferencia de calor.

Modelo de Vysniauskus y Bishnoi para la formación de hidratos de gas

Vysniauskus y Bishnoi (1983) iniciaron estudios cinéticos de la formación del hidrato de gas sobre el punto de congelación. Los experimentos, isotérmicos e isobáricos, fueron realizados en un reactor agitado semi-batch, usando metano y etano.

Esto determinó que la velocidad total de consumo del gas es una función de la temperatura, presión y concentración de núcleos de tamaños críticos. En cada isoterma, un diagrama del registro de la velocidad de reacción contra la presión era lineal, a excepción de una porción convexa inicial. Esta porción convexa fue atribuida a la formación de núcleos críticamente clasificados. Los datos para la velocidad de reacción entonces fueron correlacionados a la ecuación siguiente:

$$r = A \cdot \left(e^{\frac{-\Delta E_a}{RT}} \right) \cdot \left(e^{\frac{-a}{\Delta T^b}} \right) \cdot (p^\gamma) \quad (1.16)$$

Donde r es la velocidad de reacción, A es la constante exponencial, ΔE_a es la energía de activación, ΔT es la fuerza impulsora. La tabla 1.16 resume los parámetros de la ecuación 1.16. Este modelo tiene una serie de limitaciones. Este utiliza cinética homogénea para describir reacciones heterogéneas.

Tabla 1.16: Parámetros en ecuación 1.16 [55].

Parámetros	Metano	Etano
A (m/s MPa)	$7,262 \times 10^{-27}$	3.827×10^{-30}
ΔE_a (kJ/mol)	-106,20	-133,01
γ	2,986	2,804
a	0,0778	0,00778
b	2,411	2,411

Modelo de Englezos-Bishnoi

El modelo cinético de Englezos-Bishnoi (1988) fue generado para metano, etano y sus mezclas desde datos de crecimiento de hidratos con tiempos menores que 200 minutos en un reactor de alta presión. Este modelo asume que la formación de hidrato está compuesta por tres etapas [24].

1. Transporte del gas desde la fase vapor al bulto líquido,
2. Difusión del gas desde el líquido masivo a través de la capa límite alrededor de partículas de hidrato.
3. Reacción de las partículas entrelazadas en el hidrato.

Basado en ecuaciones básicas, Englezos modela un flujo diferencial multiplicado por el área superficial de cada partícula (A_p).

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_p = K' \cdot A_p \cdot (f_i^b - f_i^{eq}) \quad (1.17)$$

Con:

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{k_j} + \frac{1}{k_d} \quad (1.18)$$

Donde:

$(dn_i/dt)_p$ = Número de moléculas de gas consumidas por segundo.

f_i^b = fugacidad de los componentes i en el líquido masivo.

f_i^{eq} = Fugacidad del equilibrio de los componentes i en el líquido en la interfase del hidrato.

k_j = Constante de velocidad de reacción.

k_d = coeficiente de transferencia de masa a través de la película alrededor de la partícula.

Englezos uso la función de cristalización de una distribución de tamaño de particular $\phi(r,t)$, para representar el numero de partículas de cada radio r . El área superficial total de partículas es el momento de segundo orden (μ_2) de la distribución de tamaño de partícula.

$$\mu_2 = \int_0^a r^2 \cdot \phi(r,t) \cdot dr \quad (1.19)$$

La velocidad total de reacción del gas es una integración de la ecuación 1.17 sobre la distribución de tamaño de todas las partículas.

$$R(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dt} \right)_p \cdot \phi(r,t) \cdot dr = \int_0^{\infty} K' A_p (f_i^b - f_i^{eq}) \cdot \phi(r,t) \cdot dr = 4 \cdot \pi \cdot K' \cdot \mu_2 \cdot (f_i^b - f_i^{eq}) \quad (1.20)$$

La ecuación anterior fue combinada con difusión desde la fase de gas. El modelo final con sus ecuaciones serán nombradas a continuación sin desarrollo de cada una debido a ser una explicación extensa.

La primera de las cinco ecuaciones diferenciales y sus condiciones de contorno de las cuales compone el modelo es:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* \cdot \gamma \cdot A_{(g-l)}}{y_L} \cdot \frac{(f_i^g - f_i^{eq}) \cdot \cosh \gamma \cdot (f_i^b - f_i^{eq})}{\sinh \gamma} \quad (1.21)$$

Donde:

f_i^g = fugacidad de los componentes i en la fase gaseosa y

γ = Número de Hatta, indicando la velocidad de reacción comparada con la difusión en la película:

$$\gamma = y_L \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot K' \cdot \mu_2}{D^*}} \quad (1.21a)$$

Donde:

y_L = Grosor de la película en el lado del líquido de la interfase líquido gas y

D^* = Coeficiente de difusión del gas a través del líquido

La segunda ecuación se relaciona con la ecuación 1.21, dada la fugacidad de i en la fase masiva en función del tiempo a través de:

$$\frac{df_i^b}{dt} = \frac{H \cdot D^* \cdot \gamma \cdot a}{c_{wo} \cdot y_L \cdot \sinh \gamma} \cdot [(f_i^g - f_i^{eq}) - (f_i^b - f_i^{eq}) \cdot \cosh \gamma] - \frac{4 \cdot \pi \cdot K^* \cdot \mu_2 \cdot H \cdot (f_i^b - f_i^{eq})}{c_{wo}} \quad (1.22)$$

Las restantes tres ecuaciones de las cinco que tiene el modelo son:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \alpha_2 \cdot \mu_2 \quad (1.23)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G \cdot \mu_2 \quad (1.24)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2 \cdot G \cdot \mu_1 \quad (1.25)$$

Donde:

μ_0 = Momento inicial de la distribución de tamaño de partícula (tamaño total)

μ_1 = Primer Momento de la distribución de tamaño de una partícula,

μ_2 = Segundo Momento de la distribución de tamaño de partícula (total área)

α_2 = Constante proporcional de nucleación relacionada a la segunda velocidad de nucleación (θ) al segundo momento (μ_2) en la ecuación 9 = $a_2 \cdot \mu_2$

C_{wo} = Concentración de agua inicial en mol/m³.

H = Constante de Henry

Englezos nota que el modelo es sensible a los valores de α_2 menores que 10^{12} y usa valores de $\alpha_2 = 10^{13}$.

La velocidad de crecimiento lineal G puede ser estimada como:

$$G_{promedio} = \frac{K^* \cdot M}{\rho \cdot L} \cdot \left[y_L \cdot \frac{(f_i^g - 2 \cdot f_i^{eq} + f_i^b) \cdot (\cosh \gamma - 1)}{\gamma \cdot \sinh \gamma} + (L - y_L) \cdot (f_i^b - f_i^{eq}) \right] \quad (1.26)$$

Donde:

L = Distancia entre la interfase líquido-gas y el fondo del reactor,

ρ = Densidad del hidrato, y

M = Peso molecular hidrato.

Las ecuaciones diferenciales 1.21 a la 1.26 tienen como condiciones iniciales:

$$n(t=0) = n_{tb}$$

$$f_b(t=0) = f_c,$$

Para las ecuaciones 1.21 a la 1.26, las condiciones de contorno son:

$$\mu_0^0 = \frac{3 \cdot M \cdot (n_{tb} - n_{eq})}{4 \cdot \pi \cdot V_L \cdot \rho \cdot r_{cr}^3} \quad (1.27)$$

$$\mu_1^0 = 2 \cdot r_{cr} \cdot \mu_0^0 \quad (1.28)$$

$$\mu_1^0 = 2 \cdot r_{cr} \cdot \mu_0^0 \quad (1.29)$$

Donde el radio crítico (r_{cr}) esté dado por la siguiente expresión:

$$r_{cr} = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta g} \quad (1.30)$$

$$-\Delta g = \frac{R \cdot T}{v_h} \left[\sum_1^2 \theta_j \ln \left(\frac{f_{b,j}}{f_{\infty,j}} \right) + \frac{n_w y_w (P - P_\infty)}{R \cdot T} \right] \quad (1.31)$$

Donde:

θ Fracción molar de gas en la fase de hidrato en base libre de agua.

σ Energía superficial para el sistema hidrato-agua [J/m^2].

n_w Numero de moléculas de agua por moléculas de gas.

v_h Volumen de hidratos.

En estas ecuaciones, Englezos notó que las constantes de velocidad de formación (K^*) son parámetros estimados a partir de datos experimentales. La tabla 1.17 entrega valores de K^* para metano y etano obtenidos por Englezos.

Tabla 1.17: Parámetros cinéticos (K^*) para la formación de hidratos de metano y etano.

Temperatura	Metano	Etano
(K)	$K^* \times 10^5$ (mol/m ² s Mpa)	$K^* \times 10^4$ (mol/m ² s Mpa)
274	0,65	0,12
276	0,55	0,11
279	0,57	0,13
282	0,58	0,14

Ventajas y desventajas del modelo de Englezos-Bishnoi

El modelo de Englezos y Bishnoi marcó un hito en la cuantificación del crecimiento de hidratos. Estos datos obtenidos para desarrollar el modelo dieron las bases para el futuro estudio cinético de los hidratos. Este modelo incorporó fenómenos de cristalización y tiene condiciones de contorno en sintonía con la nucleación primaria y súper-saturación. De hecho, el modelo es tan cuidadoso, que se ha formulado solamente un competidor importante hasta la fecha, el modelo de Skovborg y Rasmussen (1994) [62].

Sin embargo, debemos conocer las limitaciones del modelo antes de aplicarlo. Las restricciones del modelo son:

1. Los datos fueron modelados con el llenado de un parámetro (K^*) para el crecimiento de hidratos simples de metano sI. Por lo tanto, el modelo debe ser usado con precaución para formaciones de estructura sII y sH.
2. El modelo observa el crecimiento lineal durante los 100 primeros minutos después de la nucleación, la cual se da como iniciada en el punto de turbidez. El tiempo de observación es menor que otros datos experimentales obtenidos [62].
3. El modelo es sensitivo al número de moles consumidos en el punto de turbidez.

Desafortunadamente, el valor de n_{tb} es confuso, porque éste representa una concentración supersaturada; en algunos casos sobre el 20%.

4. En el cálculo del radio crítico, fue asumido que el hidrato permanece a la presión de equilibrio, no a la presión del sistema. Este supuesto indica un desequilibrio de la fuerza del sistema y no hace caso del término final en el Δg en la ecuación 1.31, que son estimadas para abarcar solamente cerca del 10% del cambio de la energía libre de Gibbs del etano.

5. Los valores relacionados con la cristalización del modelo, es decir, el número de las partículas, tamaño, y área superficial, son propiedades difíciles de medir con los métodos más sofisticados de fase sólida, tales como dispersión ligera o análisis de imagen. Por lo tanto, es cuestionable si las propiedades principales pueden ser obtenidas midiendo sólo la fase vapor y fase líquida en un sistema reactor macroscópico.

Sin embargo, el modelo representa el primer avance principal en nuestro conocimiento, y tiene las ventajas de:

- Extensiones simples de predicciones de componentes único (metano y etano) a mezclas de dos componentes, y
- Extensiones simples a los electrólitos sin el uso de otros parámetros, si la actividad del equilibrio del agua se corrige para relacionar el electrolito.

El modelo de Skovborg-Rasmussen.

Basado en el modelo de Englezos-Bishnoi, y revisando las restricciones mencionadas, se desarrolló el modelo de Skovborg-Rasmussen [62].

1 La constante de nucleación secundaria (α_2) fue muy lenta (10^{13}) sugiriendo que no existe la nucleación secundaria. Por lo tanto, Skovborg y Rasmussen sugieren que los balances de cristalización podrían ser removidos de este modelo.

2 Los valores de K^* podrían haber sido más altos, debido a un error en el coeficiente de transferencia de masa a través de la película de líquido. Skovborg sugiere que esos

valores de k_1 fueron obtenidos en condiciones de solubilidad sin formación de hidratos, tal vez conduciendo a un error. Skovborg sugiere que un 50% de error en k_1 resultará en un error de dos ordenes de magnitud en K^* .

Las observaciones anteriores simplifican el modelo de Englezos-Bishnoi. Skovborg y Rasmussen asumieron que el proceso entero de hidratos podría ser modelado utilizando una restricción de transferencia de masa del gas a través de la película de líquido en la interfase liquido-gas. Este modelo se reduce a una ecuación única:

$$\frac{dn}{dt} = k_L \cdot A_{(g-l)} \cdot c_{wo} \cdot (x_{int} - x_b) \quad (1.32)$$

Donde:

$A_{(g-l)}$ = Área interfase gas-líquido, (79,3 cm² a 300 rpm in Englezos et al. (1987a))

c_{wo} = Concentración inicial de agua,

x_{int} = Fracción líquida molar interfacial del componente formador de hidrato, y

x_b = Fracción líquida molar del Masivo de los componentes.

Skovborg reanalizó los datos cinéticos de Englezos y obtuvo coeficientes de transferencia de masa de $4,076 \cdot 10^{-5}$ y $5,457 \cdot 10^{-5}$ m/s para CH₄ y C₂H₆, respectivamente. La ecuación 1.32 está lista para ser extendida a más de un formador de hidratos por la adición de velocidades de formación de componentes.

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^N k_{L_i} \cdot A_{(g-l)} \cdot c_{wo} \cdot (x_{int} - x_b) \quad (1.33)$$

El cálculo del consumo de gas en ambos modelos es diferente porque:

1. Este permite estimar los cambios en el consumo de gas en el tiempo (sin la restricción lineal del modelo de englezos-Bishnoi), pero requiere una integración por etapas para obtener el consumo total de gas en función del tiempo.

2. Este trató al k_L como un parámetro único llenado a partir de datos de formación de hidratos por cada componente.
3. Este requiere el cálculo de la concentración en el equilibrio la interfase líquida a las condiciones de operación.
4. Este modelo requiere un cálculo de flasheo para obtener x_b . Se pueden utilizar algunos programas para esta operación [65].

Skovborg propuso que el modelo podía ser extendido a fluidos reales por analogía con la ecuación 1.32 vía combinación del coeficiente de transferencia de masa con la desconocida área interfacial a altas velocidades de mezcla.

$$\frac{dn}{dt} = K \cdot c_{wo} \cdot (x_{int} - x_b) \quad (1.34)$$

Donde:

$$K = k_L \cdot A_{(g-l)} \quad (1.35)$$

Tabla 1.18: Valores de K obtenidos por Skovborg para metano (CH₄), etano (C₂H₆) y fluidos reales a 274K en función de la velocidad de agitación [66].

Velocidad de agitación (RPM)	200	250	300
K para Metano (CH ₄)	0,105	0,16	0,28
K para Etano (C ₂ H ₆)	0,1	0,17	0,2
K para todos los componentes	0,105	-	0,315

El uso de la ecuación 1.34 tiene como principal suposición que todos los componentes tienen el mismo coeficiente de transferencia de masa, tal que sólo un único valor de K fue encontrado para el modelo de consumo de gas. Esto se debe a que los datos para fluidos reales fueron obtenidos por la disminución de la presión, lo cual requirió una modificación en el procedimiento de integración [66].

Skovborg correlacionó sus datos y los de Englezos-Bishnoi para obtener valores de los coeficientes de transferencia de masa dados en la tabla 1.18. Los valores de K para CH₄ y C₂H₆ como una función de la velocidad de agitación a 274K y presiones desde 0,87 a 2,6 MPa con y sin líquido heptano presente.

Con esta simplificación, el modelo de Skovborg Rasmussen representa tal vez la mayor aproximación matemática del proceso. Como con todos los modelos, debemos utilizarlo con precaución debido a las siguientes limitaciones:

1. El rango de tiempo utilizado es sobre los 1000 minutos. Se requiere, sin embargo, herramientas adicionales como un programa de flasheo para agua e hidrocarburos.
2. Desviaciones promedio absolutas de la correlación de datos de Englezos-Bishnoi para CH₄, C₂H₆ y sus mezclas son 22%, 14% y 30% respectivamente. Esto implica que las predicciones de mezclas podrían tener un error de un 30%.
3. Mientras que Skovorg llenó sus propios datos (con K en la ecuación 1.34), así como los de Englezos Bishnoi, él no podía relacionar ajustes entre los dos aparatos debido a una carencia en la medición del área superficial en su celda oculta. No hay evidencia publicada que los parámetros del modelo sean independiente de los aparatos, o que el ajuste se pueda ampliar a otro sistema.
4. Cuando el área superficial interfacial de la celda se suponen idénticas para metano y etano, los valores podrían ser idénticos. En cambio, como fue notado por Skovborg, la desviación del área fue calculada en 30-50%, indicando un problema consistente.
5. El modelo es sensitivo a errores en fuerzas impulsoras. Un error de 5% en cada x_{int} o x_b podría resultar en errores en fuerzas impulsoras de 20% y 14%, respectivamente. Además, las fuerzas impulsoras son sistemáticas en el modelo.
6. El modelo parece ser una correlación de datos, algo que tiene importancia teórica.

Estas características se ilustran mayormente por el uso de un coeficiente de transferencia de masa único para los cuatro componentes CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

7. Los parámetros del modelo de Skovborg pueden ser hipotéticos más que reales; por ejemplo, X_{int} es una concentración interfacial en el equilibrio, pero se calcula a la presión de funcionamiento (no-equilibrio).

8. No hay errores medios disponibles para las mezclas verdaderas de petróleo; sin embargo, el error predicho más grande estaba para los sistemas con volumen de hidrocarburo líquido superior al 10%.

Incluso con las limitaciones antedichas, el modelo de Skovborg-Rasmussen es el mejor disponible para ayudar en estimaciones de velocidad de formación del hidrato, particularmente los ingenieros que deben estimar la velocidad de formación del hidrato, deben considerar su uso.

Fuerza impulsora para los modelos de crecimiento de hidrato

Los investigadores se esfuerzan en emular condiciones de los gasoductos, manteniendo la presión constante mientras que el hidrato crece. Además, para limitar el efecto de transferencia de masa y calor, los sistemas generalmente son altamente agitados en un intento por mantener temperatura constante. En tales casos, los experimentos se modelan generalmente con una fuerza impulsora de $P - P^{\text{eq}}$ a la temperatura del sistema, o el equivalente de la fugacidad ($f_i - f_i^{\text{eq}}$).

La diferencia de presión (o fugacidad) a temperatura constante no puede representar una realidad física, porque todas las fuerzas tienden a balancearse, por lo tanto la presión por todas partes en el sistema deberá ser igual. Las presiones de vapor, líquido masivo, película líquida e hidratos deben ser todas iguales. En la mayoría de los sistemas pequeños multifase los tiempos de igualación de presión son generalmente del orden de fracciones de segundo,

comparadas con los tiempos de obtención del equilibrio térmico (segundos a minutos), o los tiempos de obtención del equilibrio en concentración (minutos a horas).

La primera sugerencia es que la presión del hidrato es fijada por la presión de sistema. La presión en la cara del hidrato no puede ser la presión trifásica del equilibrio en la temperatura del sistema, porque entonces habría un gradiente de presión o desequilibrio de fuerza en el sistema, mecánicamente imposible.

Si hacemos el usual supuesto que la interfaz hidrato-líquido está en las condiciones de equilibrio, entonces la temperatura interfacial es la temperatura trifásica del equilibrio para la presión de sistema (agua + hidrato + vapor). Es decir, la temperatura del entrelazado no puede ser la temperatura del sistema, debido a la presión de sistema y a los contrastes interfaciales del equilibrio.

La temperatura interfacial debe ser más alta que la temperatura del sistema porque las moléculas sólidas tienen menos energía que en el líquido y el gas disuelto, tal que el calor es liberado como moléculas transformadas desde el líquido a sólido. El calor aumenta la temperatura interfacial a su valor del equilibrio, donde es limitado por las consideraciones de la segunda ley de termodinámica.

1.8.3 Cinética de disociación de hidratos

Los estudios de disociación de hidratos han sido realizados en sistemas líquidos en laboratorios. De los diferentes estudios de disociación sin sedimentos, sólo la estimulación térmica ha sido bien cuantificada y medida a escala de laboratorio.

Los modelos de disociación de hidratos vía despresurización están actualmente siendo investigados para aumentar los conocimientos en este ámbito. La utilización de inhibidores para la desestabilización tiene una carencia en investigaciones. La estimulación térmica es más apta para el modelamiento y estudios en laboratorio, pero para los problemas industriales que trae la formación de hidratos en gasoducto, se utiliza la despresurización.

En la estimulación térmica, la presión se mantiene constante y el calor es aplicado para disociar la masa de hidrato. Las velocidades de disociación térmica de hidratos fueron primero cuantificadas en el trabajo realizado por Kamath [66]. Sus mediciones fueron realizadas en estado estacionario utilizando como medio el agua caliente como estimulador térmico en hidratos de propano y metano.

Luego Selim y Sloan modelaron procesos de disociación de hidratos de metano dependiente del tiempo, como un fenómeno de transferencia de calor controlado, usando ecuaciones diferenciales. [67]. Los datos de Ullerich (1987) fueron predichos por el modelo, con una correlación del flujo calórico en la superficie del hidrato. Este modelo de disociación de hidratos fue tomado como una masa impermeable por la cual la interfase estaba en el equilibrio. Los modelos anteriores de estimulación térmica suponen que la disociación de hidratos fue instantánea, limitada solo por la velocidad de transferencia de calor.

En laboratorios Bishnoi's, el trabajo de Kim [68] consistió en el modelamiento de la constante cinética de la velocidad de disociación de hidratos de metano desde una mezcla líquida conteniendo un 3% de hidratos, usando como fuerza impulsora la diferencia de fugacidad entre la fugacidad en la interfase y la fugacidad del metano en la fase acuosa masiva.

Jamaluddin (1989) usando el modelo de Kim (1987) para obtener relaciones de transferencia de masa y calor, pudo demostrar que la disociación fue controlada por la transferencia de calor cuando la presión de disociación estuvo dentro del 70% de la presión de equilibrio, pero 28% de la presión de disociación; ambos efectos, de transferencia de masa y cinética intrínseca llegan a ser importantes [69].

1.8.4 Mediciones de disociaciones de hidratos

Los datos de disociación de hidratos en laboratorios sin medios porosos son muy espaciados en la literatura. La tabla 1.19 provee de una lista de datos disponibles.

Tabla 1.19: Listado de datos de cinética de disociación de hidratos.

Investigador	Componente	Método	N°. Datos	Rangos de temperatura K	Rangos de presión MPa
Kamath (1984)	Metano	Térmico	17	287-306	3,3-4,7
Kamath (1984)	Propano	Térmico	31	282-297	0,20-0,34
Vysniauskas (1982)	Metano	Residual	12	274	40-60
Ullerich (1987)	Metano	Térmico	60	274	0,20
Kim (1987)	Metano	Despresurización	41	274-283	0,17-7,0
Sira (1990)	Metano	Inhibidores	60	274-290	4-8,3
Lysne (1995)	Etano	Despresurización	6	278-279	0,4-0,6

1.8.5 Correlaciones de disociación de hidratos

Modelo de Kamath (1984)

El modelo en estado estacionario de la disociación de hidratos como un proceso de ebullición nucleado. La velocidad de disociación para ambos, metano y propano fue modelada como una función de ley de poder de las fuerzas impulsoras termales en un proceso de transferencia de masa controlado.

$$\frac{m}{\phi_H \cdot A} = 6.464 * 10^{-4} (\Delta T)^{2.05} \quad (1.36)$$

Donde:

m_h = velocidad de estado estacionario de disociación de hidratos, gmol/hr.

- ϕ_H = Fracción volumétrica de hidratos en el testigo
 A = Área superficial en la interfase del hidrato-fluido, cm^2
 ΔT = Diferencia de Temperatura entre el fluido del masivo y la interfase del hidrato.

Modelo Selim y Sloan (1985)

Selim y Sloan entregan una correlación en estado transiente para los perfiles de posición y temperatura en un movimiento del límite de los hidratos sujetos a un constante flujo de calor. Su modelo puede ser expresado como un modelo de pseudo-estado estacionario después que la disociación de hidratos ha comenzado, con un tiempo largo de solución en términos de grupos adimensionales.

$$X^* = \frac{St}{1 + St} \left(\tau - \frac{1}{St} \right) \quad (1.37)$$

$$\tau = \frac{5 \cdot q_s^2 \cdot t}{4 \cdot \rho \cdot \lambda \cdot k \cdot (T_s - T_1)} \quad (1.38)$$

$$X^* = \frac{5 \cdot q_s \cdot X}{4 \cdot k \cdot (T_s - T_1)} \quad (1.39)$$

$$St = \frac{\lambda}{C_p (T_s - T_1)} \quad (1.40)$$

Donde:

- X^* = posición de la interfase de descomposición,
 t = tiempo
 T_s = Temperatura del equilibrio a presión del sistema, K
 T_i = Temperatura inicial del sistema, K
 q_s = Flujo específico de calor en la superficie de descomposición, kW/m^2
 k = Conductividad térmica del hidrato, 0.00039 kW/(m K)

ρ_H	= densidad molar del hidrato, 7.04 kmol/cm ³
λ	= Calor de disociación, 3.31 x 10 ⁵ kJ/kmol (CR,)
St	= Numero de Stanton definido por ecuación 1.40.
Cp	= Capacidad calorífica a presión constante.

Modelo Jamaluddin (1989)

Jamaluddin usando la cinética propuesta por Kim (1987), elimina la necesidad supuesta de disociación de hidrato instantánea. Las ecuaciones obtenidas para los balances de masa y energía son las ecuaciones 1.41 y 1.42 respectivamente:

$$\frac{dX}{dt} = -\psi \cdot K_o \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T_s}} \cdot (f_s - f_\infty) \quad (1.41)$$

$$q_s = k \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right] + \rho_H \cdot \lambda \cdot \psi \cdot K_o \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T_s}} (f_s - f_\infty) \quad (1.42)$$

Donde:

x	= Posición espacial, m
ψ	= Rugosidad superficial (asumala1)
Ko	= constante (1.56396x10 ⁷ m/(MPa*s))
E	= Energía de activación (17,776 kJ/kmol (CH ₄))
f _s	= fugacidad en el equilibrio de metano en la interfase, MPa
f _∞	= fugacidad de metano en la fase gaseosa masiva, MPa

Jamaluddin, utiliza una técnica de solución de ecuaciones diferenciales parciales a través del método de diferencias finitas. El modelo podría llenar la correlación hecha con los datos de Ullerich para el caso controlado por la transferencia de calor.

El modelo de Kim para descomposición de hidratos de gas (1987)

Kim desarrollo un modelo para describir la cinética de la descomposición de hidratos de metano. Este modelo asume que, a una temperatura constante, el siguiente proceso de dos etapas podría describir la descomposición de hidratos.

1. Destrucción de la celda del clatrato anfitrión en la superficie de una particular.
2. Desadsorción de la molécula huésped desde la superficie.

Los pasos anteriores ocurren en la superficie del sólido, no dentro del masivo sólido. El modelo de Kim que describe la velocidad de descomposición de hidratos quedo como:

$$-\frac{dn_H}{dt} = k_d \cdot A_s \cdot (f_{eq} - f) \quad (1.43)$$

Para completar el modelo, es necesario expresar el área de la particular, como una función de los moles de hidrato. Haciendo las siguientes suposiciones:

- El hidrato no varia en composición y contenido n_H moles de huésped por unidad de volumen
- Todas las partículas en el reactor tienen el mismo volumen V_p como un resultado del régimen de agitación antes de la descomposición y tienen una velocidad uniforme de descomposición. Por lo tanto:

$$n_H = \rho_H \cdot n_p \cdot V_p \quad (1.44)$$

El número de partículas en el reactor no cambia con el tiempo.

- Las partículas podrían ser consideradas no esféricas, si un diámetro equivalente es definido, tal que el área superficial puede ser encontrada de acuerdo a:

$$A_p = \frac{\pi}{\psi} \left[\frac{6 \cdot V_p}{\pi} \right]^{\frac{2}{3}} = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}}{\psi} \left[\frac{6 n_H}{\rho_H \cdot n_p} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.45)$$

Esta área superficial está dada como:

$$A_s = n_p \cdot A_p = \frac{(\pi \cdot n_p)^{\frac{1}{3}}}{\psi} \left[\frac{6 \cdot n_H}{\rho_H} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.46)$$

- En todos los experimentos, las partículas tienen el mismo diámetro inmediatamente antes de la descomposición.

Al asumir que el número de partículas en el tiempo cero puede ser encontrada por:

$$n_p = \frac{n_0}{\rho_H \cdot \left(\frac{\pi \cdot D_0^3}{6} \right)} \quad (1.47)$$

Reordenando las ecuaciones dadas, tenemos:

$$-\frac{dn_H}{dt} = k \cdot n_0^{\frac{1}{3}} \cdot n_H^{\frac{2}{3}} \quad (1.48)$$

$$k = k_d \cdot \left[\frac{6}{\psi \cdot \rho_H \cdot D_0} \right] \cdot (f_{eq} - f) \quad (1.49)$$

Usando este modelo, Kim determinó las constantes de velocidades para descomposición de metano a diferentes temperaturas. Estos valores son dados en la siguiente tabla 1.20.

Tabla 1.20: Constantes de velocidad para CH₄ [68]

Temperatura (K)	k' (MPa s) ⁻¹
274,2	0,00756
276,7	0,00943
279,0	0,01530
281,1	0,01753
283,1	0,02299

Kim expresó la dependencia de las constantes a la temperatura utilizando la relación de Arrhenius.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{R \cdot T}} (f_e - f)$$

De la regresión de datos experimentales los parámetros encontrados fueron:

$$\ln \cdot k_0 = 29.4 \pm 1.9s^{-1} \quad (1.50)$$

$$\frac{\Delta E}{R} = 9400 \pm 545K^{-1} \quad (1.51)$$

También, el diámetro de las partículas fue estimado desde el balance de fuerzas en el régimen de flujo alimentado, dando un diámetro de partícula de aproximadamente 16 μm. Usando los datos geométricos y la dependencia de los datos de temperatura, la velocidad de desaparición de metano puede ser escrita a través de la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{dn_H}{dt} = \left[\frac{7.44E + 11}{\psi \cdot \rho_H \cdot D_0} \right] \cdot e^{\frac{-9400}{T}} \cdot (f_{eq} - f) n_0^{\frac{1}{3}} \cdot n_H^{\frac{2}{3}} \quad (1.52)$$

El modelo de límite móvil de Jamaluddin (1989)

Jamaluddin et al. (1989) modeló la descomposición de una testigo sintético de hidrato de gas metano por cinética intrínseca acoplada con transferencia de calor. En este modelo, el hidrato se considera ser un cuerpo semi-infinito unidimensional plano. El bloque se asume que esta a una presión constante y en una temperatura inicial uniforme. En el tiempo, se aplica en $t = 0$, un flujo constante del calor, que es incidente en la superficie del hidrato. El medio entre la superficie del hidrato y la fuente de calor es el gas formador de hidratos. Se asume que no hay gradiente de la temperatura en el medio y que su temperatura es igual que de la interfase.

La adición del flujo constante del calor aumenta la temperatura superficial desde T_{int} a T_e en el tiempo t_{in} sin la descomposición del hidrato. T_e es la temperatura del equilibrio a la presión de sistema. Si la velocidad cinética fuera instantánea, la descomposición ocurriría en una temperatura infinitesimalmente más arriba que la temperatura del equilibrio y la velocidad total serían limitadas por la velocidad de suministro de calor al sistema.

Sin embargo, debido a la resistencia adicional de la cinética, la temperatura debe elevarse para que la descomposición pueda ocurrir. Para este modelo, la fuerza impulsora se toma igual que la fuerza impulsora definida por el modelo de Kim. También, la expresión para la velocidad de descomposición del hidrato es igual a la del modelo de Kim.

Del balance de masa alrededor de la superficie del hidrato, la velocidad molar de la descomposición del hidrato se puede relacionar con el grueso de la losa como

$$\frac{dn_H}{dt} = A_{geo} \cdot \rho_H \cdot \frac{dS}{dt} \quad (1.53)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\psi \cdot K_0 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot (f_s - f_\infty) \quad (1.54)$$

Inicialmente, el cuerpo del hidrato está a una temperatura inicial uniforme y a una presión de sistema constante. En el tiempo $t = 0$, como el flujo constante de calor se aplica a la superficie límite en $x = S(t) = 1$, este flujo del calor eleva la temperatura superficial a la temperatura de equilibrio, que representa el inicio de la descomposición.

Posteriormente, la temperatura de la superficie cambia de T_e a los T_s mientras que la losa de hidrato se está descomponiendo. Se asume que si el agua se forma durante la descomposición, ésta es alejada de la superficie de descomposición por el gas liberado o si se forma hielo, este es vaporizado. Por lo tanto, la ecuación diferencial que gobierna la velocidad de transferencia de calor se da como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.55)$$

Con condiciones iniciales siguientes:

$$T(x,0) = T_{\text{int}}$$

$$\frac{\partial T(x,0)}{\partial t} = 0$$

Y

$$q_s = k \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ax=S(t), 0 < t < t_{\text{int}}} \quad (1.56)$$

Y

$$q_s = k \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho_H \cdot M_H \cdot \lambda \cdot \frac{dS}{dt} \quad (1.57)$$

$$\text{a } x = S(t), t > t_{\text{int}}$$

Reordenando, tenemos

$$q_s = k \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_H \cdot M_H \cdot \lambda \cdot \psi \cdot K_0 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot (f_s - f_{eq}) \quad (1.58)$$

Jamaluddin (1989) usando las ecuaciones antes mencionadas, en forma discreta, investigó los efectos de la energía de activación, rugosidad superficial, y presión de sistema sobre la velocidad intrínseca constante. Sus simulaciones demuestran que el índice de la descomposición de hidrato de gas es sensible a las incertidumbres en la magnitud de la energía de activación.

También fue encontrado que cambiando la presión del sistema, es posible moverse desde un régimen controlado de traspaso térmico a un régimen donde ambas, cinética y transferencia de calor intrínsecos, tienen un efecto significativo en el índice global de descomposición.

1.9 EQUILIBRIO DE FASES PARA HIDRATOS DE GAS NATURAL

El más importante conjunto de propiedades es el equilibrio de fases de los hidratos de gas natural, las cuales diferencian al hielo. En contraste con fenómenos cinéticos, el equilibrio de la fase del hidrato está bien definido y determina un límite al problema cinético. Esta sección trata sobre el equilibrio de las fases del hidrato con los métodos aproximados que proporcionan una comprensión de los fenómenos implicados.

1.9.1 Diagramas de fases de hidratos para sistema Hidrocarburo y agua

El comportamiento de las fases de mezclas de Hidrocarburos-agua difiere significativamente de las mezclas normales de hidrocarburos. Las diferencias se presentan a partir de dos efectos, que tienen su base en los enlaces de hidrógeno. Primero, la fase del hidrato es una parte significativa de todos los diagramas de fase de hidrocarburo-agua para los hidrocarburos con un tamaño molecular más bajo de 9 Å. En segundo lugar, las moléculas de agua y de hidrocarburo son tan diferentes que, en el estado condensado, dos fases líquidas distintas se forman, cada uno con una solubilidad muy baja en la otra.

Rigurosas discusiones en la literatura sobre los diagramas de fase fueron realizadas por Harmens y Sloan (1990), el cual representa una extensión y en algunos casos correcciones a los tempranamente publicados datos de Kobayashi (1951), Kobayashi y Katz (1959) y Bourrie y Sloan (1986). [1] [2] [3] [4].

Diagramas de Presión-Temperatura de sistemas $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Considere el diagrama de presión-temperatura (P-T) de la figura 1.27, muestra esquemáticamente para el sistema metano + agua en las condiciones sobre y debajo de la región de hidrato. Puesto que el metano es el componente principal del gas natural, este diagrama y el diagrama asociado T-x, proporcionan el entendimiento del

comportamiento de las fases en la región del hidrato para los sistemas de gas sin una fase líquida de hidrocarburo.

La estructura de todos los diagramas de fase se basa sobre los datos experimentales para los puntos cuádruples y los límites de fase y sobre la regla de fase de Gibbs. Los diagramas utilizan los símbolos I, Lw, H, y V para representar hielo, agua líquida, hidrato, y vapor, enumerados por disminución del contenido de agua.

Por la regla de fase de Gibbs un sistema de dos componente como metano + agua es representado en un diagrama de presión-temperatura como un área (por dos fases de I), una línea (tres fases), o punto (cuatro fases). Para obtener líneas casi rectas, en todas las figuras se utilizan diagramas semi-logarítmicos ($\ln(P)$ vs $1/T_{abs}$).

Considere el punto cuádruple (Q_1) en la **figura 1.27** donde cuatro fases coexisten (I-Lw-H-V). La temperatura en el punto cuádruple es cercana a los 273K para todos los formadores de hidratos, aunque la presión cuádruple varía ampliamente. El punto cuádruple (Q_1) es el punto de intersección para cuatro líneas trifásicas: Lw-H-V, I-H-V, I-Lw-H y I-Lw-V.

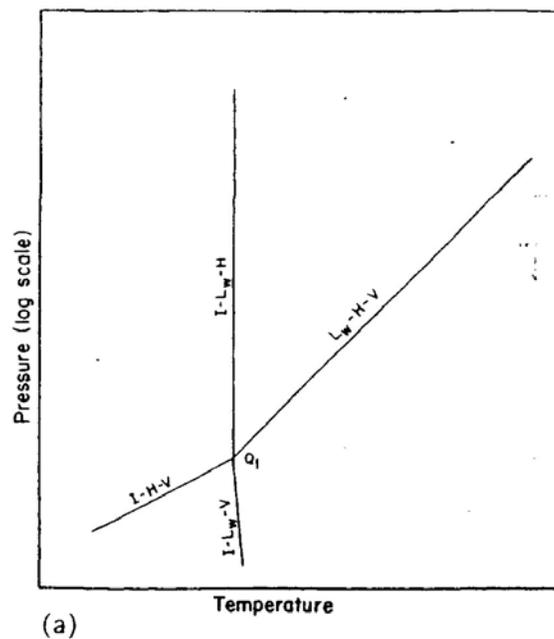


Figura 1.27: Diagrama de presión-temperatura de sistemas metano-agua o nitrógeno-agua en la región de hidratos [59].

Las presiones y las temperaturas en la **figura 1.27** son de interés en un sistema de gas natural por las razones siguientes:

Las presiones y las temperaturas de las líneas Lw-H-V y de I-H-V marca los límites para la formación hidratos. A la derecha de ambas líneas, no se puede formar hidrato y el sistema contendrá solamente las fases fluidas, mientras que la formación del hidrato ocurrirá a la izquierda de Lw-H-V y de I-H-V.

La línea de Lw-H-V no tiene ningún límite superior de presión o de temperatura porque el punto crítico vapor-líquido de metano (o nitrógeno) está lejos debajo del punto cuádruple Q1 (en 191 K y 126 K respectivamente). Tales temperaturas críticas bajas previenen la intersección de la línea de presión del vapor con la línea de Lw-H-V sobre 273 K para producir un punto cuádruple superior. No se ha encontrado, semejantemente, límite superior de presión a la línea de I-Lw-H. Observe que estas fases son todas incompresibles, de modo que un cambio grande de presión resulta solamente en un cambio pequeño de temperatura.

Las áreas entre las líneas trifásicas representa la región bifásica llevada a cabo en común con las líneas trifásicas de limitación. Por ejemplo, el área entre Lw-H-V e I-H-V es la región H-V en la cual los hidratos están en equilibrio solamente con el vapor (agua saturada).

La ecuación 1.59 junto con la tabla 1.21 permite la predicción de las regiones más comunes del interés de los componentes simples del gas natural a condiciones de presión y temperatura para Lw-H-V e I-H-V. Al usar la ecuación, se debe notar cuidadosamente los límites de la temperatura. Sería un error ampliar la predicción de la región de Lw-H-V más allá de la temperatura del ambos puntos cuádruples Q1 o de Q2 (dados en la tabla 1.21), donde esas tres fases no pueden existir.

Tabla 1.21: Formación hidratos para condiciones trifásicas de un componente gaseoso [59].

Componente	Tipo línea	Rango de temperatura	<i>a</i>	<i>b</i>
Metano	Lw - H -V	0 a 25	38,980	-8533,80
Metano	I - H -V	-25 a 0	14,717	-1886,79
Etano	Lw - H -V	0 a 14	44,273	-10424,25
Etano	I - H -V	-25 a 0	17,511	-3104,54
Propano	Lw - H -V	0 a 5	67,130	-16921,8
Propano	I - H -V	-25 a 0	17,156	-3269,65
Isobutano	Lw - H -V	0 a 15	61,740	-15571,43
Isobutano	I - H -V	-25 a 0	18,950	-3887,32
Dióxido Carbono	Lw - H -V	0 a 11	44,580	-10246,28
Dióxido Carbono	I - H -V	-25 a 0	18,594	-3161,41
Nitrógeno	Lw - H -V	0 a 25	37,808	-7688,63
Nitrógeno	I - H -V	-25 a 0	15,129	-1504,28
Acido sulfhídrico	Lw - H -V	0 a 25	34,828	-8266,10
Acido sulfhídrico	I - H -V	-25 a 0	16,560	-3270,41

Estos datos de predicción usan la ecuación:

$$P[kPa] = \text{Exp}\left(a + \frac{b}{T[K]}\right) \quad (1.59)$$

Sistemas con puntos cuádruples superiores

La figura 1.28 muestra diagramas de presión-temperatura para sistemas tales como etano + agua, propano + agua, isobutano + agua, o agua con dos no-combustibles comunes, como dióxido de carbono o el sulfuro de hidrógeno. Estos sistemas tienen una línea trifásica (de L_W -V- L_{HC}) a la derecha del alto en el diagrama. Esta línea es muy similar a la línea de presión de vapor (V- L_{HC}) de hidrocarburo puro, porque la presencia de la casi pura fase de agua, agrega una presión de vapor muy baja al sistema. La intersección de la línea de L_W -V- L_{HC} con la línea de L_W -H-V, forma un segundo punto cuádruple (Q2), con las fases L_W -H-V- L_{HC} .

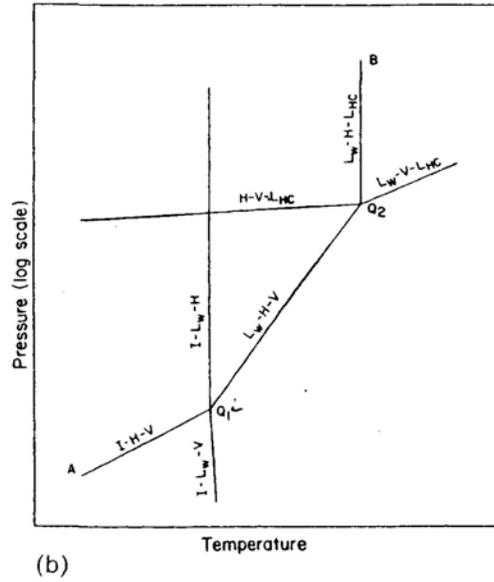


Figura 1.28: Diagramas Presión-temperatura para sistema hidrocarburo+agua [59].

Los puntos cuádruples superiores medidos para los componentes simples del gas natural se muestran en la tabla 1.22. El punto Q2 es el origen para dos líneas trifásicas adicionales: una línea vertical de L_W-H-L_{HC} que es una línea muy incompresible y $H-V-L_{HC}$.

Tabla 1.22: Componentes del Gas Natural y sus puntos cuádruples [59].

Componente	Q ₁		Q ₂	
	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
Metano	272,90	2,563	-	-
Etano	273,10	0,530	287,80	3,390
Propano	273,10	0,172	278,80	0,556
iso-Butano	273,10	0,113	275,00	0,167
Dióxido Carbono	273,10	1,256	283,00	4,499
Nitrógeno	271,90	14,338	-	-
Acido sulfhídrico	272,80	0,093	302,70	2,239

En los sistemas con un punto cuádruple superior (Q2), la región de hidrato está limitada por las líneas: I-H-V a las condiciones P-T bajo del punto Q1, línea L_W-H-V entre Q1 y Q2 y la línea L_W-H-L_{HC} a las condiciones de P-T sobre Q2.

Los hidratos se formarán a las temperaturas y presiones a la izquierda de la región encerrada por las tres líneas, mientras que a la derecha, ninguna formación de hidratos es posible. El punto cuádruple superior Q_2 se aproxima a menudo como la máxima temperatura de formación de hidrato, porque la línea L_W-H-L_{HC} es esencialmente vertical.

En la figura 1.28, el área limitada por tres líneas trifásicas (L_W-H-V , L_W-H-L_{HC} , e $I-L_W-H$) son las regiones bifásicas L_W-H , en la cual los hidratos están en equilibrio solamente con agua líquida y $H-L_{HC}$ que los hidratos no están con una fase de de agua líquida.

Diagramas de Presión-Temperatura para sistemas Multi-Componente del gas natural

Los gases naturales sin un hidrocarburo líquido (o cuando los hidrocarburos líquidos existen debajo de 273 K) la porción más baja del diagrama de fase de presión-temperatura son muy similares al mostrado en el figura 1.27. Algunos cambios serían:

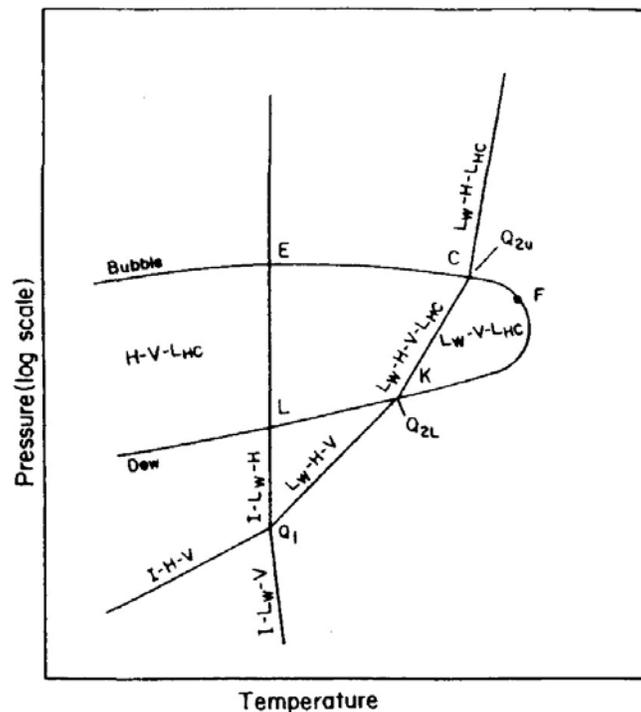
Primero, la línea de L_W-H-V estaría para una mezcla de composición fija de hidrocarburos más bien que para el metano puro (métodos de las predicciones para las mezclas); y, segundo, el punto cuádruple Q_1 estaría en la intersección de la línea de L_W-H-V y 273 K, a una presión más baja que para el metano. Las otras líneas trifásicas (para $I-L_W-H$ e $I-H-V$) casi tendrían la misma pendiente en Q_1 , pero el punto Q_1 estaría más abajo que para el metano.

Sin embargo, para el caso en el cual los gases naturales contienen componentes más pesados, la porción superior del diagrama es más representativa como la mostrada en la figura 1.28. Una línea recta etiquetada L_W-H-V representa la región de la formación del hidrato equivalente a la región entre el punto cuádruple Q_2 ($I-L_W-H-V$) y el punto cuádruple superior Q_2 ($L_W-H-V-L_{HC}$) para la figura 1.28. Un cambio significativo es que el punto cuádruple Q_2 se convierte en una línea, según lo indicado en el párrafo siguiente:

Cuando una mezcla líquida del hidrocarburo está presente, la línea de L_W-V-L_{HC} en la figura 1.28 se ensancha para convertirse en un área, tal como esta etiquetado por los puntos CFK en

el figura 1.29. El área envuelve una mezcla trifásica en la cual existen gases, hidrocarburos líquidos y agua líquida. Por otra parte la línea CK crea el límite donde el agua líquida pasa a formar hidratos para entrar en la otra zona multi-componente de este diagrama en donde esta presente H-V-L_{HC}.

La línea KC podría no ser recta en la región de cuatro fases, pero se dibuja de esa manera para la ilustración. La localización del punto más bajo K (Q_{2L}), es determinado por el punto de la intersección de la línea de fase ECFKL con la línea de L_w-H-V, resuelto por métodos de predicción del equilibrio. Para determinar el punto superior C, primero se realiza un cálculo de equilibrio líquido-vapor, asumiendo que la fase líquida (sobre el punto C) es de igual composición del vapor en el punto K. El resultando es vapor en equilibrio, que se utiliza en el calculo agua-vapor-líquido-hidrato para determinar la intersección superior con la fase que envuelve ECFKL.



(c)

Figura 1.29: Diagrama de Presión-Temperatura multi-componentes de sistemas gas natural+agua [59].

Diagramas Presión-Temperatura para los sistemas con los inhibidores

La presencia de inhibidores causa un cambio en el diagrama de presión-temperatura, como lo ilustra la figura 1.30. Para la simplicidad el diagrama solamente muestra la región límite de hidrato (a la izquierda de la línea AQ_1Q_2B). Para un sistema componente puro con puntos cuádruples superiores e inferiores, la línea AQ_1Q_2B de los puntos (Q_1 y Q_2) en la figura 1.30 es equivalente a la línea AQ_1Q_2B en el figura 1.28 con tres pendientes las cuáles cambian los puntos cuádruples.

Con el inhibidor sin embargo, la temperatura de transición de agua a hielo (Q_1) disminuye, de modo que la línea inhibida L_W-H-V intersecta la $I-H-V$ en un punto más bajo (etiquetado Q_1' para 10 % peso de metanol y Q_2'' para 20 % peso de metanol). Las tres líneas inhibidas paralelas representan los equilibrios de L_W-H-V o de L_W-H-L_{HC} en las concentraciones del metanol (marcadas 0%, 10% y 20% MeOH) en fase libre de agua. Cada línea en la figura 1.30 limita las condiciones de formación de hidrato enumeradas con una concentración de metanol en la fase libre de agua. A la izquierda de cada línea se formara hidrato con una fase acuosa a una composición dada de metanol, a la derecha de la línea no se formará hidratos.

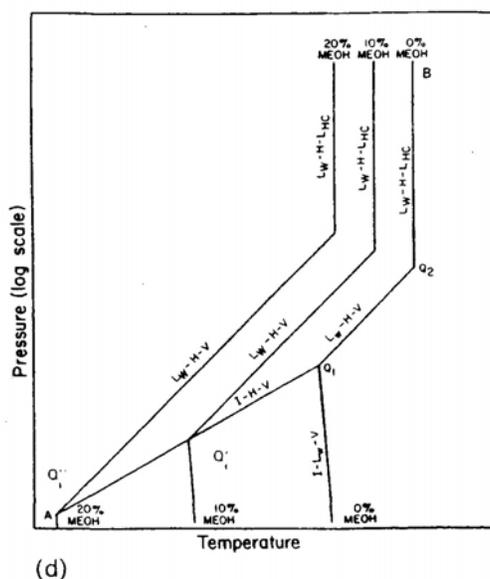


Figura 1.30: Diagramas de presión y temperatura en sistemas Hidrocarburos + agua con puntos cuádruples superiores con influencia de inhibidores (metanol) [59].

En la Figura 1.30 se ha omitido las líneas análogas a tres líneas trifásicas para mayor claridad. Tales líneas son menos importantes para la formación de hidrato, pero unen el diagrama en los puntos cuádruples apropiados, cambiados de puesto. Para los sistemas sin un punto cuádruple superior (como en la Figura 1.27) o los sistemas con una región líquida de hidrocarburos (como en la Figura 1.29), la región límite de hidrato es similarmente cambiada de puesto a la izquierda (y aproximadamente paralelas) de las líneas de fase desinhibidas.

Otros inhibidores tales como mono-etilen glicol y sales mueven de puesto las líneas del hidrato semejantemente, pero a diverso grado. Sin embargo el metanol es el inhibidor más económico sobre una base de peso. Las predicciones cuantitativas de los efectos del inhibidor se proporcionan en este trabajo.

Diagramas de Temperatura-Composición para Metano + Agua

Los diagramas isobáricos de temperatura-composición (T-x) fueron obtenidos [5] de Kobayashi y de Katz (1955) para $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ en una presión alrededor de la barra 48 bar (cerca de 700 psia), apenas por sobre la presión crítica para el metano, y un poco más bajas que las presiones normales de tubería de gas.

La figura 1.31 no es un dibujo a escala, pero éste muestra esquemáticamente un diagrama T-x, debido a la inmiscibilidad mútua de los hidrocarburos líquidos y con el agua. Hay dos regiones monofásicas en el diagrama, en lo más alto esta la región gaseosa (V), y a la izquierda superior está la región monofásico líquida de agua (L_w), que tiene menos de 0,1% molar de metano disueltos. La línea vertical de hidrato se muestra a la izquierda del centro, a una composición fija de $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Cada área en la figura 1.31 está marcada con los equilibrios bifásicos apropiados, las líneas llenas representan los equilibrios trifásicos, implicando todo la fase de hidrato

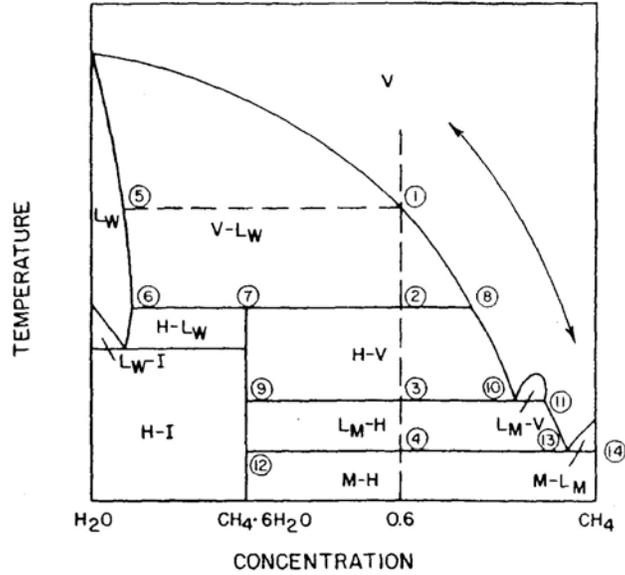


Figura 1.31: Diagramas de Temperatura-Composición para metano y agua [59].

Para ilustrar las transiciones de fase en un diagrama de T-x, considerar el enfriamiento de una mezcla de 60% molar de CH_4 y 40% molar de H_2O desde una alta temperatura a una presión constante en la región del vapor, mostrado como una línea vertical discontinua. El vapor existe como fase única hasta el punto de condensación del agua (punto 1), donde está el punto 5 la composición del agua líquida del equilibrio. El enfriamiento adicional de la mezcla gaseosa líquida causa el aumento de la cantidad de fase de agua: observe que dos variables (P y T) son requeridas para especificar cada composición de los líquidos en las fronteras bifásicas.

Si el sistema continúa enfriándose hasta la temperatura del punto 2, se llega al límite de cambio de fase, donde se puede formar hidratos desde: mezcla vapor-agua líquida (línea formada por los puntos 6 y 8), desde el vapor (punto 8) y desde el líquido (punto 6). En el punto 2, tres fases coexisten en la misma línea trifásica estas son Lw, H y V. En la **Figura 1.31** las temperaturas sobre esta línea, no pueden formar hidratos a la presión específica del diagrama.

Después del retiro de calor a una temperatura constante, se dará a lugar la conversión completa de la fase libre de agua a hidrato. El sistema ingresa a la región bifásica de

hidrato-gases (H-V) apenas debajo de la línea horizontal en el punto 2. Especificando la composición de agua en la fase gaseosa en la región bifásica (H-V), se puede determinar que tan seco debe estar el gas para prevenir la posibilidad de formación de hidrato. La posición de la línea de composición del vapor determina, si se debe elegir una columna de secado por glicol o una torre con desecante para deshidratar el gas.

Aún a temperaturas más bajas de la mezcla equimolar original, algo del vapor condensa a metano líquido en el límite trifásico (H-V-L_{HC}) (punto 3). Otra vez la temperatura trifásica y las composiciones de la fase (puntos 9, 10, y 11) son especificadas por la variable de presión. Debajo de esta línea trifásica la fase del vapor se condensa totalmente a un líquido dando por resultado una región bifásica (H-L_{HC}) entre los puntos 3 y 4.

El punto 4 está a la temperatura de la línea trifásica más baja (H-L_{HC}-M), que ocurre apenas debajo del punto de la solidificación del metano puro debajo de esta línea (a lo largo de los puntos 12, 4, 13, y 14) en que desaparece la fase líquida del metano y el hidrato existe solamente con el metano sólido.

La comprensión del **figura 1.31** tiene un valor importante, porque un diagrama de fase similar podría ser dibujado para un gas natural de composición fija. Las mismas transiciones de límites ocurrirían cualitativamente, con la estimación artificial que todas las fases de hidrocarburo son de la misma composición.

1.9.2 Cálculos de Equilibrio Trifásico (L_w-H-V)

Las condiciones del equilibrio trifásico (L_w-H-V) son las más útiles. Particularmente, los métodos para calcular la temperatura y la presión, en las cuales los hidratos forman con una composición dada de gas y agua libre, tienen usos académicos e industriales.

Hay comparativamente pocos datos sobre la composición de la fase del hidrato, debido a la dificultad de medición. Las dificultades de la fase de hidrato se presentan, porque el agua se ocluye a menudo en la masa del hidrato, la separación del hidrato y el agua es difícil, y

la fase de hidrato de mezclas es a menudo no homogénea en experimentos. Por lo tanto el cociente de hidrocarburo-agua es a menudo inexacto. Sólo recientemente se tienen técnicas experimentales (NMR y espectroscopia Raman) que llegan a ser bastante exactas para determinar el grado de relleno de las cavidades del hidrato con diversos tipos de moléculas.

En esta sección se discuten las técnicas de método de gravedad del gas y método valor de K. Mientras que ambas técnicas permiten al usuario determinar la presión y la temperatura de la formación del hidrato de un gas, sólo la segunda técnica permite el cálculo de la composición del hidrato. Por otra parte, revisaremos los cálculos vía el método de termodinámica estadística, que proporcionan el acceso a la composición del hidrato y a la fracción de cada cavidad llenada por los varios tipos de la molécula.

Dado que las dos primeras técnicas de predicción fueron determinadas hace medio siglo, se aplican solamente a los hidratos del sI y del sII, sin la consideración de componentes más pesados que formen sH. Para los equilibrios de la estructura H, solamente el método termodinámico estadístico está disponible para la predicción de presión, temperatura y composición del hidrato.

Las dos técnicas de cálculo se pueden entender como aproximaciones sucesivas para el equilibrio de fase de hidrato, aumentando en exactitud y en sofisticación. El primer método, basado sobre el parámetro de gravedad del gas, es una técnica gráfica simple que proporciona una estimación de primero orden de exactitud de la formación de hidrato. La segunda técnica de predicción con el método del valor de K, es más exacta y levemente más compleja que el método de gravedad. Existe una tercera técnica, que se basa sobre la aproximación termodinámica estadística de diversos autores, como Van der Waals y Platteuw [6], el Team Yoon [7] de PSRK, y proporciona la mejor aproximación a los equilibrios de la fase del hidrato.

Método de Gravedad de Gas

El método simple para la determinación de la temperatura y presión de una mezcla de gas en una condición trifásica (L_w-H-V) está disponible a través de las cartas de gravedad de Katz [8].

Este método consiste en el cálculo a través de la gravedad del gas y una variable intensiva (presión o temperatura), la temperatura o presión de formación de los hidratos de gas. Para este cálculo se utilizan las cartas de Katz (1945) o de Sloan (1945) que están disponibles en el anexo .

En el primer paso se calcula la masa molecular o peso molecular del gas con la composición obtenida del análisis químico del producto, y usando la ecuación 1.60, se calcula la gravedad de gas.

$$GG = \frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot PM_i}{PM_{Aire}} \quad (1.60)$$

Donde:

GG: Gravedad del gas

y_i : fracción molar del compuesto i .

PM_i : Peso molecular del compuesto i .

PM_{aire} : Peso molecular del aire.

Luego se busca la intersección en las cartas de la **figura A1.45** a la **A1.48** que se encuentran en el anexo, con la GG y la temperatura o la presión, depende de la variable de control. Si tenemos la temperatura, podemos obtener la presión de formación del hidrato. Si tenemos la presión, podemos obtener la temperatura de formación del hidrato.

Los propósitos de la utilización de estas cartas fueron para la determinación de los límites de formación de hidratos para las expansiones adiabáticas de un gas. El método de la gravedad

del gas para predecir la formación del hidrato fue generado de una cantidad limitada de datos, también como con los cálculos realizados vía método del valor de K. Por lo tanto el método de gravedad sirve para hacer aproximaciones iniciales con una exactitud determinada inferior a la de los otros métodos.

Método del coeficiente de distribución (Valor de K_{vi})

El método del coeficiente de distribución, a menudo llamado “valor de K”, fue desarrollado por Wilcox, Carson, y Katz [55] [56]. Las mejores cartas de metano, etano, y propano son indicadas en la **Tabla A2.25** del **Anexo**.

Carson y Katz (1942) observaron que su composición experimental de hidrato cambiaba a diferentes temperaturas y presiones en una actitud o comportamiento indicativo de una solución sólida, más bien que las cantidades macroscópicas segregadas de hidrocarburo dentro del hidrato. El concepto de una solución sólida permitió la noción de la fracción molar de un componente huésped en la mezcla de la fase sólida, sobre una base sin agua. Carson y Katz (1942) definieron un coeficiente de distribución vapor-sólido (K_{vsi}) para cada componente como:

$$K_{vsi} \equiv \frac{y_i}{x_{si}} \quad (1.61)$$

Donde: y_i = Fracción molar de un componente i en el gas libre de agua

x_{si} = Fracción molar de un componente i en el sólido libre de agua

Los valores K_{vsi} para los componentes del gas natural se presentan en función de temperatura y de la presión, como muestra la figuras 1.32 para el metano. Existen otras cartas, para diferentes componentes que se muestran en el anexo A1. Viendo estas cartas uno puede cuantitativamente determinar en qué fase se concentrará un componente. Por ejemplo, los componentes como metano y nitrógeno tienen K_{vsi} siempre mayor que uno, así es que se concentran en el vapor más que en el hidrato. Los componentes como el propano o el isobutano, con valores K_{vsi} normalmente menores que la unidad, se

concentran en la fase del hidrato. La ecuación 1.61 fue utilizada para llenar todos los valores de K_{vs} de las **figuras A1.50** a la **A1.55**.

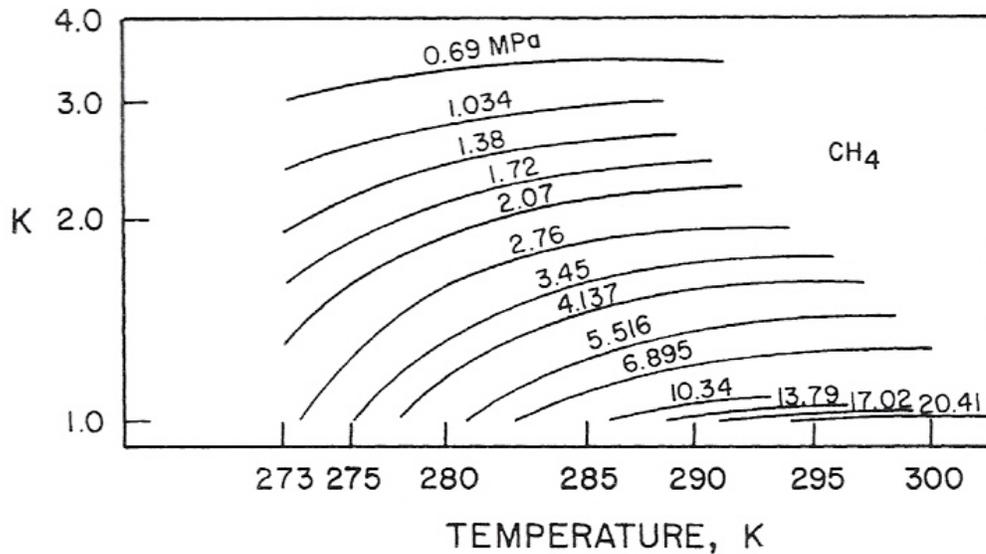


Figura 1.32: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el metano (Carson and Katz, 1942).

$$\ln \cdot K_{vs} = A + B \cdot T + C \cdot \Pi + D \cdot T^{-1} + E \cdot \Pi^{-1} + F \cdot \Pi \cdot T + G \cdot T^2 + H \cdot \Pi^2 + I \cdot \Pi \cdot T^{-1} + J \cdot \ln(\Pi \cdot T^{-1}) + K(\Pi^{-2}) + L \cdot T \cdot \Pi^{-1} + M \cdot T^2 \cdot \Pi^{-1} + N \cdot \Pi \cdot T^{-2} + O \cdot T \cdot \Pi^{-3} + P \cdot T^3 + Q \cdot \Pi^3 \cdot T^{-2} + R \cdot T^4 \quad (1.62)$$

Donde: Π = presión, psia,

T = temperatura, °F

En el anexo esta la **tabla A2.26** que presenta los parámetros de la ecuación 1.62, con una indicación del coeficiente de correlación. Las cartas o ecuaciones del valr de K_{vs} se utilizan para determinar la temperatura o la presión de la formación trifásica del hidrato (Lw-H-V). La condición para la formación inicial de hidrato desde gas libre y agua se

calcula de una ecuación análoga al punto de condensación del equilibrio líquido-vapor, en la condición siguiente:

$$\sum \frac{y_i}{K_{vSi}} = 1 \quad (1.63)$$

A la presión trifásica para una temperatura y composición de la fase de gas dada, la suma de las fracciones molares de cada componente en la fase del vapor, dividida por el valor de K_{vSi} , de ese componente, debe ser igual a la unidad.

Para tener hidratos presentes con una mezcla de gas, es siempre necesario tener por lo menos un valor de K_{vSi} mayor a la unidad y por lo menos un valor de K_{vSi} menor que la unidad. La presión se cambia de una manera iterativa, y se determina un nuevo valor de K_{vSi} , hasta que la suma antedicha es igual a uno en el punto de formación de hidrato (o la disociación). Una técnica similar se sigue para determinar la temperatura trifásica en una presión dada.

La exactitud del método del K_{vSi} -valor es impresionante, considerando el hecho de que el método precedió del conocimiento de la estructura cristalina. Los diagramas originales de Carson y Katz para el metano, etano y propano siguen siendo funcionales.

Las cartas de K_{vSi} para los componentes con excepción del metano fueron derivadas de datos experimentales binarios, con los valores de K_{vSi} para el segundo componente basado en éste para el metano. Es decir, en una formación experimental de hidratos, la temperatura, presión, y composición binaria del gas, fueron fijadas y el valor de K_{vSi} de metano, fue encontrado en la carta original de metano.

Entonces el valor de K_{vSi} del segundo componente fue calculado para satisfacer la ecuación 1.63. Con este método del cálculo uno podría esperar que las cartas de K_{vSi} para otros componentes sean menos exactas que para el metano, porque cualquier inexactitud en la carta de metano se incorpora en las cartas que sucedieran.

Hammerschmidt (1939) indicó que, mientras que el método era aceptable para los gases de la composición “normal” de gas natural, una desviación inaceptable fue obtenida para los gases ricos en etano, propano, y butanos. También se requiere más trabajo para revisar las cartas del valor de K_{vsi} para dos componentes conocidos, dióxido de carbono y nitrógeno.

Robinson y Mehla (1971) determinaron que el método K_{vsi} para el dióxido de carbono obtiene resultados insatisfactorios para los datos trifásicos de hidrato para las mezclas binarias del dióxido de carbono y propano. El libro de datos de la API (Instituto Americano del Petróleo) muestra que los valores de K_{vsi} para el nitrógeno son solamente una función de la presión, sin considerar la temperatura [9]. Daubert (1987) indicó que los datos eran escasos para la dependencia de la temperatura sobre una amplia gama de condiciones [10].

Esto debería ser termodinámicamente imposible para que un sistema de cartas de K_{vsi} sirva para ambas estructuras de hidrato (sI y sII). Es decir, el K_{vsi} , a una temperatura dada para metano en una mezcla de $CH_4 + C_2H_6$ (sI) no puede ser igual que para metano en una mezcla de $CH_4 + C_3H_8$ (sII), porque las diferencias en las estructuras cristalinas son dramáticas.

Diversas estructuras cristalinas dan a lugar diversos valores x_i que sean el denominador de K , ($\equiv y_i/x_i$). Sin embargo, las cartas de Katz de los valores de K_{vsi} , no permiten esta posibilidad, porque fueron generadas antes de que las dos estructuras cristalinas fueran conocidas. La inexactitud puede ser disminuida, porque la mayoría de los gases naturales contienen pequeñas cantidades de componentes, como el propano y el isobutano, que causan el predominio de la estructura sII.

Un sistema de cartas más adecuado debería especificar cada estructura cristalina, como fue hecho por Mann et al. (1989). Este trabajo también incluyó un sistema separado de cartas K_{vsi} , para cada una de las dos estructuras de hidrato (sI y sII) [11]. Las cartas de Mann fueron correlacionadas para el uso en una calculadora o una computadora.

Otra estimación de la exactitud se puede obtener de las **figuras A1.56 y A1.57**, que corresponde a las cartas de Katz, que comparan el valor de K_{vsi} obtenido por el método

termodinámico estadístico más exacto, para tres gases naturales [12]. En las figuras, los valores de K_{vsi} se presentan como funciones de la temperatura, con las composiciones del gas como parámetros. Mientras que ambos métodos predicen las condiciones trifásicas de la presión y de temperatura aceptable, es importante observar que hay diferencias substanciales en los valores de K_{vsi} por cada método

Particularmente, los valores de K_{vsi} de metano de Carson y Katz (1942) son más exactos que para otros componentes, ya que son cartas antiguas que se basan en el componente principal del gas natural. Las diferencias en los valores K_{vs} ; son mostrados en **figuras A1.56** y **A1.57** sugieren que las cartas sean utilizadas con precaución, particularmente para los gases con cantidades significativas de componentes pesados o incombustibles.

Una segunda limitación de las cartas de K_{vsi} es el rango limitado de temperaturas sobre el punto del hielo. En la tabla 1.23 esta el resumen de los resultados de una comparación de los datos trifásicos experimentales para las predicciones de hidratos con las cartas de K_{vsi} y con las predicciones del método termodinámico estadístico. Además de las inexactitudes, debe ser observado que el 28% de los datos trifásicos no se podrían predecir vía las cartas de K_{vsi} , principalmente debido a las limitaciones de la gama de temperaturas de la carta

Tabla 1.23: Exactitud y aplicabilidad de los valores de K_{vsi} comparado con los valores entregados por el método estadístico termodinámico [56].

Numero total de puntos de datos para 20 gases	141
Puntos de datos no predecibles usando las cartas de K	40
Porcentaje correspondiente de datos no predecible por K	28%
Promedio de error de la comparación en la predicción	
• Usando Método de cartas de K_{vsi}	12,30%
• Usando método de termodinámica estadística	9,60%

Se observa que el uso de las cartas de K_{vsi} implica que la fase de gas y la fase de hidrato se pueden representar como soluciones ideales. Esto significa que el K_{vsi} de un componente dado es independiente de los otros componentes presentes, sin la interacción entre las

moléculas. Mientras que el modelo de solución es aceptable para los hidrocarburos en la fase de hidrato, la suposición de solución ideal no es tan exacta para la fase de gas. Mann et al. (1989) también indicaron que la gravedad del gas puede ser una manera viable de incluir no-idealidades del gas como una composición variable.

Incluso con tales desventajas el método del valor de K_{vsi} representó un avance significativo en la capacidad de la predicción de hidratos. Este método fue concebido antes de la determinación de la estructura cristalina del hidrato, siendo una representación muy cercana e intuitiva lograda por Katz.

El método del valor de K_{vsi} fue el primer método predictivo y fue utilizado como base para los cálculos en el método de la gravedad, así que es lógico que el método del valor de K_{vsi} sea más exacto.

Método de Predicción Utilizando modelo termodinámico de PSRK

Un modelo termodinámico que puede ser usado es el Predictivo Soave-Redlich-Kwong (PSRK) para el cálculo de las fugacidades de todos los compuestos en la fase de vapor y líquido. Gracias a que el método PSRK, integrado con el modelo UNIFAC, considera la interacción huésped-huésped, los equilibrios de la fase de los hidratos mezclados con gas pueden ser reproducidos con éxito.

Esta aproximación mejora grandemente la exactitud de los modelos. Especialmente para los sistemas de hidrato de tres-huéspedes. Basado sobre datos determinados experimentalmente por rayos X, se obtiene una representación exacta para el volumen molar de hidrato de la estructura I (sI) la cual se puede utilizar para predecir el equilibrio de disociación de hidrato de metano a altas presiones.

Usando esta correlación, es posible reducir errores notables en las predicciones de la disociación del hidrato a alta presión. Complementar el comportamiento de las fases, incluyendo un nuevo punto cuádruple estimado a los 272.6 K y 7.55 MPa.

El grupo PSRK es un método para predecir los equilibrios de fase de hidrato de gas [43]. La ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) [44] incluyendo la modificación de la regla de mezclas de segundo orden de Huron-Vidal (MHV2) [45], fue utilizada para calcular la fugacidad de todos los componentes en las fases de vapor y de líquido.

El modelo del grupo de UNIFAC también fue utilizado como modelo de exceso de energía de Gibbs para el MHV2. Basado en la teoría de Van der Waals-Platteeuw, con la función potencial esférica nuclear de Kihara [46], este modelo podría describir correctamente algunos comportamientos peculiares de la fase en puntos cuádruples más bajos y superiores y cuatro curvas trifásicas vecinas alrededor de estos puntos cuádruples.

A continuación se describe el modelo termodinámico para las fases de equilibrio de hidratos de gas, utilizando PSRK.

La expresión para las fugacidades de hielo relacionada al agua pura líquida presente [47].

$$f_w^I = f_w^L \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{fus}}{RT} dP\right) \quad (1.64)$$

Esta ecuación no necesita la expresión de la presión de vapor de hielo y sólo usa las propiedades físicas diferentes entre el hielo y el agua líquida súperenfriada. Por lo tanto, podemos obtener una única expresión para las fugacidades del agua en la fase llena de hidrato como la siguiente:

$$\hat{f}_w^H = f_w^L \exp\left[\frac{\Delta H_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-I} + \Delta h_w^{fus}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{MT-I} + \Delta v_w^{fus}}{RT} dP - \sum_m v_m \ln\left(1 + \sum_j C_{mj} \hat{f}_j^V\right)\right] \quad (1.65)$$

Las fugacidades de agua súperenfriada y todos los componentes en la fase vapor, f_w^L y f_j^V fueron calculados usando método de PSRK combinado con el modelo UNIFAC [48].

La diferencia de entalpía molar entre el hielo y agua líquida está dada por:

$$\Delta h_w^{fus} = \Delta h_w^{fus}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (1.66)$$

Dependiendo del rango de temperatura considerado, la diferencial de la capacidad calorífica entre el hielo y el agua líquida está dada por la ecuación 1.67.

$$\Delta C_p = \begin{cases} \Delta C_p^0 + \beta(T - T_0) & T \geq T_0 \\ C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} + \frac{C_4}{T^3} & T_0 > T \geq T_H \\ D_1 + D_2T + D_3T^2 + D_4T^3 - \frac{T - T_G}{T_H - T_G} \ln \frac{T - T_G}{T_H - T_G} & T_H > T > T_G \end{cases} \quad (1.67)$$

Por los experimentos de hiper-enfriamiento, un nuevo valor para la temperatura de transición de cristal del agua sometida a sobrefusión fue encontrado a 165 K y divulgado recientemente en la literatura [49]. Esta temperatura es cerca de 30 K más alta que el valor comúnmente aceptado sobre los últimos 50 años [50]. En base de este valor revisado, presentamos aquí el nuevo sistema de parámetro para la diferencia de la capacidad de calor entre el hielo y el agua del líquido (o sometido a sobrefusión) como sigue en la tabla 1.24:

Tabla 1.24: Parámetros a utilizar en la ecuación 1.67. Para temperaturas debajo de Temperatura del G, el valor de ΔC_p se asumen cero [60].

Parámetros para el ΔC_p			
ΔC_p^0	-38,13	TH	233 K
β	0,141	TG	165 K
C1	$-1,05253 \cdot 10^{+04}$	D1	$-1,78631 \cdot 10^{+03}$
C2	$8,45606 \cdot 10^{+06}$	D2	266,606
C3	$-2,26357 \cdot 10^{+09}$	D3	$-1,35114 \cdot 10^{-01}$
C4	$2,02637 \cdot 10^{+11}$	D4	$2,37259 \cdot 10^{-04}$

Método del grupo PSRK

Basado en la ecuación de estado de SRK

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} \quad (1.68)$$

Donde el parámetro de la mezcla b es derivado de la regla de mezcla siguiente:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i \cdot b_i \quad (1.69)$$

Huron y Vidal [51] originalmente desarrollaron un nuevo método por derivación de la regla de mezclas en conexión con la energía de Gibbs de exceso, por lo tanto se obtuvo una ecuación que relacionaba la energía de Gibbs de exceso a presión infinita a el parámetro a/b de la ecuación de estado SRK usando la siguiente ecuación 1.70

$$g_{\infty}^E = R \cdot T \cdot \left[\ln \varphi - \sum_{i=1}^n x_i \ln \varphi_i \right] \quad (1.70)$$

Donde φ y φ_i son: los coeficientes de fugacidad de la solución de la mezcla y del componente puro i , respectivamente. Michelsen [52] propuso una modificación a la formulación de la regla de mezclas de Huron-Vidal, en la cual usó la ecuación de estado SRK y una presión de referencia de cero. El resultado explícito se muestra en la ecuación 1.67.

$$q_1 \left(\alpha - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (1.71)$$

Donde $\alpha = a/bRT$, y $\alpha_i = a_i / b_i RT$. Los valores recomendados de q_1 y q_2 para el MHV1 son -0,539 y 0,0042, respectivamente y para MHV2 son -0,478 y 0,0047, respectivamente [53]. La aproximación simple de primer orden usado en el modelo PSRK es con la ecuación 1.72.

$$\alpha = \frac{1}{A_1} \left[\frac{g_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \quad (1.72)$$

Los valores de $A_1 = q_1 = -0,539$ han sido cambiados a $A_1 = -0,64663$ en el modelo de PSRK, el cual obtiene resultados mejores en condiciones de alta presión. [54]

Resultados con modelo PRSK

Los datos mostrados en la tabla 1.25, fueron obtenidos por el cálculo del modelo PSRK y estos concuerdan bastante con los datos experimentales obtenidos a presiones de disociación de hidratos.

Tabla 1.25: Enrejado y características termodinámicas de los hidratos del gas usados en este estudio. M1 y los M2 son cavidades grandes y pequeñas, respectivamente [60].

Estructura ideal	3M1*M2*23H ₂ O	M1*2M2*17H ₂ O
Number of water molecules / unit cell	46	136
Number of small cavities / unit cell	2	16
Number of large cavities / unit cell	6	8
Average radius of small cavities, ηm	0,395	0,391
Average radius of large cavities, ηm	0,43	0,473
Coordination number of small cavities	20	20
Coordination number of large cavities	24	28
$\Delta\mu_w^0$ [J/mol]	1264	883
Δh_w^{MT-1} , [J/mol]	1151	808
Δv_w^{MT-1} , [cm ³ /mol]	3	3,4
Δh_w^{fus} , [J/mol]	-6011	
Δv_w^{fus} , [cm ³ /mol]	1,6	

Basados en datos experimentales de difracción de rayos X, el volumen molar del enrejado vacío del hidrato para cada estructura ha sido expresado como una función de la temperatura y presión.

$$v_{w,I}^{MT}(T,P) = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + 2.242 \times 10^{-6} T^2)^3 \frac{10^{-30} N_A}{46} - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2$$

$$v_{w,II}^{MT}(T,P) = (17.13 + 2.249 \times 10^{-4} T + 2.013 \times 10^{-6} T^2 + 1.009 \times 10^{-9} T^3)^3 \frac{10^{-30} N_A}{136} - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2$$

(1.73 y 1.74 respectivamente)

Donde

N_A Número de Avogadro.

T y P Temperatura y presión de equilibrio (en K y MPa, respectivamente).

Cuando al comparar con valores obtenidos de datos de difracción de rayos X para el hidrato de metano a las condiciones de alta presión, el volumen molar predicho usando estas ecuaciones está dentro de un porcentaje de desviación absoluta (porcentaje de AAD) de 2,5%. Se sugiere que la aproximación también sea utilizada para resolver las inexactitudes para el hidrato de metano y que sea aplicada a todos los gases formadores de hidrato. Para una predicción más exacta, proponemos los parámetros revisados para el volumen molar del hidrato del sI como sigue.

$$v_{w,I}^{MT}(T,P) = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + 2.242 \times 10^{-6} T^2)^3 \frac{10^{-30} N_A}{46} + 1.6155 \times 10^{-9} P - 2.5054 \times 10^{-12} P^2 + 2.2561 \times 10^{-14} P^3$$

(1.75)

Esta ecuación está en un acuerdo excelente con los valores experimentales y, por lo tanto, el porcentaje de AAD es menos de 0,1%. Por conveniencia, llamamos PSRK y MHV2 con la correlación PSRK-VT y MHV2-VT respectivamente, dependiendo de temperatura y presión.

Tabla 1.26: Desviaciones absolutas medias de las presiones predichas en la disociación de hidratos simples de gas [60].

Huésped	T [K]	P [MPa]	Np	Porcentaje AAD			
				MHV2	MHV2-VT	PSRK	PSRK-VT
CH ₄	148-320	0,005 -	92	9,3	4,7 (6,8)	6,7	4,4(5,7)
C ₂ H ₆	200-288	0,008-3,3	59	2,0	1,8	1,9	1,9
C ₂ H ₄	269-305	0,47-103	63	5,5	3,8 (4,7)	5,4	3,6(5,1)
C ₃ H ₈	247-279	0,04-0,57	65	3,2	-	3,3	-
C ₃ H ₆	273-274	0,46-0,60	15	0,6	-	0,8	-
CO ₂	151-283	0,0005-4,4	92	3,1	3,0	2,9	2,8 (2,9)
O ₂	267-291	9,9-95	50	2,5	-	2,3	-
N ₂	268-305	12-330	72	1,9	-	5,5	-
H ₂ S	250-303	0,03-2,3	29	2,6	2,6	3,2	3,2
i-C ₄ H ₁₀	240-275	0,017-0,17	53	-	-	2,1	-
c-C ₃ H ₆	237-290	0,008-0,57	35	-	-	1,1	-

El porcentaje de AADs entre las presiones medidas y calculadas en la disociación de hidrato simple se presentan en la tabla 1.26. También se enumeran en la tabla los resultados de la predicción usando cuatro diversos modelos de MHV2, de MHV2-VT, de PSRK, y de PSRK-VT.

Sin embargo, la correlación todavía tiene una inexactitud grande en la predicción de la disociación del hidrato del metano en las condiciones de alta presión, aun cuando es muy eficaz para predecir las presiones de disociación en las condiciones de presión baja según como se observa en las **figura A1.58** y del **figura A1.59 del anexo del capítulo uno**. En cambio, esta correlación reproduce perfectamente el comportamiento de la disociación del hidrato de metano en las condiciones de alta y baja presión. Este resultado implica que una descripción exacta del volumen molar de hidrato dependiendo de la presión, así como de la temperatura, se debe considerar para resolver inexactitudes en predicciones de la disociación en las condiciones de alta presión. En extremadamente altas presiones, los errores sensibles se pueden causar por un cambio muy pequeño del volumen molar de hidrato por el efecto de corrección de Poynting podría ser significativo.

1.9.3 Puntos cuádruples y equilibrio de tres fases condensadas

Localización de Puntos cuádruples

El punto cuádruple más bajo Q_1 (I-Lw-H-V) está situado en la intersección del lugar trifásico de presión-temperatura (Lw-H-V) dentro de un grado del punto de congelación (273,15 K). La temperatura de la intersección está aproximadamente cerca del punto de congelación, porque la solubilidad de los formadores del hidrato en agua, es normalmente demasiado pequeña para cambiar significativamente el punto de congelación del agua.

La localización aproximada del punto cuádruple superior Q_2 (Lw-H-V-LHC) está situada en la intersección de la línea de Lw-H-V con la línea de LW-V- LHC. La terminación es un punto crítico trifásico (LW-V- LHC), que aproxima al punto crítico bifásico (VHC- LHC) a la presión de vapor de hidrocarburo puro. Por consiguiente, la intersección de presión de vapor de hidrocarburo puro con la línea de Lw-H-V proporciona la presión y la temperatura del punto cuádruple superior Q_2

La línea trifásica de presión-temperatura (LW-V- LHC) es aproximada por el lugar de la presión de vapor (VHC-LHC) para el componente puro debido a dos efectos:

1. Inmiscibilidad casi completa causada por los enlaces de hidrógeno entre el hidrocarburo líquido y el líquido acuoso, tal que la presión total podría ser aproximadamente la suma de las presiones de vapor de la fase de hidrocarburo y del agua.
2. Los enlaces de hidrógeno causan una auto-atracción de moléculas de agua tal que la presión de vapor de agua es sólo una fracción pequeña de la presión de vapor del hidrocarburo a cualquier temperatura. Ya que cada fase líquida inmiscible ejerce su propia presión de vapor, y como la presión de vapor de agua es relativamente pequeña, la presión de vapor del hidrocarburo es una aproximación muy buena del lugar trifásico (de Lw-V- LHC)

Equilibrio de tres fases condensadas

Los hidratos podrían formarse desde líquidos pesados tales como petróleos crudos los cuales han disuelto los gases convenientes para la formación de hidrato. Se sugiere que el punto de formación de hidrato a partir de agua y de una fase líquida de hidrocarburo (sin gas presente) se podría predecir usando el coeficiente de distribución de vapor-hidrato K_{vsi} , de la ecuación 1.61 junto con el coeficiente de distribución más común de vapor-líquido K_{vli} ($= y_i/x_{li}$). En este caso la ecuación debe convertirse en: [13].

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{li} \cdot K_{vli}}{K_{vsi}} = 1 \quad (1.76)$$

Esta ecuación se aplica al punto de burbuja, punto cuádruple (L_w -H-V- L_{HC}), el cual marca la presión mas baja de la región trifásica (L_w -H- L_{HC}).

Para los equilibrios trifásicos condensados del hidrato (LW -H- LHC) en las presiones sobre el punto cuádruple superior, la presión cambia extremadamente rápidamente con solamente un pequeño cambio en temperatura. Esto es así porque las tres fases son relativamente incompresibles, de modo que solamente un pequeño cambio de temperatura causa un cambio grande de presión.

Por consiguiente, la determinación de un lugar de fase condensada P-T es una prueba rigurosa para incluso la más exacta ecuación de estado para predecir densidad y solubilidad mutua del hidrocarburo y de las fases acuosas. Como primera aproximación, la condición trifásica incompresible (Lw -H- LHC) se puede estimar por una línea vertical sobre el diagrama de presión-temperatura (**Figura 1.40**) que muestra la fase condensada del grafico P-T sobre Q2 a ser casi vertical para los formadores de hidratos simples de los hidrocarburos del gas natural. El hecho de que los equilibrios trifásicos (Lw -H- LHC) pueden ser aproximados por una línea de la pendiente infinita en un diagrama P-T, condujo a los investigadores a sugerir que el punto cuádruple superior Q2 representa la temperatura máxima de formación de hidratos.

Las temperaturas críticas de los componentes puros del metano y del nitrógeno, 190,6K y 126,2K, respectivamente, imposibilitan cualquier intersección de sus presiones de vapor con los lugares trifásicos Lw-H-V. Esto debería ser observado a muy altas presiones (>500bar), donde el nitrógeno ha tenido un comportamiento inusual de fase. Hay mediciones de una transición de fase del nitrógeno (sII => sI) a altas presiones (a 2 GPa) [14]. Otros investigadores indican que a presiones sobre 500 bar, el nitrógeno puede doble-ocupar la jaula grande del sII [570].

Sin embargo, el lugar geométrico trifásico condensado de P-T no es exactamente vertical. Ng y Robinson (1977) midieron el equilibrio Lw-H-LHC para un número de mezclas del hidrato de estructura II y sugirieron que una mejor estimación de la pendiente dP/dT podría ser obtenida con la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (1.77)$$

Donde ΔH y ΔV representan la diferencia de entalpía y de volumen respectivamente, acompañando el proceso de conversión de agua líquida y de hidrocarburos líquidos a hidratos. El valor de ΔH fue encontrado ser esencialmente constante de 65400 ± 2100 J/mol para cualquier mezcla de gases.

Por lo tanto para una buena aproximación, la temperatura y el volumen cambia en la ecuación 1.79, en el punto cuádruple Q2 determina la pendiente de equilibrio de la fase condensada.

$$\Delta V = V_H - (V_{LW} + V_{LHC})$$

Ecuación 1.74

De 21 mezclas de gases estudiadas en la región Lw-H-LHC-, el valor para dP/dT se extendió entre 3,4 MPa/K y 66,3 MPa/K, con un valor promedio de medio de 10,16 MPa/K (84 psig/F). Por lo tanto el valor grande de ΔH causa un dP/dT muy alto en todos los casos. [15]

Para la temperatura superior de formación del hidrato, se sugieren criterios mejores que la localización de Q2. Se utiliza la condición de P-T, en la cual la densidad del hidrocarburo y del agua combinados es igual a la del hidrato. Asumiendo una inmiscibilidad líquida completa y utilizando la relación invertida de Clapeyron: [16]

$$\frac{d \ln T}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta H_H} \quad (1.79)$$

Donde

ΔH_H = Calor de formación de hidratos desde agua líquida y hidrocarburos líquidos

ΔV = Volumen molar de los hidratos menos que de los hidrocarburos y agua líquida ($\equiv V_H - V_{LHC} - V_{LW}$).

Puesto que el valor de ΔH_H permanece constante sobre un rango grande de presiones, la máxima temperatura es determinada por el punto en el cual el cambio de volumen molar es cero. La comparación del volumen se debe hacer entre el hidrocarburo puro líquido, el agua líquida, y el hidrato, puesto que el hidrocarburo debe existir como líquido a presiones entre la presión de vapor y la presión crítica. Las máximas temperaturas de formación de hidrato sobre Q2 se han calculado, pero tienen todavía que ser medidas.

1.9.4 Efecto de los inhibidores en la formación de hidratos.

En esta sección consideramos la disminución de la temperatura trifásica (de Lw-H-V) o el aumento de la presión de Lw-H-V usando un inhibidor. Por la regla de la fase, una segunda variable intensiva se necesita (además de la temperatura o de la presión) para especificar el sistema binario trifásico con un inhibidor. Típicamente se especifica la concentración del inhibidor en la fase libre del agua.

Sustancias que tienen solubilidad considerable en la fase acuosa, tales como alcoholes, glicoles, y sales, normalmente actúan como inhibidores en la formación de hidratos. El mecanismo para la inhibición de la formación proviene de la competición creciente para las moléculas de agua por la molécula disuelta del inhibidor o del ion.

La depresión de la temperatura para la inhibición del hidrato podría ser considerada similar a la depresión del punto de congelación del hielo por una fracción masa equivalente del inhibidor. Sin embargo, derivada una ecuación indica que la depresión de la temperatura del hidrato siempre será menos que la temperatura de depresión del hielo por el factor (f_d), que tiene un valor numérico entre 0,6 y 0,7 como una función de la estructura del hidrato [17].

$$f_d = \frac{\text{calor} \cdot \text{fusion} \cdot \text{del} \cdot \text{hielo}}{\text{calor} \cdot \text{de} \cdot \text{disociacion} \cdot \text{de} \cdot \text{hidrato}}$$

La correlación de datos experimentales de Hammerschmidt (1939) con cinco inhibidores con ejes de presión y temperatura invertidas de su posición normal es mostrada en la figura 1.33.

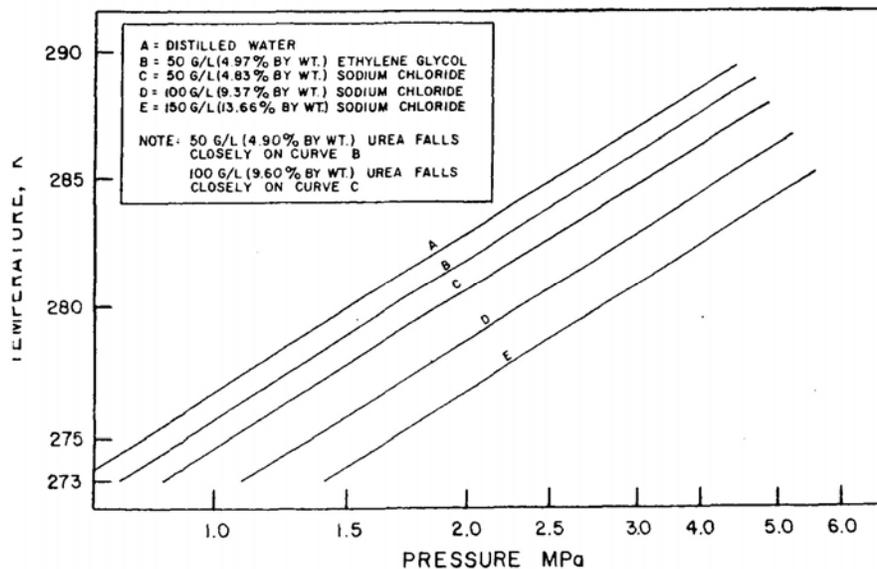


Figura 1.33: Curvas del equilibrio del hidrato con los varios inhibidores (cortesía reproducida de la oficina de Estados Unidos de minas [61]).

La característica llamativa de la Figura 1.33 es la naturaleza paralela de todas las líneas experimentales, por el efecto de la inhibición de alcoholes y sales en relación con el agua pura. Las líneas marcadas paralelas proporcionan una cierta indicación de la naturaleza

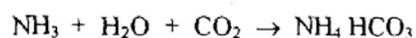
molecular de la inhibición. Una transformación de fase se considera normalmente concerniente al cambio en la energía libre de Gibbs definida como:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.80)$$

El ΔG tiene dos componentes: primero una parte energética ΔH y una segunda parte estructural ΔS , para el equilibrio ($V + LW \rightleftharpoons H$) a la temperatura y la presión constantes. La energía libre de Gibbs debe aumentar, por la acción del inhibidor, a una temperatura más baja (o una presión más alta) para que haya formación de hidratos.

Usando la ecuación de Clapeyron con los datos de la **Figura 1.33** para relacionar la pendiente ($d \ln P / dT$) con la entalpía de formación ΔH , podemos determinar que el valor de ΔH es relativamente constante. Por lo tanto, esto muestra que los efectos energéticos no son afectados apreciablemente por los inhibidores. Para aumentar la energía libre de Gibbs, el efecto primario del inhibidor es sobre la estructura de la fase del agua. El inhibidor debe estimular la no-aleatoriedad en la estructura del agua, para ser eficaz.

Varios tipos de inhibidores se han probado, pero los glicoles y los alcoholes han demostrado ser los más acertados. Como ejemplo, el amoníaco fue determinado inicialmente ser dos veces más eficaz como inhibidor que el metanol. En períodos largos, sin embargo, el amoníaco reacciona con el dióxido de carbono y agua y forma carbonato de amonio, bicarbonato y el carbamato con las reacciones:



Los sólidos de carbonato y el carbamato de amonio son más difíciles de quitar que los hidratos. La industria del gas natural ha optado por el metanol y los glicoles, los cuales se pueden inyectar en tuberías y procesos sin reacciones laterales indeseables.

Inhibición de hidratos vía alcoholes y glicoles

En alcoholes, todo enlace de hidrógeno con el agua es con su grupo hidroxilo. Sin embargo, un substancial trabajo realizado por Franks (1973) y Ben Nairn (1980), indica que la terminación de la molécula del alcohol causa un efecto de agrupamiento de moléculas de agua similar a la formación de hidrato.

Los alcoholes, por lo tanto tienen dos efectos sobre el agua. Primero, compiten con las moléculas apolares disueltas, para agruparse. El hidrógeno del grupo hidroxilo enlaza a las moléculas de agua siendo este su efecto principal. Y segundo, el extremo del alcohol tiende a organizar el agua en grupos solventes, en competición directa con el hidrato para las moléculas huésped y anfitrión [18].

El metanol puede aumentar la temperatura de formación del hidrato en concentraciones menores al 5% en masa (probablemente debido al efecto de agrupamiento), mientras que concentraciones más altas inhiben la formación [19]. Por otra parte, los alcoholes podrían formar los hidratos [20]. En otras mediciones, las cantidades pequeñas indicadas de metanol no aumentan la estabilidad termodinámica del hidrato [21]. La simulación de metanol, en celdas de formación de hidrato, a tiempos muy cortos (1 ns), demuestra que una solución de metanol al 4 % en peso sólo mantuvo estable al hidrato, pero a una solución al 7% lo derritió [22].

Los estudios más recientes han presentado evidencias con NMR y calorimetría, mientras el metanol puede formar un único mono-hidrato a bajas temperaturas (171 K). En todas las condiciones el metanol es un inhibidor de la formación de hidrato [23].

Las cantidades pequeñas de metanol tienen dos efectos nocivos en la inhibición del hidrato: Primero, la escasa inhibición con metanol realza la velocidad y la cantidad de hidratos que se forma. Y como segundos efecto nocivo, los hidratos formados en presencia de pequeñas cantidades de metanol, se adhieren mucho más a las superficies que los formados en ausencia de metanol. [24]

El inhibidor más popular de los alcoholes ha sido el metanol, debido a su costo y a su eficacia. La capacidad de la inhibición de los alcoholes disminuye con la volatilidad, es decir, el metanol es mucho más inhibidor que el etanol y que el isopropanol. El metanol se vaporiza típicamente en la corriente de gas de una línea de transmisión, y después disuelve cualquier acumulación de agua libre, por lo cual se previene la formación de hidrato [25]. El efecto de la inhibición es una función (no obstante mucho más pequeño) de la presión así como de la temperatura.

Los cálculos indican que el metanol es menos costoso que la sequedad con alúmina o platos moleculares. El consumo de metanol puede ser de aproximadamente de 0,3 kilogramos de metanol por cada 1000 m³ de gas natural, pero otros autores aumentan este cociente en un orden de magnitud. Sin embargo, el uso del metanol en el Mar del Norte ha llegado a ser tan costoso que la recuperación del metanol y las líneas de retorno se han tornado rentables [26] [27] [28].

Los glicoles: etilen glicol (EG.), dietilen glicol del (DEG), y trietilen glicol (TEG)) dan más oportunidad de enlaces de hidrógeno con el agua a través de más grupos de hidroxilo que los alcoholes, así como los átomos de oxígeno directos en el caso de los glicoles más grandes. Los glicoles tienen generalmente pesos moleculares más altos con una volatilidad más baja. Por lo tanto pueden ser mas eficientemente recuperados desde los equipos de proceso y de transmisión.

En un sistema de estudios experimentales, se determinó que el metanol inhibió la formación del hidrato, más que una fracción total equivalente de glicol en el líquido acuoso. La preferencia por el metanol contra el glicol, se puede también determinar por consideraciones económicas [29].

En las Técnicas para inhibición de hidrato, se reparte la concentración del metanol en el líquido acuoso en equilibrio con hidrato a una temperatura y presión dada. El usuario también debe determinar la cantidad de metanol que se inyectará en el vapor. Los datos más

recientes están dados por Ng y Chen (1995) para la distribución del metanol en tres fases (1) la fase del vapor, (2) la fase acuosa, y (3) la fase líquida del hidrocarburo.

Para aproximar a la temperatura de depresión del hidrato para varios inhibidores en el líquido acuoso, la industria del gas natural ha utilizado desde 1939 la expresión original de Hammerschmidt [30]

$$\Delta T = \frac{2.335 \cdot W}{100 \cdot PM - PM \cdot W} \quad (1.81)$$

Donde:

ΔT = Diferencia de temperatura de depresión del hidrato, °F,

PM = Peso molecular del alcohol or glicol, y

W = Porcentaje en peso del inhibidor en el líquido.

La ecuación 1.81 fue basada en más de 100 determinaciones experimentales de la disminución de la temperatura de equilibrio en un sistema de gas natural agua dado, en un rango de concentración del inhibidor de 5 - 25 % peso de agua libre. La ecuación fue utilizada para correlacionar los datos para los alcoholes y los inhibidores de amoníaco.

Hammerschmidt previó una modificación del peso molecular PM cuando las sales fueron utilizadas como inhibidores. Desafortunadamente, no se proporcionó ninguna información sobre la composición del gas y ningún listado de los datos experimentales individuales. El supuesto que se hace normalmente de los gases usados por Hammerschmidt es que eran ricos en metano.

El desarrollo de los estudios demostró la validez teórica de la ecuación de Hammerschmidt. El último trabajo sugirió que la ecuación se aplique solamente a los gases naturales típicos, y a las concentraciones de metanol de fracciones molares menores de 0,20 y para la operación de sistema en las temperaturas sobre 250 K. [31]

Puede ser demostrado fácilmente que la ecuación de Hammerschmidt no debe aplicarse a altas concentraciones de un inhibidor que pudiera vaporizarse. Nixdorf y Oellrich (1996) han demostrado recientemente que la ecuación de Hammerschmidt predice los sistemas de

gas natural inhibidos con el trietilen glicol (TEG) [32]. Debido a una cancelación de errores, la ecuación (sin la modificación) es aplicable para las concentraciones acuosas de etilen glicol cerca de fracciones molares de 0,40 y típicamente para la temperatura de sistema a 233 K. [33].

Una comparación de resultados de la ecuación de Hammerschmidt, así como la predicción por la depresión del punto de congelación del agua para la inhibición del metanol se resume en la tabla 1.27:

Tabla 1.27: Comparación de dos métodos simples de la predicción para la inhibición del hidrato por Metanol [59].

Componentes Simple	MeOH %peso	Numero de hidratación	% Promedio de Error en la Temperatura	
			Hammerschmidt	Punto fusión
		N° Pts	Equation (1.77)	Depresión
Metano	10	4	3,98	4,21
Metano	20	3	7,56	15,3
Etano	10	5	2,03	8,97
Etano	20	2	1,26	23,5
Propano	5	3	1,62	3,13
Carbón	10	3	7,63	3,53

Nielsen y Bucklin (1983) presentaron una versión mejorada de la ecuación de Hammerschmidt que es exacta sobre una gama más amplia de concentraciones, es decir concentraciones tan grandes como 0,8 en fracción molar. Sugirieron que la ecuación 1.82 e puede utilizar con eficacia para diseñar los sistemas de inyección de metanol que funcionan bajo 165 K:

$$\Delta T = -129.6 \cdot \ln(1 - x_{MeOH})$$

Ecuación 1.78

Donde: ΔT : diferencia de la temperatura de depresión de hidrato en °F.

X_{MeOH} : Concentración de Metanol.

Inhibición del hidrato usando sales

La acción de sales como inhibidores es algo diferente que la de alcoholes o de glicoles. La sal ionizada en la solución, interactúa recíprocamente con los dipolos de las moléculas de agua con un enlace iónico mucho más fuerte que el enlace del hidrógeno o las fuerzas de van der Waals que causan agrupamientos alrededor de la molécula apolar del soluto. Los enlaces más fuertes del agua con los iones de la sal inhiben la formación del hidrato; el agua es atraída más a los iones que el agua a la estructura del hidrato.

Como efecto secundario, este agrupamiento también causa una disminución de la solubilidad de las moléculas potenciales del huésped del hidrato en el agua, un fenómeno conocido como “*salting-out*”. El agrupamiento de iones y de *salting-out* requiere substancialmente subenfriamiento para superar los cambios estructurales y para formar de los hidratos.

Pieroen (1955) proporcionó una fundación teórica para la ecuación de Hammerschmidt, mostrando que cuando se descuida la solubilidad de una fase en la otra, un inhibidor no vaporizable, tal como la sal, puede ser aproximada como:

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta H}{n \cdot R} \left[\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_s} \right] \quad (1.83)$$

Donde:

a_w	Actividad del agua,
ΔH	Calor de disociación del hidrato,
n	Numero de hidratación,
T_w	Temperatura de formación de hidratos en agua pura
T_s	Temperatura de formación de hidratos en solución salinas.

Menten y otros (1981) demostraron que la ecuación antedicha se puede incorporar directamente en un método del cálculo de hidrato. Más recientemente Dickens y Quinby-

Hunt (1997) sugirieron que la ecuación antedicha se podría combinar con una ecuación similar para la formación del hielo:

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta H^{fus}}{R} \left[\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{fs}} \right] \quad (1.84)$$

Donde ΔH^{fus} es calor de fusión del hielo (6008 J/mol), T_r y T_{fs} son las temperaturas del punto de congelación del agua (273.15 K) y del agua con una solución de sal. Al comparar de la ecuación 1.83 con la ecuación 1.84 se obtiene una relación simple para calcular los T_s , la temperatura de formación del hidrato en presencia de la sal. Mientras que la ecuación 1.85 proporciona un método exacto simple para estimar los efectos de la sal, los puntos siguientes deben ser observados:

$$\frac{\Delta T^{hid}}{T_w \cdot T_s} = K \cdot \frac{\Delta T^{fus}}{T_f \cdot T_{fs}} \quad (1.85)$$

La ecuación 1.85 no contiene la presión explícitamente. El término ΔT^{hid} puede ser constante sobre una amplia gama de presiones. La depresión de la temperatura del hidrato será siempre menor que la depresión de la temperatura del hielo, puesto que el valor de $\Delta H/n$ en la ecuación 1.83, es siempre mayor que ΔH^{fus} en la ecuación 1.84. El número n de la hidratación y el calor de disociación ΔH cambian en función de los componentes.

El método se puede ampliar a mezclas de sal, si la depresión del punto de congelación del agua se conoce para la mezcla. Patwardhan y Kumar (1986) sugieren una extensión simple para determinar las actividades del agua, de las sales mezcladas y de las actividades de la sal sola.

1.9.5 Dos fases en equilibrio: Hidratos con hidrocarburos

Los hidratos pueden también existir en equilibrio con solamente una fase fluida de hidrocarburos (vapor o líquido) cuando no hay presente una fase acuosa. (H-V o H-L_{HC}). Las regiones bifásicas se muestran en los diagramas en las figuras 1.28 a la 1.30.

Por la regla de fase, en las regiones trifásicas, solamente una variable intensiva es necesaria para especificar un sistema binario. Sin embargo, dos variables son necesarias para especificar un sistema binario bifásico: la concentración del agua en el líquido del hidrocarburo se determina típicamente como la segunda variable a una temperatura o una presión específica. La determinación de la concentración de agua del equilibrio permite al ingeniero mantener el hidrocarburo líquido en la región monofásica, sin la formación sólida de hidrato por ensuciamiento u obstrucción del flujo.

Dos ideas erradas comunes existen referentes a la presencia de agua para formar los hidratos en las tuberías, que se ilustran vía los diagramas del equilibrio de la fase de T-x en la figura 1.31. El primer concepto más errado y común es que la fase libre de agua es absolutamente necesaria para la formación de hidratos. La línea de temperatura trifásica superior (Lw-H-V) marca la condición de formación del hidrato desde agua y gas libre, debajo de esa temperatura y a la derecha de la línea del hidrato. Sin embargo, son en las regiones bifásicas donde los hidratos están en equilibrio con el hidrocarburo en estado líquido o vapor, donde estos puede contener una cantidad pequeña de agua (<1000 PPM).

Entonces desde un punto de vista estrictamente termodinámico, un vapor o un líquido (con agua disuelta) puede formar los hidratos en H-V o en los límites de H-L_{H_C} sin una fase libre de agua. La incógnita de la acumulación de una fase de hidrato es un problema cinético. Depende del tiempo para que los núcleos de hidrato logren un tamaño crítico para entrar a la fase de crecimiento.

Además ha habido los múltiples estudios que demuestran que el crecimiento del hidrato puede ocurrir a partir de una fase fluida del hidrocarburo si un núcleo de hidrato está ya presente, absorbido en los sitios de una pared, o en una tercera superficie [34].

La segunda idea errada sobre los hidratos bifásicos se refiere al punto de condensación de la fase del hidrocarburo. Esta indica que los puntos extrapolados desde la región acuosa de vapor-líquido a más altas temperaturas dan puntos de condensación meta-estables. No obstante, es también incorrecto determinar el punto de condensación si se asume que el

hielo esta en la fase condensada del agua, tal equilibrio ocurre rara vez. El hidrato es mucho más frecuente en la fase condensada de agua a baja temperatura, o a alta presión.

Contenidos de agua en fase vapor en equilibrio con hidratos

El contenido en agua de la fase de vapor en los equilibrios (H-V) es muy pequeño, típicamente menos de 0,001 fracción molar y, por lo tanto, difícil de medir exactamente. Por consiguiente, en la historia del gas de proceso, las líneas rectas semi-logarítmicas (contenido de agua del gas contra temperatura absoluta recíproca) de la región de Lw-V fueron extrapoladas en la región H-V con limitada justificación.

En la figura 1.34 se muestra una carta típica para el contenido de agua, a las temperaturas de las condiciones de estabilidad del hidrato. Esta carta se basa sobre todo en datos experimentales, mientras que impone una base para las extrapolaciones a las temperaturas debajo del punto de formación del hidrato. Sin embargo, bajo las condiciones iniciales de formación del hidrato la figura 1.34 representa valores meta-estables, como lo observado en datos de campos gasíferos. Esto implica, que tales extrapolaciones de la concentración de agua, a través del límite de fase del hidrato, pueden causar errores severos. [35] [36] [37] [38] [39].

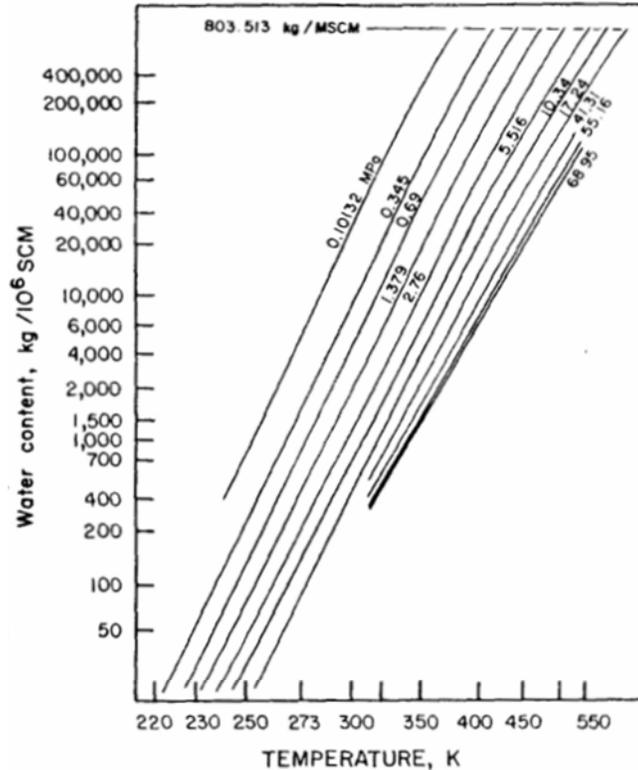


Figura 1.34: Contenido de aguas en condiciones metaestable en el gas.

Existe una confirmación en laboratorio, que el contenido de agua en el gas en equilibrio con el hidrato, debe ser mucho más bajo que los valores extrapolados para los hidratos de metano [40] y para los hidratos de metano-propano [41]. Una carta típica del reemplazo se muestra en la **figura A1.62** del anexo. En esta figura la región de Lw-V de alta temperatura es separada de la región de H-V de la baja temperatura por una línea que representa el límite trifásico (Lw-H-V).

Los datos isobáricos en la región de vapor-hidrato de la **figura A1.62** siguen líneas rectas semi-logarítmicas, cuando el contenido de agua se grafica con la temperatura absoluta recíproca. Sin embargo estas líneas tienen pendientes diferentes a las líneas rectas en la región de Lw-V. Además, ocurre el punto trifásico (Lw-H-V), en el cual el cambio de pendiente es una función de la composición del gas. El cambio de pendientes de una isobara en la región de Lw-V ocurre en diversas temperaturas para las diferentes composiciones.

Con las complejidades antedichas una carta comprensiva del contenido de agua (una serie de cartas) para los gases de composiciones diferentes serían problemáticas. En lugar de esto, se desarrolló un método matemático para determinar el contenido de agua en los gases en la región de V-H. El algoritmo de a continuación se corrigió levemente por el trabajo presentado recientemente por Kobayashi, Song y Sloan (1987).

Es de mérito acentuar que todos los datos presentados en la sección han estado para los gases ricos en metano. Para gases más pesados, o para los gases incombustibles, no hay casi datos en la región bifásica de V-H. Para calcular el contenido de agua del vapor en equilibrio con hidratos a una temperatura y presión dada, se siguen los siguientes pasos.

1. Calcular el contenido de agua metastable (WMS) a la temperatura y presión de interés. Esto se puede hacer vía **figura A1.62** o por regresión de los datos que proporciona la ecuación 1.86 para las presiones entre 200 y 2000 psia, y para temperaturas entre -40 y 120°F
2. Calcular la temperatura trifásica (de Lw-H-V) a la presión dada y la composición libre de agua, usando método de la gravedad del gas o método del valor de K. Obtener la diferencia de temperatura (ΔT), restando la temperatura de interés de la temperatura trifásica calculada.
3. Calcular el desplazamiento desde el contenido de agua metaestable (ΔW) al ΔT recién obtenido, a la presión de interés usando la **ecuación 1.87a** para el metano y la ecuación 1.87b para una mezcla 94.69% molar de metano/5.31 molar % propano.
4. Calcular el ΔW para la composición del gas de interés por una interpolación lineal entre el ΔW para el metano (gravedad 0.552) y el ΔW para la mezcla que contiene el propano 5.31% (gravedad 0.603), usando la gravedad como parámetro de interpolación.
5. Calcular el contenido de agua en equilibrio restando el valor de ΔW obtenido en el paso 4 del valor metastable del agua obtenido en el paso 1.

6. Considerar el rango de los datos usados para determinar las constantes de la regresión de las ecuaciones 1.86 y 1.87 para determinar si la respuesta obtenida en el paso 5 está dentro de los límites de la correlación.

Las constantes para la ecuación 1.87a están en la tabla 1.28 para el metano, con una regresión de datos del metano en el rango de presión entre 500 y 1.500 psia y el rango de temperaturas de -28 a 26°F.

Las constantes para la mezcla **ecuación 1.87b** en la **tabla 1.28** fueron generadas en el rango de acción de presión de 500 a 1.500 psia, y en la gama de temperaturas of-38 a 40°F. Las ecuaciones a utilizar en este algoritmo son:

- o El contenido de agua metaestable es calculado por la ecuación 1.82.

$$WMS = \exp \left[C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \ln P + \frac{C_4}{T^2} + \frac{C_5 \cdot \ln P}{T} + C_6 \cdot (\ln P)^2 \right] \quad (1.86)$$

Donde:

WMS = Contenido de agua metaestable, lb_m/10⁶ SCF,

T = temperatura, °R

P = presión, psia, y

Ci = constantes dadas en la **tabla 1.28**.

El desplazamiento del contenido de agua metaestable y sus parámetros en la **tabla 1.28**.

$$\Delta W = \exp \left[\begin{aligned} &C_1 + C_2 (\ln P) + C_3 (\ln \Delta T) + C_4 (\ln P)^2 + C_5 (\ln P)(\ln \Delta T) + C_6 (\ln \Delta T)^2 + C_7 (\ln P)^3 \\ &+ C_8 (\ln P)^2 (\ln \Delta T) + C_9 (\ln P)(\ln \Delta T)^2 + C_{10} (\ln \Delta T)^3 + C_{11} (\ln P)^4 + C_{12} (\ln P)^3 (\ln \Delta T) \\ &+ C_{12} (\ln P)^2 (\ln \Delta T)^2 + C_{14} (\ln P)(\ln \Delta T)^3 + C_3 (\ln \Delta T)^4 \end{aligned} \right] \quad (1.87a) \text{ y } (1.87b)$$

Tabla 1.28: Constantes de Regresión en la ecuación (1.82) y (1.83a,b)

	Equation 1.86	Equation 1.87a	Equation 1.87b
C1	$2,891076 \cdot 10^{+01}$	$-1,605505 \cdot 10^{+03}$	$2,59097 \cdot 10^{+03}$
C2	$-9,668146 \cdot 10^{+03}$	$8,181485 \cdot 10^{+02}$	$-1,51351 \cdot 10^{+03}$
C3	$-1,663358 \cdot 10^{+00}$	$9,289352 \cdot 10^{+02}$	$-1,16506 \cdot 10^{+02}$
C4	$-1,308235 \cdot 10^{+05}$	$-1,578381 \cdot 10^{+02}$	$3,26066 \cdot 10^{+02}$
C5	$2,035323 \cdot 10^{+02}$	$-3,899544 \cdot 10^{+02}$	$6,65280 \cdot 10^{+01}$
C6	$3,850851 \cdot 10^{-02}$	$-2,009926 \cdot 10^{+01}$	$-1,17697 \cdot 10^{+01}$
C7		$1,368723 \cdot 10^{+01}$	$-3,05990 \cdot 10^{+01}$
C8		$5,500387 \cdot 10^{+01}$	$-1,20352 \cdot 10^{+01}$
C9		$4,088990 \cdot 10^{+00}$	$2,94244 \cdot 10^{+00}$
C10		$1,5176500 \cdot 10^{+00}$	$7,83747 \cdot 10^{-01}$
C11		$-4,5243420 \cdot 10^{-01}$	$1,04913 \cdot 10^{+00}$
C12		$-2,5902730 \cdot 10^{+00}$	$7,23943 \cdot 10^{-01}$
C13		$-2,4654992 \cdot 10^{-01}$	$-2,79450 \cdot 10^{-01}$
C14		$-7,5426303 \cdot 10^{-02}$	$7,08799 \cdot 10^{-02}$
C15		$-1,0344430 \cdot 10^{-01}$	$-1,24938 \cdot 10^{-01}$

Contenido de agua de hidrocarburo líquido en equilibrio con los hidratos

En la región bifásica de H-LHC hay una falta severa de datos y de un esquema simple del cálculo. Los únicos datos disponibles son de Sloan con correcciones de Song y de Kobayashi (1994). Un esquema de la predicción puede utilizar el método termodinámica estadística. No hay método simple para la inclusión aquí.

Porque hay tan pocos datos para el contenido en agua del hidrocarburo fluido en cualquiera (H-V o H-LHC) de las regiones bifásicas, su exactitud no puede ser determinada. Estos datos son muy difíciles de obtener debido a las concentraciones bajas (típicamente < 100 PPM mol). Las inexactitudes en datos experimentales normales en otras regiones de la fase son con frecuencia mayores que los valores absolutos del contenido en agua en la región de H-LHC.

1.9.6 Entalpía de los hidratos y número de hidratación en fase de equilibrio

La entalpía de formación de hidrato para los formadores de hidrato simples de gas natural (gas y agua o hielo) se dan en la **Tabla 1.33**. Nótese que cada componente tiene dos regiones de temperatura, sobre y debajo del punto del hielo, con una diferencia de ΔH relacionada por el calor de la fusión en el punto del hielo.

La intención de esta sección es relacionar estas entalpías con los valores de la fase de equilibrio y con la demostración cómo estos valores se relacionan con la estructura microscópica y con los números de la hidratación en el punto del hielo.

Ecuación Clausius-Clapeyron y equilibrio de hidratos

En el caso termodinámico más común, las ecuaciones de Clapeyron usadas con los componentes puros para obtener el calor de la vaporización de datos bifásicos de los componentes puros (presión del vapor). La ecuación de Clapeyron es uno de los éxitos primarios de la termodinámica, porque permite el cálculo de ΔH , que es difícil de medir, de características fácilmente mensurables de presión y temperatura.

En equilibrio de hidrato, puede parecerse levemente inusual aplicarla a los sistemas binarios (agua y un componente huésped) (Lw-H-V o I-H-V) de equilibrios trifásicos para obtener calor de disociación. Mientras que van der Waals y Platteeuw (1959b) son más precisas. Sin embargo, el uso de la ecuación de Clapeyron está termodinámicamente correcto, mientras el sistema sea univariante, al igual que el caso para los hidratos simples.

Si el volumen de hidrato aproximado al de agua (o hielo) en la reacción de la formación del hidrato, después a una buena aproximación, $\Delta V \approx V_g (= zRT/P$, donde z es el factor de compresibilidad). La substitución de esta expresión para ΔV en la ecuación de Clapeyron (**ecuación 1.84**) conduce a una forma más útil de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{zR}$$

Ecuación 1.84

Los diagramas Semi-logarítmicos de presión de formación contra temperatura absoluta recíproca rinden las líneas rectas, sobre límites de los rangos de temperatura, para la formación del hidrato de agua líquida o del hielo. De la **Ecuación 1.84** tales diagramas lineares indican (a) valores relativamente constantes de los tres factores: (1) calor de la formación ΔH , (2) factor de la compresibilidad, z , (3) cocientes del estequiométricos del agua a la huésped, o (b) cancelación del comportamiento curvilíneo en estos tres factores.

La confirmación más reciente de la validez de la ecuación de Clausius-Clapeyron para los hidratos fue hecha por Handa (1986b, c), que midió el calor de la disociación que usaba la calorimetría normal de parafina que forman los hidratos simples. **Tabla 1.33** muestra los valores para la entalpía de disociación de hidrato comparada con las calculadas con la ecuación de Clausius-Clapeyron por Sloan y Fleyfel (1992).

Las derivaciones, consideran el uso de la ecuación de Clapeyron para hidratos en sistemas binarios y multi componentes. El problema en el uso de la ecuación de Clapeyron se desarrolla de la naturaleza no-estequiométrica de la fase del hidrato. Ese problema no es afortunadamente substancial en el caso de equilibrios de hidrato, porque la naturaleza no-estequiométrica no cambia significativamente bajo pequeños rangos de temperaturas. En el punto de congelación, donde el número de hidrato se calcula generalmente, la no estequiometría es esencialmente idéntica para cada sistema trifásico en una salida infinitesimal de cualquier lado del punto cuádruple. [42]

Entalpía de disociación y ocupación de las cavidades

La evidencia de la entalpía para las estructuras I, II, y H se presenta para sugerir que el tamaño de la huésped fija el calor de disociación. Es decir, el calor de la disociación para la estructura del hidrato es determinado por la cavidad ocupada.

Una aproximación de la ingeniería para el ΔH_d no es sólo una función de los enlaces de hidrógeno en el cristal, pero también una función de la ocupación de la cavidad. Porque la

ecuación de Clausius-Clapeyron determina el calor de formación del hidrato por las pendientes de diagramas $\ln P$ contra $1/T$, uno puede determinar fácilmente relaciones entre calor de la disociación.

La evidencia para tal relación es como sigue: La pendiente de la línea de la disociación del hidrato ($\ln P$ contra $1/T$) se relaciona directamente con los tamaños de la cavidad ocupados por los huéspedes, según las indicaciones de las figuras en el **Anexo A1**.

En la **Tabla 1.34** datos actuales para 19 formadores de hidratos de estructuras H a lo largo de en cuatro líneas fase univariable. Con solamente 3 excepciones la entalpía de formación de hidrato es de $79.5 \text{ kJ/mol} \pm$ el 7%. En cada caso el metano ocupa los 5^{12} y las $4^3 5^6 6^3$ jaulas mientras que el huésped más grande ocupa la jaula $5^{12} 6^8$.

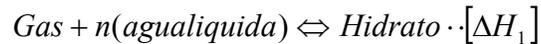
Determinación del número de hidratación

El número de la hidratación se puede obtener para dos métodos directos e indirectamente, el primer método fue abandonado a favor del segundo. El método indirecto sigue siendo hoy funcionando, y se basa en el cálculo de los entalpías de la formación del hidrato, del gas, del agua y del hielo. En este concepto indirecto está la ecuación usada de Clapeyron y el método de Miller y Strong.

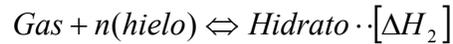
Usando la ecuación de Clapeyron para obtener el numero de hidratación

Este método para obtener número de hidrato fue propuesto originalmente por de Forcrand (1902) quien utilizo la ecuación de Clapeyron para obtener el calor de la disociación de, datos trifásico de presión-temperatura. Con este método más exacto muchas excepciones fueron encontradas a la regla de Villard. El resumen histórico indica que, mientras que el número de las moléculas de agua hidratadas fue pensado comúnmente para ser un número entero, ese número entero fue determinado con frecuencia para diferenciar a partir del 6 particularmente después de que Forcrand había propuesto su método.

El método considera el equilibrio de gas y de n moles de agua líquida (o del hielo) con los hidratos de cualquier lado del punto del hielo



Ecuación 1.85



Ecuación 1.86

La **ecuación 1.85** para los equilibrios de Lw-H-V se puede restar de la **ecuación 1.86** para los equilibrios de I-H-V en el punto cuádruple Q1 (aproximadamente 273 K), con el resultado del número de moles de agua líquida convertidos a hielo:



Ecuación 1.87

Donde

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Porque la entalpía de la fusión (ΔH_f) del agua es bien sabida, ΔH_3 , la diferencia en los valores de ΔH de las **ecuaciones 1.85** y **1.86**, se puede dividir por ΔH , para obtener n, el número moles de agua (o hielo) convertidos a hidratos.

Este método se ha encontrado ser mucho más exacto que el método directo. Una razón de su exactitud se relaciona con la determinación de ΔH_1 y ΔH_2 (Lw-H-V o I-H-V) de mediciones trifásicas de equilibrio de presión y temperatura vía la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Ecuación 1.88

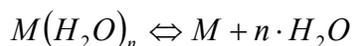
Donde ΔH se puede tomar como el cambio de entalpía en la ecuación 1.85 o 1.86, ΔV es el cambio de volumen correspondiente, y P y T son los puntos del equilibrio de la fase a lo largo de la línea trifásica apropiada.

Este método indirecto evita problemas de meta-estabilidad y de la obstrucción en el método directo porque las mediciones de Presión y Temperatura están en equilibrio y no son dependientes de las cantidades de cada fase presente. La pregunta sobre la validez del método se centra en la validez de la ecuación de Clapeyron a los equilibrios trifásicos del hidrato.

La **Tabla 1.35** muestra los valores dados en la literatura para los números de hidrato, todos obtenidos usando el método de Forcrand que usa de las diferencias de la entalpía alrededor del punto del hielo. No obstante los valores de Handa para las diferencias de la entalpía fueron determinados por calorimetría, mientras que otros valores enumerados fueron determinados usando datos de equilibrio de fase y con la ecuación de Clausius-Clapeyron. El acuerdo parece ser muy bueno para los hidratos simples. Observe también que el relleno del hidrato es fuertemente dependiente de la presión y la temperatura, así que las comparaciones exactas se pueden hacer solamente en las condiciones idénticas.

Numero de hidrato por el método de Miller y Strong

Después de método de Clapeyron y Forcrand, un tercer método para la determinación del número del hidrato, propuesta por Mollier y Strong (1946), fue determinado para ser aplicable cuando los hidratos simples fueran formados de una solución con un inhibidor, tal como una sal. Propusieron que una constante de equilibrio termodinámica K esté escrita para la reacción física de la ecuación 1.89 para producir un mol del huésped M, y los n moles de agua a partir de un mol de hidrato. Escribiendo la constante de equilibrio K como múltiplo de la actividad de cada producto sobre la actividad del reactivo, cada uno elevado a su coeficiente estequiometrico uno obtiene:



Donde $M(H_2O)_n \equiv \text{Hydrate (H)}$

$$K = \frac{(a_M)(a_W)^n}{a_H}$$

Ecuación 1.89

La constante de equilibrio termodinámica de la reacción K, se asume ser en función de la temperatura solamente. En la **ecuación 1.89**, a_M es la actividad del huésped en la fase vapor, es igual a la fugacidad del componente puro dividido por ése en el estado estándar, normalmente 1 atmósfera. La fugacidad del vapor puro es una función de la temperatura y de la presión, y se puede determinar con el uso de un coeficiente de fugacidad. El método también asume que a_H , la actividad del hidrato, es esencialmente constante en una temperatura dada sin importar las otras fases presentes.

La actividad del agua a_W en la **ecuación 1.89** se toma normalmente como unidad sin hacer caso de la solubilidad del gas. A una temperatura dada, si un inhibidor tal como una sal está presente, la actividad del agua disminuye, la actividad del gas debe aumentar para mantener un producto constante K a esa temperatura. Así escribiendo a una segunda ecuación para la formación de un hidrato de un líquido inhibido conseguimos:

$$a_M \cdot a_W^n = K \cdot a_H$$

Sin el inhibidor **Ecuación 1.90**

$$a'_M \cdot a_W'^n = K \cdot a_H$$

Con el inhibidor **Ecuación 1.91**

Restando **Ecuación 1.90 de Ecuación 1.91**, con la constante del lado derecho, uno puede sustituir la actividad del huésped M por su fugacidad (si la misma fugacidad estándar del estado se utiliza para ambas actividades) para obtener:

$$f_M \cdot a_W^n = f'_M \cdot a_W'^n$$

Ecuación 1.92

Cayendo los subíndices y recordando que (') denota la presencia de un inhibidor. La ecuación (Eq 4.33) se puede cambiar para obtener el número de hidrato (n) como:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{f}{f'}\right)}{\ln\left(\frac{a'}{a}\right)}$$

Ecuación 1.93

En la ecuación 1.93 la actividad del agua pura (a) es unitaria y la actividad del agua con el inhibidor (a') es el producto de la concentración de agua (x_w) y del coeficiente de actividad (y_w). Se sabe la concentración del agua y el coeficiente de actividad se obtiene fácilmente de las características coligativas para el inhibidor, tal como la depresión del punto de congelación. Por ejemplo la actividad del agua en soluciones acuosas de cloruro de sodio se puede obtener de Robinson y alimenta (1959, p 476) o de cualesquiera de varios manuales de la química y de la física.

Con los datos antedichos, la **ecuación 1.93** indica que el número de hidrato (n) se puede obtener desde mediciones del aumento de la presión del hidrato con un inhibidor presente a una temperatura dada. La fugacidad se puede calcular para un componente puro de cualquiera de un número de métodos termodinámicos dados una temperatura y una presión. Solamente en el caso de un gas ideal (presión muy baja o mismo temperatura alta) se podría ser reemplazada las fugacidades por la presión.

Debe ser observado que este método contiene varias asunciones dominantes, como las siguientes:

1. Que la ocupación del hidrato no cambia sobre la región de presión y de temperatura consideradas.
2. Que la constante de equilibrio K no cambia cuando el inhibidor se agrega al líquido acuoso, pero que es solamente función de temperatura,

3. Que la actividad de la fase del hidrato es constante a una temperatura dada sin importar las otras fases presentes,
4. Que la presencia del vapor de cualquier componente con excepción del hidrato anterior se puede descuidar, incluyendo cualquier agua o inhibidor presente en el líquido, y,
5. Que la fase acuosa sin el inhibidor es pura agua.

Las excepciones se pueden encontrar a las suposiciones antedichas y por lo tanto el método se pudo esperar ser más limitado que el método de Forcrand. Por otra parte, el método de Forcrand requiere más datos. Rouher y Barduhn (1969) indican que resultados mejores están alcanzados por el método Millar y Strong cuando las soluciones del NaCl están en el rango entre 5 y 15 % peso.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Geometría de la celda de hidrato [23].	11
Tabla 1.2: Descripción de la estructura de celdas para hidratos de metano [23].	18
Tabla 1.3: Razón de diámetros de las moléculas con diámetro de la cavidad para distintos huéspedes en una estructura de hidratos.....	22
Tabla 1.4: Cuocientes de las estructura H para alcanos y cicloalcanos con metano en las cavidades pequeñas [23].....	24
Tabla 1.5: Estructura H, tamaño de la molécula de hidratos y las presiones de formación de hidratos a 273 K, para una serie homologa de metil-butano y metil-pentano [23].	25
Tabla 1.6: Estimación de gas natural en depósitos de Hidratos [23].....	46
Tabla 1.7: Estimación de carbono orgánico [21].....	47
Tabla 1.8: Propiedades comunes de los hidratos de gas comparadas con hielo [21][23]....	51
Tabla 1.9: Propiedades espectroscópicas de los hidratos de gas comparado con hielo [21][23].	52
Tabla 1.10: Propiedades mecánicas de hidratos comparadas con hielo [23].....	53
Tabla 1.11: Propiedades termodinámicas hidratos comparadas con hielo [23].	55
Tabla 1.12: Propiedades térmicas y eléctricas hidratos comparadas con hielo [23].	55
Tabla 1.13: Propiedades Térmicas y Eléctricas hidratos comparadas con hielo [21].	56
Tabla 1.14: Diferentes Fuerzas impulsoras usadas para nucleación [63].....	58
Tabla 1.15: Términos de la ecuación 1.7 para la nucleación de etano a 277,8 K.....	62
Tabla 1.16: Parámetros en ecuación 1.16 [55].	73
Tabla 1.17: Parámetros cinéticos (K^*) para la formación de hidratos de metano y etano.	78
Tabla 1.18: Valores de K obtenidos por Skovborg para metano (CH_4), etano (C_2H_6) y fluidos reales a 274K en función de la velocidad de agitación [66].....	81
Tabla 1.19: Listado de datos de cinética de disociación de hidratos.....	86
Tabla 1.20: Constantes de velocidad para CH_4 [68].....	91
Tabla 1.21: Formación hidratos para condiciones trifásicas de un componente gaseoso [59].	98
Tabla 1.22: Componentes del Gas Natural y sus puntos cuádruples [59].	99

Tabla 1.23: Exactitud y aplicabilidad de los valores de K_{vsi} comparado con los valores entregados por el método estadístico termodinámico [56].	112
Tabla 1.24: Parámetros a utilizar en la ecuación 1.67. Para temperaturas debajo de Temperatura del G, el valor de ΔC_p se asumen cero [60].	115
Tabla 1.25: Enrejado y características termodinámicas de los hidratos del gas usados en este estudio. M1 y los M2 son cavidades grandes y pequeñas, respectivamente [60].	117
Tabla 1.26: Desviaciones absolutas medias de las presiones predichas en la disociación de hidratos simples de gas [60].	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Cristal de hidrato de metano [21].....	7
Figura 1.2: Esquema de tres tipos de cavidades presentes en las estructura I y II de los hidratos de metano [22]. Las figuras 1.2a puede ser estructuras I si es ocupada por gases simples, sin embargo Figura 1.2c son estrictamente estructura II, como también figura 1.2b es específicamente estructura I.....	9
Figura 1.3: Estructuras de los dos tipos de cavidades únicas que poseen los hidratos de metano tipo H [22].....	10
Figura 1.4: Diagrama de Schlegel para Tetradecahedro ($5^{12}6^2$).....	13
Figura 1.5: Diagrama de Schlegel para Hexadecahedro ($5^{12}6^4$).....	13
Figura 1.6: Diagrama de Schlegel para Irregular dodecahedron ($4^35^66^3$).	14
Figura 1.7: Diagrama de Schlegel para Icosahedron's ($5^{12}6^8$).	14
Figura 1.8: Estructura unitaria de un Cristal de hidrato tipo sI [1].....	16
Figura 1.9: Unión de cinco poliedros 5^{12} por dos poliedros $5^{12}6^2$ para la estructura I [1]. .	16
Figura 1.10a)- Estructura unitaria de un Cristal de hidrato tipo sII.....	17
Figura 1.11: Perspectivas para la estructura sH.....	19
Figura 1.12: Limite de fases de los hidratos de metano [21].....	31
Figura 1.13: Anomalías geoquímicas en la base del hidrato. Gráficos que demuestran la relación entre la concentración de los iones del cloruro en el agua de una muestra de sedimento y la cantidad de hidrato de gas presente antes de la disociación [21].....	33
Figura 1.14: Diagrama de equilibrio de hidrato de metano con agua salada y agua dulce [3]	34
Figura 1.15: Condiciones de equilibrio de estabilidad de hidratos para diferentes moléculas huésped [2]	35
Figura 1.16: Diagrama de estabilidad del hidrato para zonas árticas con permafrost (GHSZ en Permafrost). Basados en [21].....	36
Figura 1.17: Diagrama de estabilidad de hidratos de metano en aguas profundas en márgenes continentales. Basados en [21].	37
Figura 1.18: Diagrama de estabilidad de hidratos a latitudes subsolares	38

Figura 1.19: Ubicaciones en el mundo con presencia de hidratos en zonas oceánicas o permafrost. [21].	39
Figura 1.20: Vetas de hidratos de gas en sedimentos	41
Figura 1.21: Hidratos de gas en granos diseminados en un testigo de Mallik (Canada)	41
Figura 1.22: Nódulos de hidratos de gas en un testigo sacado por la ODP, Leg 164, Universidad de Tokio.	41
Figura 1.23: Capas masivas de hidratos puro obtenido en un testigo en Vancouver Island.	42
Figura 1.24: Trayectoria isotérmica para calcular el ΔG para la formación del hidrato del agua y del vapor [63].	59
Figura 1.25: Dibujo hipotético de crecimiento de un cristal de hidrato [64].	66
Figura 1.26: Modelo conceptual de transferencia de masa desde la fase masiva a la de hidratos [63].	70
Figura 1.27: Diagrama de presión-temperatura de sistemas metano-agua o nitrógeno-agua en la región de hidratos [59].	96
Figura 1.28: Diagramas Presión-temperatura para sistema hidrocarburo+agua [59].	99
Figura 1.29: Diagrama de Presión-Temperatura	101
Figura 1.30: Diagramas de presión y temperatura en sistemas Hidrocarburos + agua con puntos cuádruples superiores con influencia de inhibidores (metanol) [59].	102
Figura 1.31: Diagramas de Temperatura-Composición para metano y agua [59].	104
Figura 1.32: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el metano (Carson and Katz, 1942).	109

2 CAPITULO 2

METODOS DE DESESTABILIZACION Y TECNOLOGIAS DISPONIBLES

TABLA DE CONTENIDOS

2	CAPITULO 2:	150
2.1.	INTRODUCCION	151
2.2.	FUNDAMENTOS DE PROCESOS DE RACTORES BATCH	153
2.2.1.	Conceptos para la producción de hidratos de gas en reactores batch	153
2.2.2.	Hidratos de metano más sedimentos	159
2.2.3.	Factores claves para la síntesis de hidrato de metano puro	159
2.2.4.	Consideraciones para escalar a tamaño de muestras grandes	160
2.3.	METODOS DE PRODUCCION DE HIDRATOS EN LABORATORIO	161
2.3.1.	Descripción General del proceso del laboratorio del HNEI	161
2.3.2.	Metodología de producción de hidratos de metano (HM)	162
2.3.3.	Diagrama de flujo del proceso del laboratorio de HNEI	165
2.3.4.	Sistema de adquisición de datos	166
2.4.	DESCRIPCION DE LOS METODOS DE DESESTABILIZACION PROPUESTOS PARA RECUPERACION DE GAS DESDE HIDRATOS	168
2.4.1.	Introducción	168
2.4.2.	Métodos y modelos	168
2.4.3.	Método de estimulación térmica	170
2.4.4.	Método de despresurización	174
2.5.	DESTABILIZACION DE HIDRATOS POR INYECCION DE INHIBIDORES	178
2.5.1.	Descripción y elección del inhibidor	178
2.5.2.	Propiedades del metanol	178
2.5.3.	Modelos de inyección de inhibidor	181
2.5.4.	Análisis de correlaciones	183
2.5.5.	Experiencia en campo gasífero de Messoyahka	191
2.5.6.	Discusión y análisis de modelos	200
2.6.	REVISION DE LAS TECNOLOGIAS PRESENTES APLICADAS AL PROCESO DE EXTRACCION DE GAS NATURAL	203
2.6.1.	Plataformas costa afuera	204
2.6.2.	Métodos de perforación	216
2.6.3.	Herramientas para la perforación en alta mar	231
2.6.4.	Terminación del pozo (Well completion)	236
2.6.5.	Transporte de Gas Natural	247
2.5.5.	Planta de procesamiento de gas natural	247
2.6.	Selección de alternativas de proceso general de extracción	291
2.6.1.	Extracción de gas natural vía gasoductos	309
2.6.2.	Transporte vía barcos contenedores de gas	310
2.6.3.	Sistema FPSO	311
	Índice de figuras	315
	Índice de tablas	316

2.1. INTRODUCCION

Una variedad amplia de procesos y técnicas se han utilizado para sintetizar los hidratos de gas en laboratorio. Cada uno produce un producto final que puede ser altamente conveniente para algunos tipos de prueba experimental, mientras que para otras son inadecuados. Aquí, nos centraremos en la producción en laboratorio de hidrato policristalino puro de metano.

En el presente capítulo, primero explicaremos dos métodos para producir el hidrato de metano en laboratorio, porque dependiendo del método de producción de hidrato, obtenemos diversos datos de equilibrio y de calidad de los compuestos. Los métodos propuestos para la producción de hidrato de metano son: el reactor batch (BR) y el reactor de estanque agitado continuo (CSTR). Veremos la diferencia y el resultado comparado.

En la segunda sección repasaremos los métodos de descomposiciones de hidratos propuestos en la literatura. Los métodos que repasamos son: estimulación térmica, descompresión, inyección de inhibidores y métodos combinados. Finalmente los métodos que utilizaremos serán inyección de inhibidores, los cuales serán revisados en la sección siguiente, debido al trabajo realizado en los laboratorios del Hawaii Natural Energy Institute (HNEI).

La descripción y la especificación de los sistemas necesarios para el desarrollo de las pruebas de desestabilización, serán revisadas en dos secciones. Primero mostraremos el sistema de control de presión con los diagramas de flujo. De igual forma mostraremos el sistema de inyección inhibidor a alta presión (IIS). En ambos sistemas están instalados los sistemas de adquisición de datos (ADS), los cuales también serán revisados.

A continuación, los parámetros de las pruebas serán especificados y entregarán los fundamentos para la elección de un perfil óptimo. Detallaremos el tipo de prueba realizada con su metodología experimental. Entonces, se entregará en este capítulo los datos obtenidos en el sistema de adquisición de datos con su respectivo análisis. El resultado del

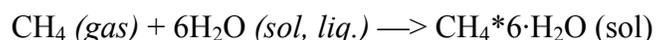
análisis obtenido será discutido y se generarán las conclusiones para ser utilizadas en los próximos capítulos para la estimación de liberación de gas.

Como una tercera sección, se revisará la tecnología disponible para el proceso de producción de hidratos. Esto quiere decir, todo lo referido a los equipos, tecnologías y procedimientos para poder emplazar la línea de proceso de producción de gas natural a partir de hidratos de metano. Las revisiones de plataformas, transporte y proceso de limpieza de gas, serán abordadas en esta sección.

2.2. FUNDAMENTOS DE PROCESOS DE RACTORES BATCH.

2.2.1. Conceptos para la producción de hidratos de gas en reactores batch

Muestras de hidratos de metano policristalinos pueden ser eficientemente sintetizadas por el desarrollo de la reacción general:



En la figura 2.1 se muestra la síntesis de hidratos de metano y condiciones de templado en relación a los diagramas de fase agua-metano. EL área superior de la línea azul muestra la zona de estabilidad de hidratos. El trazado hecho con las líneas negras desde A hasta F, es el proceso de síntesis del hidrato de metano desde hielo más mezcla de gases. Para este tipo de síntesis se utiliza hielo a 250K como semilla para la nucleación de hidratos. Estas semillas son presurizadas a 25 MPa.

El calentamiento de la mezcla a través del punto de fusión de H₂O (C) y hasta los 290K (C-D-E) promueve la conversión completa y eficiente de hielo a hidrato de gas. Las muestras, entonces, se enfrían a 250 K (F), y se pueden después conservar (F1) y sacarlas del aparato, o templar a las condiciones cercanas a la curva del equilibrio (F2, F3). Los números “n” representan la estequiometría del hidrato bajo varias condiciones.

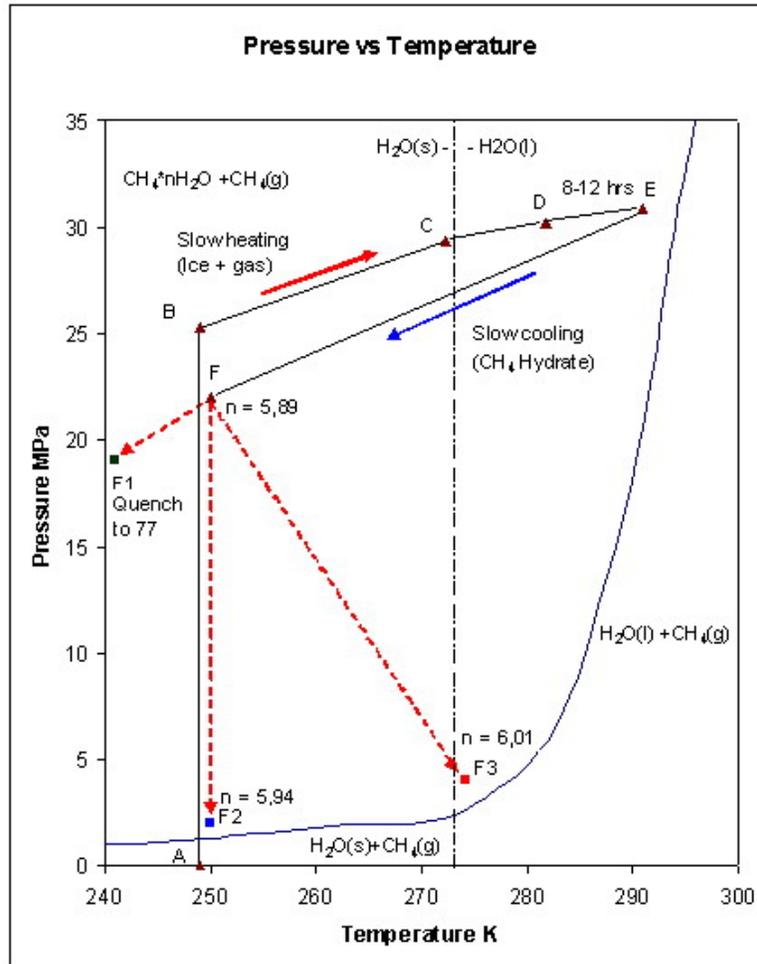


Figura 2.1: Diagrama de síntesis de hidratos de metano [2].

Este producto es obtenido por mezcla y por calentamiento regulado del tamizado granular de “semilla” de hielo y de gas CH₄ frío presurizado en un reactor de volumen constante (Figura 2.2).

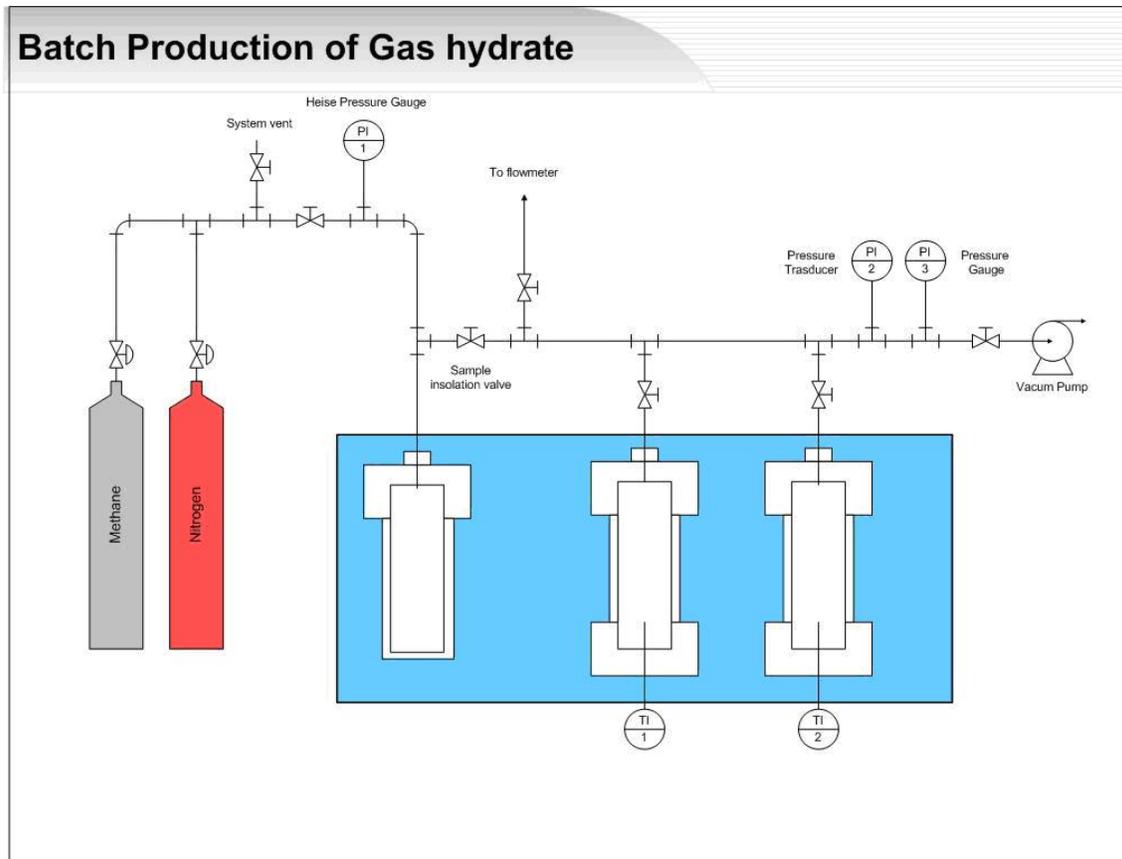


Figura 2.2: Diagrama de producción de hidratos de metano en un reactor batch [3].

La historia de presión y temperatura de una síntesis de hidratos con dos muestras durante la reacción de formación de hidratos con razón de 5,9/1 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ se muestra en la figura 2.3. :

El historial es calentamiento del hielo sólido con una mezcla de gases cuando se inician las mediciones de la reacción. Aumentando la temperatura lentamente a 290K, durante 8 a 15 horas de proceso, se promueve la reacción completa. La reacción completa es anunciada por una conocida caída de presión (ΔP_r) desde el inicio hasta el final, relativo a la extrapolación de las curvas de P-T.

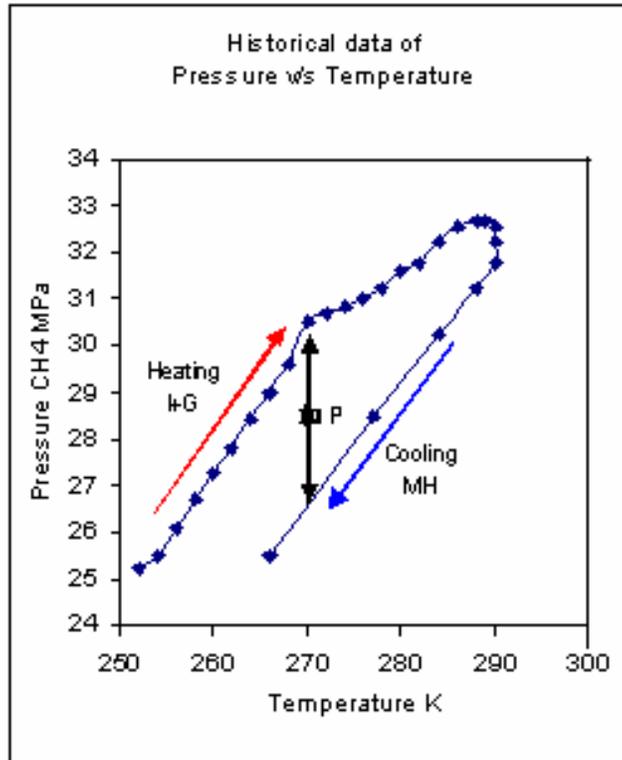


Figura 2.3: Datos históricos de P vs. T en la síntesis de hidratos [1]

El perfil de temperatura lograda y los tiempos de las experiencias durante la formación de hidratos son comúnmente como los datos que muestra la figura 2.4. El perfil térmico de una muestra cambia cerca del punto de fusión de H_2O , se mantiene en el tiempo la temperatura hasta cambiar de fase.

Este periodo donde la termocupla de la muestra permanece constante en el punto de fusión del agua, indica que una fracción cuantificable de la semilla de hielo se derrite. Esta etapa ocurre en un periodo de 1,2 horas. La conversión total del agua a hidrato requiere un tiempo de 8 a 12 horas. La caída de presión ΔP , sobre la etapa temprana de fusión no es tan grande como la predicha para una fusión de todo el hielo residual.

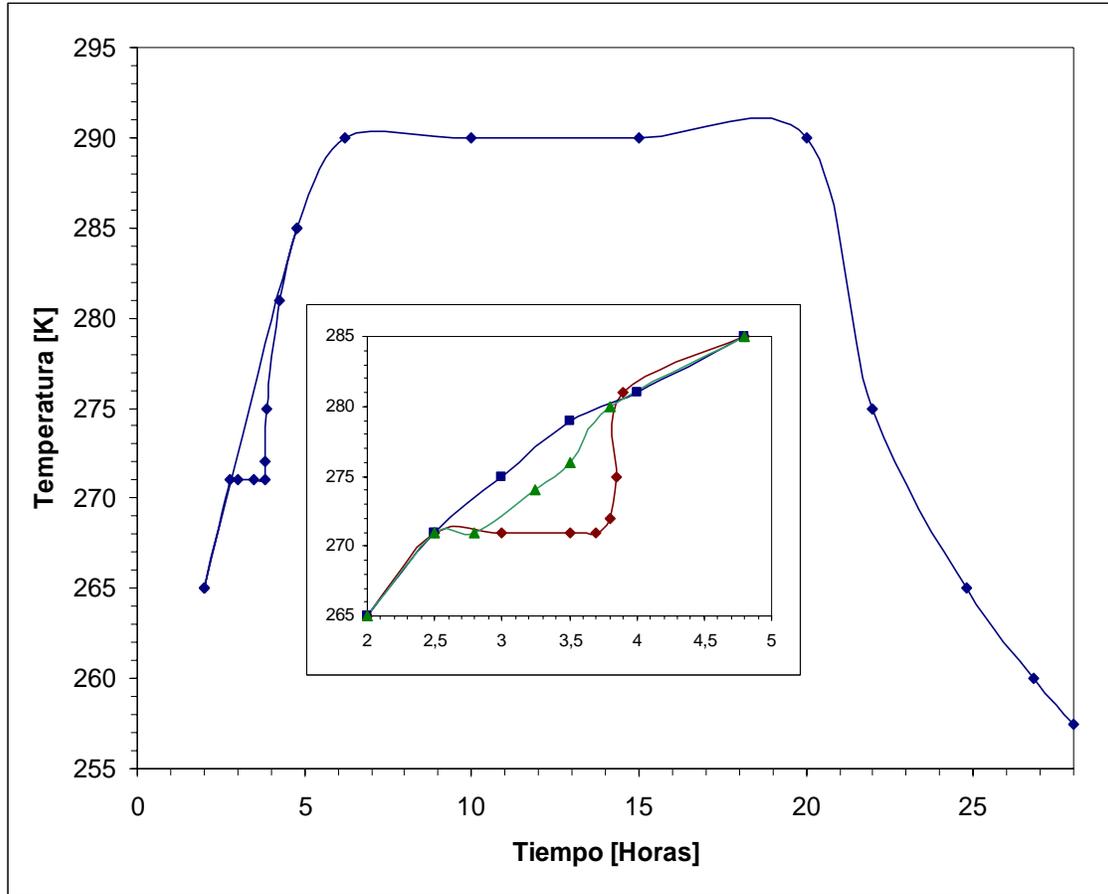


Figura 2.4: Datos históricos de temperatura y tiempo para la síntesis de hidratos de gas [1].

Este método de semillero para el nucleación y el crecimiento del hidrato permiten la síntesis acertada de los especímenes policristalinos de la prueba con tamaño de grano controlado y uniforme no detectable (250 K).

En esta etapa, la obtención de presiones y temperaturas deberían ser examinadas por cualquier indicación de congelamiento anómalo durante el ciclo de congelamiento, obteniendo una reacción incompleta.

Tal anomalía aparece como salto discontinuo en la presión y las lecturas de temperaturas en varios grados debajo de 273 K, producido cuando las cantidades pequeñas de agua sin reaccionar y sometida a sobrefusión se congelan repentinamente para formar hielo.

El proceso exotérmico de congelar incluso muy pequeñas cantidades de agua ($< 1,5$ vol. %) unidas con el aumento asociado de volumen, es fácilmente medido por las termocuplas y los transductores de presión internos. La presencia de tales discontinuidades requiere completar un ciclo de la muestra a través del punto de fusión del hielo una segunda vez para asegurar la finalización de la reacción.

Si no aparece ninguna anomalía en la refrigeración, las muestras podrían entonces ser extraídas del equipo. Para la toma de las muestras, estas deben ser ventiladas bajo la presión de CH_4 dentro del equilibrio del hidrato (~ 2 MPa a 250 K), después ser despresurizadas lentamente mientras se están congelando con nitrógeno líquido. La presión se debe mantener en la muestra para guardar el hidrato de gas dentro de su campo de estabilidad durante la fase inicial del procedimiento de congelamiento de abajo de 190K, pero la muestra debe ser ventada completamente antes de que se enfríe a 109K, donde cualquier metano presurizado residual en el espacio de poro cambiará a estado líquido.

Permitiendo el metano líquido situarse y congelarse, como la muestra esta congelada a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), resulta un material final medianamente explosivo y muy difícil de trabajar cuando es calentado de nuevo. Siguiendo el procedimiento de apagado, los recipientes pueden ser desconectados del aparato y ser abiertos. Los cilindros internos, que contienen las muestras son sacados de los recipientes y extraídas las muestras. Las muestras entonces se envuelven firmemente en hoja de aluminio y se almacenan adentro o directamente sobre el nitrógeno líquido.

El material que resulta es un agregado cohesivo de granos uniformemente finos, iguales, de granos blancos de hidrato de metano puro con racimos de tamaño de grano de $250 \pm 50 \mu\text{m}$. Las muestras que fueron empaquetadas inicialmente hasta la porosidad del 40% contendrán un $29 \pm 1\%$ de porosidad después de la reacción completa, debido al aumento del volumen que acompaña la conversión del hielo a hidrato del gas. La pureza del material final y la eficacia de la síntesis son altamente dependientes de adherir a ciertos procedimientos dominantes, discutidos a continuación. Las mediciones de gas liberado de las muestras

completamente reaccionadas demuestran que el hidrato de gas producido en las condiciones de prueba prescritas tiene una composición altamente reproducible de $\text{CH}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde $n = 5,89 \pm 0,01$.

2.2.2. Hidratos de metano más sedimentos

Las pruebas con muestras de mezclas de hidrato de metano más sedimento son producidas fácilmente premezclando o acodando los sedimentos con hielo granular en cada recipiente de la reacción antes de la admisión del gas CH_4 . Con el método estático de crecimiento, no hay migración de H_2O o del sedimento en muestras premezcladas, así es que las muestras se pueden “modificar para requisitos particulares” a cualquier mezcla deseada o de la secuencia de capas. Hasta la fecha, las muestras se han hecho con éxito con hidrato de metano puro inter-acomodado con horizontes discretos del material de partículas con tamaño de grano tan fino como $50\mu\text{m}$ y tan grueso como 2 milímetros ambos usando Al_2O_3 como sedimento artificial., sin cambios perceptibles en las capas durante la síntesis. Alternativamente, los sedimentos se pueden mezclar homogéneamente con las semillas de hielo antes de la síntesis para producir un producto final que siga siendo completamente mezclado.

2.2.3. Factores claves para la síntesis de hidrato de metano puro

Los procedimientos de síntesis descritos son altamente dependientes de los aspectos que influyen en la disponibilidad, transporte y concentración de hidratos de gas formados en el frente de crecimiento. Estos factores incluyen condiciones de presión y temperatura y una alta razón de superficie-volumen de los granos reactivos para minimizar el grosor del desarrollo de capas de hidratos a través del cual los reactivos deben pasar.

Los parámetros experimentales son integrales para una conversión completa y eficiente del hielo a hidrato de gas sin mediciones de segregación de una fase derretida masiva. Dichos parámetros se nombran a continuación.

- Mantención a un alta sobrepresión de metano sobre la curva de equilibrio de hidratos (25 a 33 MPa),
- Pendiente termal moderada (5-12 K/hr) y una subsiguiente mantención de la temperatura moderada de alrededor de 288-290K por unas 8 a 12 horas,
- Utilizar como semilla un grano inicial pequeño (<300 μm),
- Influencia de la historia del agua utilizada, más susceptible a reaccionar y formar hidrato si antes formó parte de alguno de ellos.

Finalmente, una conversión exitosa de granos de hielo a granos de hidratos podría también ser específica para nuestro método de preparación de hielo en orden de minimizar los defectos, impurezas, o granos de los bordes que pueden actuar como espacios para nucleación , pero este aspecto de la preparación de la muestra aún está sin verificar.

2.2.4. Consideraciones para escalar a tamaño de muestras grandes.

Los métodos y aparatos pueden ser adaptados para sintetizar el material en una variedad de configuraciones de muestra o escalas significativamente mayores en tamaño. Los factores que afectan la velocidad de la reacción y/o el requerimiento de flujo del calor del sistema, sin embargo, deberían ser entregados cuidadosamente tomando en cuenta las consideraciones para determinar las modificaciones apropiadas del aparato para asegurar la fabricación acertada del producto final deseado. Usando un compartimiento de depósito de gas que no se ha escalado con un tamaño de muestra creciente, por ejemplo, afectará la caída de presión relativa, debido a la reacción que alternadamente puede dar lugar a derretir parcialmente la muestra o afectar su estado termal.

Otros factores identificados en pruebas preliminares incluyen la pendiente termal extremadamente rápida (>20 K/hr) hasta temperaturas máximas, y sintetizando muestras grandes con los cocientes bajos de superficie-volumen, que pueden dar lugar a problemas del traspaso térmico durante la síntesis debido a la disipación escasa del calor exotérmico de la reacción de formación de hidrato de gas. En varios casos, se observó que la temperatura interna de la muestra sobrepasó significativamente la temperatura externa del baño debido a una escasa velocidad de transferencia de calor, resultado de la baja conductividad térmica del nuevo hidrato formado y de la naturaleza porosa de la muestra.

2.3. METODOS DE PRODUCCION DE HIDRATOS EN LABORATORIO.

2.3.1. Descripción General del proceso del laboratorio del HNEI.

El proceso se basa en el ciclo de enfriamiento y calentamiento revisado anteriormente. La producción del hidrato del metano en el laboratorio de HNEI, utiliza 2 a 3 veces este ciclo para obtener mejores resultados en la pureza del HM. Este ciclo se realiza dentro de un refrigerador que en su interior tiene un reactor, a diferencia de otros laboratorios que utilizan baños térmicos. El control de la temperatura de reacción y del ciclo de enfriamiento y calentamiento tiene lugar utilizando el encendido y apagado del refrigerador teniendo como parámetros de referencia la temperatura del interior del refrigerador y del reactor.

Para incrementar la presión del gas, se utiliza una bomba manual conectada a un acumulador. El agua inyectada en el acumulador desplaza al gas y aumenta su presión. En este acumulador, el gas se comprime, para ser utilizado en la reacción.

El proceso tiene dos reactores para la producción de HM a la vez. Las variables que necesitan medición y control son: presión en el acumulador y en el reservorio de gas, temperatura en el refrigerador, temperaturas del testigo y presión en los reactores.

El control en este ciclo y la influencia de la medición de estas variables son fundamentales para obtener un testigo con alto contenido de hidrato de metano. Basado en el equilibrio de

los datos, elegimos los parámetros: pendiente de enfriamiento, pendiente de calentamiento, presión y temperatura en el ciclo de producción de hidrato de gas.

El gas consumido puede ser calculado con balances de materia total y balance de energía. Es importante realizar los balances para entender los consumos de gas, velocidades de reacción, cinética del proceso y lograr calcular o medir la concentración del hidrato de metano obtenida en la reacción.

2.3.2. Metodología de producción de hidratos de metano (HM)

Este método de producción de hidrato de gas, específicamente hidrato de metano, está basado en la nucleación con semillas de hielo. Es un proceso por lotes o batch para producir el HM. Este proceso comienza con la producción del grano del hielo con un tamaño específico. Este material, hecho a partir de agua triple destilada (o puede utilizar el agua del océano filtrada), es machacado, molido, y tamizado a 180-250 μm para homogeneizar el tamaño de la semilla.

Cada reactor vacío es congelado a 265K. Cuando se alcanza la temperatura ambos reactores son llenados con una masa conocida de semillas de hielo, empacadas con una porosidad de un 20 a 40%. Luego son reinstalados en el refrigerador antes de que el hielo comience a derretirse.

Con el hielo en el interior de los reactores, se vuelve a enfriar a 250K. Una vez conseguida la temperatura, se procede a extraer el aire que contienen los reactores, acumulador y estanque reservorio de gas. Para este procedimiento se utiliza una bomba de vacío y nitrógeno como gas inerte. Esta etapa se realiza para evitar posibles explosiones en los equipos. Se debe tener claro que metano a altas presiones combinado con oxígeno causa explosiones. Para este vaciado de aire, se extrae el aire con la bomba de vacío, para luego llenar con nitrógeno el volumen de aire extraído. Este procedimiento se realiza mínimo 3 veces.

En la próxima fase se presuriza el gas metano con la bomba manual en el acumulador. Para esta operación, se necesita drenar el agua del acumulador, llenar de metano las líneas, llenar el acumulador a la máxima presión de la fuente de metano y después presurizarlo con una bomba manual.

Para drenar 2/3 de agua desde el acumulador al tanque, se llena a 200psig de metano el acumulador. Este equipo tiene una capacidad de 1 galón (3785,412 cm³). Por lo tanto, se deben extraer de este 2500 cm³ aproximadamente. Para esta medición se utilizan vasos graduados o un flujómetro.

Luego se debe llenar el acumulador a la presión máxima permitida por la botella de gas metano al utilizar un regulador de alta presión. La presurización se logra con la bomba manual que aumenta la presión en el acumulador hasta 35MPa (5076 psig). Si la presión no es obtenida, se necesita repetir el procedimiento de drenar agua usando la presión del gas en el acumulador. Una vez obtenido los 5000 psig, se termina con la presurización con la bomba manual.

Se continúa el proceso al presurizar el depósito de reserva, enviando el gas desde el acumulador. Ahora es necesario enfriar el gas del depósito hasta una temperatura de 250K (TI-03). Se espera que el gas esté a una temperatura de 250K y logrado lo anterior se separa el acumulador del depósito del metano. Una vez Presurizado y obtenida la temperatura en el depósito de 250K, se procede a conectar los reactores con el depósito de reserva de gas.

En esta fase la presión disminuye debido al aumento del volumen total de los recipientes que contienen metano, donde la presión del sistema alcanza cerca de 4800 psig. Se debe asegurar el recobro de la temperatura a 250K en los reactores. Una vez alcanzada la temperatura, se debe revisar todos los parámetros iniciales como: presión constante en manómetro PI-02, revisar fugas en las líneas, temperatura 250K y el sistema de control y de adquisición de datos. Después de esta revisión, se comienza con un ciclo de enfriamiento y más adelante se procede con un ciclo calentamiento.

El primer ciclo comienza hasta alcanzar los 250K, luego se procede con el calentamiento de los reactores con una rampa termal moderada en un rango de 5 a 12 K/hr. El proceso siguiente es mantener la temperatura a condiciones tibias en el rango de 285 a 290 K durante unas 8-12 horas. Después de pasado el tiempo se comienza con el enfriamiento con una rampa termal igual a la de calentamiento hasta obtener 250K. En cada ciclo, son obtenidos datos de presión y temperatura de reactores. Cuando se alcanza la temperatura, se mantiene 2 a 4 horas, antes de comenzar un segundo ciclo.

2.3.3. Diagrama de flujo del proceso del laboratorio de HNEI.

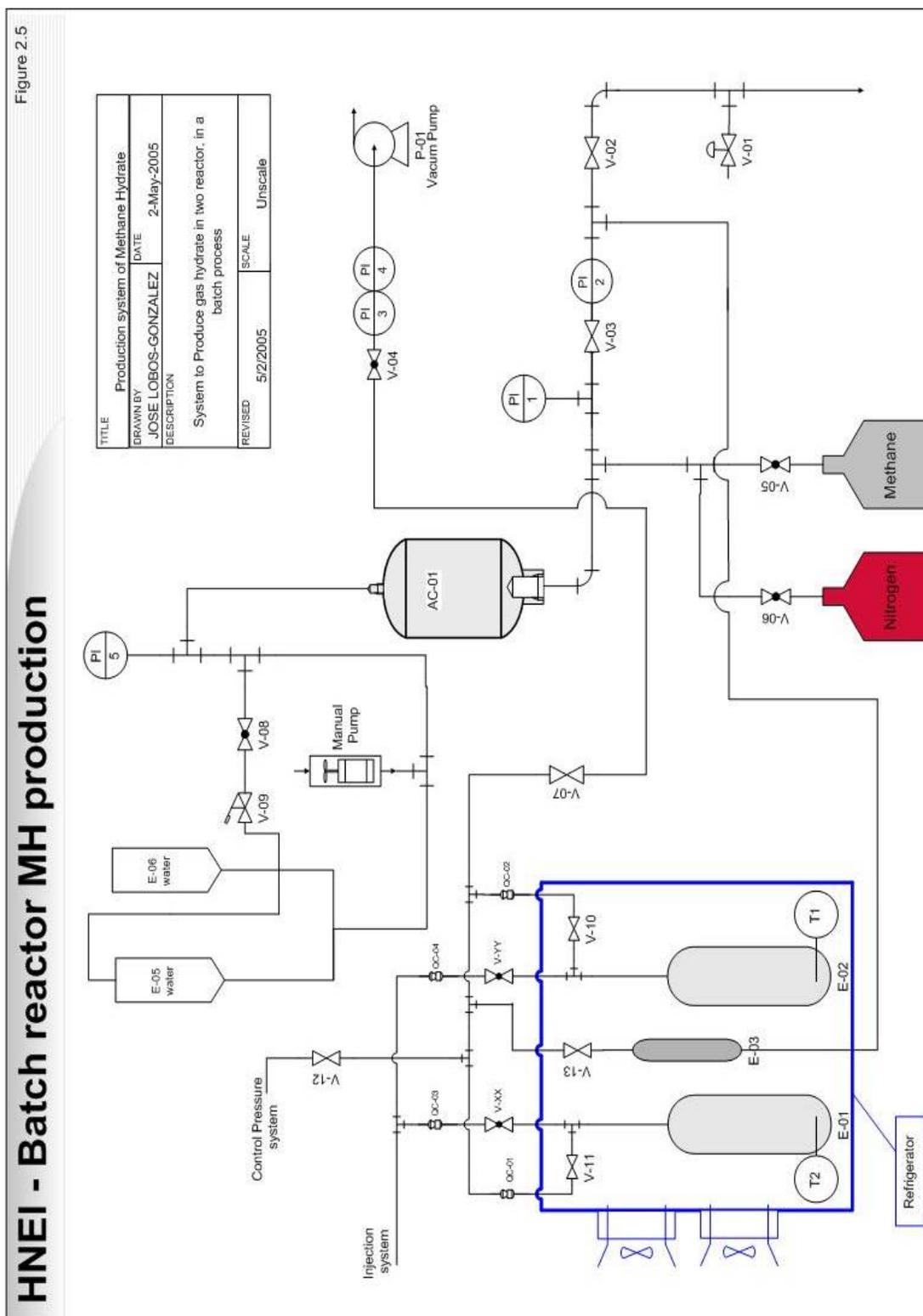


Figura 2.5: Proceso Batch para producción de hidrato de metano usado en la Universidad de Hawaii, en el laboratorio HNEI, EEUU.

2.3.4. Sistema de adquisición de datos.

Los datos obtenidos de presión y temperatura en el tiempo son fundamentales para los estudios y análisis. Para poder adquirir los datos desde las termocuplas y transductores de presión, que envían señales análogas de 4 a 20 mA o 0 a 5 V, se utiliza una tarjeta para conversión análogo-digital National Instrument, conectada por señal digital a un computador. La tarjeta utilizada para esta operación es una NI N° CS-2042-RTO.

Respecto de los instrumentos de medición, se utilizan termocuplas, termistores y transductores de presión. Hay tres termistores; dos en los reactores y uno en el refrigerador; y para medir la presión en el reactor existe un transductor de presión. El modelo del transductor de presión es un 68073-22 (Cold & Palmer). Este instrumento adquiere la señal de presión de los reactores cada cierto intervalo de tiempo (parámetro ajustable en rangos de segundos, minutos u horas) en la producción de hidrato de gas. Con este control de la presión se puede ver el comportamiento del proceso.

La señal enviada por TI-01 y TI-02 son la temperatura que existe dentro de los reactores. Con estas mediciones se controla los ciclos de frío-calor, usando el promedio con los otros termistores TI-03 que miden la temperatura en el refrigerador. El promedio de la temperatura (TI-01, TI-02 y TI-03) se utiliza como parámetro de control de los ciclos de frío-calor. El diagrama de control del sistema, mostrado en **Figura 2.6**, detalla las líneas de señales de entrada y salida de la computadora. El cambio de temperatura en el refrigerador se obtiene por control on/off de éste.

El software que adquiere y procesa los datos de presión y temperatura es el Labview 6.1. Con este programa se puede procesar los datos obtenidos y controlar la temperatura en el refrigerador. Un control on/off programado en este software, es utilizado para obtener la temperatura deseada en los reactores.

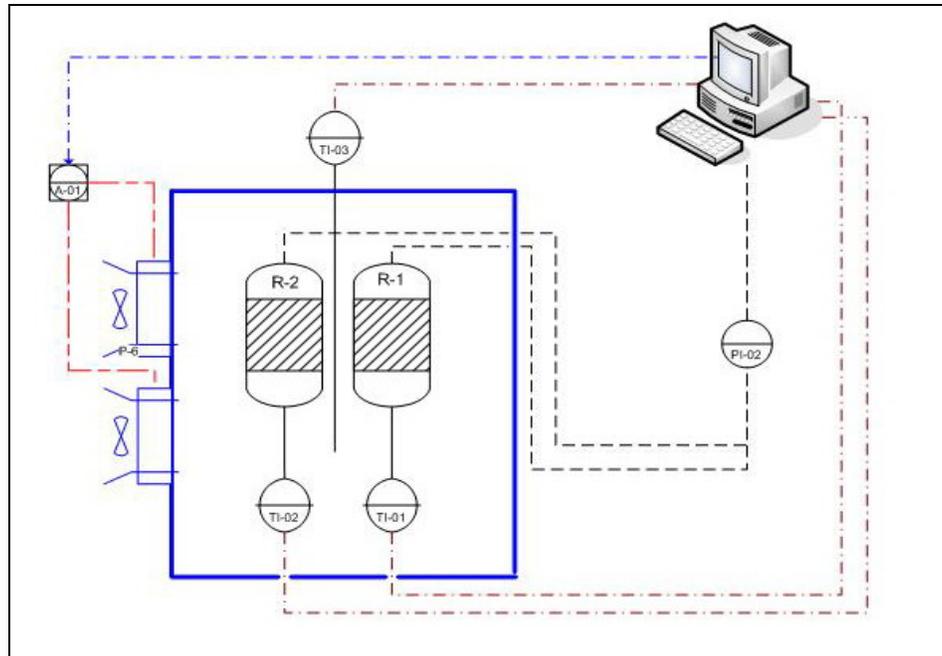


Figura 2.6: Flujo de señales de entrada y salida del computador.

2.4. DESCRIPCION DE LOS METODOS DE DESESTABILIZACION PROPUESTOS PARA RECUPERACION DE GAS DESDE HIDRATOS.

2.4.1. Introducción

Los métodos para extraer el gas propuestos no tienen experiencia industrial, excepto en Messoyahka. En cambio en otros lugares como en Mallik (Canadá) los pozos solo han sido de estudios y/o exploratorios.

Reconocidos y caracterizados los recursos de hidratos continentales o del permafrost, surge la interrogante acerca de la factibilidad técnico económica de la posibilidad de recuperar el gas desde hidratos. Se revisará en esta sección los métodos y correlaciones que nos ayuden a entender el proceso de desestabilización para la producción de gas natural a partir de hidratos.

2.4.2. Métodos y modelos

Hay muchos métodos propuestos para la recuperación de gas de los hidratos in-situ. La más grande experiencia en extracción de gas desde hidratos fue obtenida en la URSS. Makogon (1974) y Krason y Ciesnik (1985) proporcionan varios ejemplos de los esquemas de la recuperación incluyendo la inyección de agua caliente, la reducción de la presión del depósito, la inyección de un inhibidor, la disolución del gas liberado desde hidratos, y la inyección de gases de no-hidratación, tales como aire en las condiciones de temperatura y presión. del depósito.

Además del trabajo ruso, hay ideas tales como inundación de fuego (Halleck et al., 1982), entierro de basuras nucleares (Malone, 1985, P. 27), y el uso de la calefacción electromagnética (Islam, 1994) para obtener la energía requerida para disociar los hidratos.

Sin embargo, todos los esquemas propuestos hasta la fecha se pueden clasificar en tres tipos básicos: el primer tipo, **estimulación térmica**, propone el uso de una fuente de energía para

elevant la temperatura del depósito, rompiendo el enlace de hidrógeno del hidrato y liberando el gas. El segundo esquema, **descompresión**, involucra la reducción de la presión del hidrato por debajo del valor de equilibrio, para causar la descomposición por ruptura de los enlaces de van de Waals. La **inhibición**, el tercer esquema, propone desplazar las condiciones de equilibrio del hidrato más allá de la temperatura y de la presión del depósito, a través de la inyección de una cantidad de inhibidor en la fase líquida adyacente al hidrato. Una variación en el tercer esquema implica un desplazamiento de las condiciones del equilibrio vía cambiar el hidrato que forma los gases adyacentes, al hidrato.

La descompresión y la inyección de agua caliente parecen ser las técnicas más prometedoras para la evaluación técnica, porque tienen pérdidas de calor más bajas que la inyección de vapor. Además no implican la dilución del gas, y no requieren de grandes cantidades de inhibidor o altos costos [1].

Una comparación fue hecha entre la estimulación térmica y la descompresión. Para casos similares, el calor requerido para la disociación fue calculado en $0,122 \text{ MJ/m}^3$ y $0,097 \text{ MJ/m}^3$ del depósito para la estimulación térmica y la descompresión, respectivamente. La energía obtenida del gas liberado por la estimulación térmica era de $1,72 \text{ MJ/m}^3$, un poco menos favorable que la energía obtenida por la descompresión de un depósito, calculada en $1,85 \text{ MJ/m}^3$ [2].

La desventaja principal en la estimulación térmica es que el calor sensible debe ser inyectado antes de que la disociación ocurra, la cual requiere que una cantidad substancial de calor ingrese al lecho rocoso sin hidrato. Este calentamiento secundario puede causar el 10% al 75% de pérdida de calor en la estimulación térmica. Más adelante, se proporcionará una confirmación económica de estos factores, donde la descompresión parece ser un método más viable de recuperación.

Todos los modelos presentados aquí están enfocados para sistemas de recuperación del gas en regiones de permafrost. Debido a que los principios físicos dentro del pozo son nominalmente muy parecidos, en el caso de la recuperación de gas en océanos profundos,

se deben considerar los efectos de la presión hidrostática y la capacidad de absorber calor de la columna de agua.

2.4.3. Método de estimulación térmica

Los modelos iniciales de estimulación térmica de McGuire (1981) indican dos técnicas controladas del transferencia de calor para producir los hidratos: primero por un barrido frontal de agua caliente, similar a una inundación de vapor convencional (steam flooding), como se muestra en el diagrama de la **Figura 2.7a** y en segundo lugar un flujo de la fractura de agua caliente en una fractura vertical que une el pozo de inyección a un único pozo de producción según las indicaciones de la **figura 2.7b** [5].

En la primera técnica de McGuire (1981) la ecuación de Marx-Langenheim fue utilizada para calcular el área cubierta por el frente de calor, del cual todo el hidrato debe ser procesado [6]. El modelo supone que el gas producido en el frente de disociación fluirá al pozo de producción, y que la permeabilidad es suficiente para permitir la inyección continua de agua o de vapor a una temperatura constante. Los estudios paramétricos en el modelo frontal de barrido indican que el depósito del hidrato debe poseer una porosidad del 15% (mínimo) y de 7,5 m de grueso, con los líquidos de la inyección con temperaturas entre 340 K y 395 K para la factibilidad económica.

La segunda técnica de la recuperación de McGuire (1981), el modelo de flujo en la fractura, supone flujo laminar y fue considerado ser un límite inferior para el problema de producción. En el caso más favorable del estudio paramétrico, solamente 16% de la energía ingresada al depósito fue recuperada. En ambos modelos de McGuire, no tomó en cuenta ningún flujo en medio poroso. Los estudios experimentales recientes indican que la porosidad sufre una reducción radical sobre la formación de hidratos, que pueden sostener un gran gradiente de presión [7] [8] [9]. En cambio, otro indica que las formaciones de hidrato son muy porosas en tuberías, tal que obstaculizan el flujo, pero la presión es transmitida a través de la masa entera de hidrato [10].

Con tales reducciones de porosidad y restricciones de flujo, parece difícil concebir un depósito de hidrato que contenga una porosidad para soportar las suposiciones del barrido frontal o del flujo en fractura. Sin embargo los modelos iniciales dieron la pauta para nuevos trabajos, que indicaron que los hidratos podrían ser productivos a velocidades suficientes para ampliar la vida del reservorio con hidratos y gas libre.

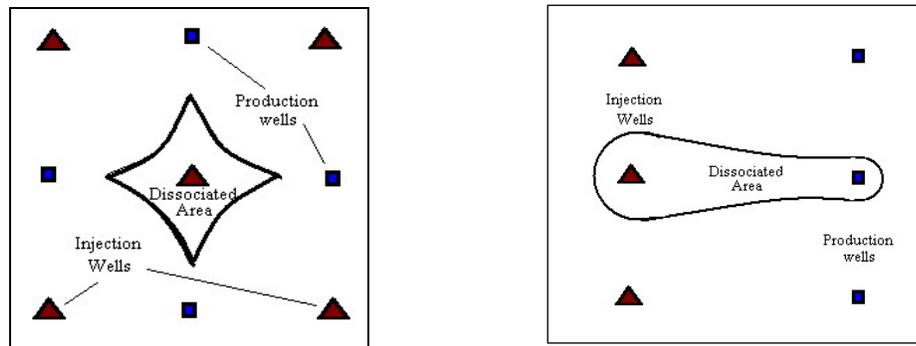


Figura 2.7: Esquema de McGuire (1981) para la recuperación de gas desde hidratos de gas.

Kamath (1984) consideró estado estacionario y determinó que la transferencia de calor limita la disociación de hidratos por la adición de agua caliente, en un proceso similar al fenómeno de nucleación de la ebullición. Los coeficientes de transferencia de calor para la disociación de hidrato fueron determinados bajo una capa de circulación de agua caliente. Kamath (1984) también demostró que la velocidad de transferencia de calor y la velocidad de disociación son gobernadas por una ley de fuerza de caída de temperatura a través de la interfaz del hidrato, similar al caso de la ebullición [11].

Además, los experimentos de disociación de hidratos fueron realizados por Kamath (1984) en arena no consolidada con fracciones de volúmenes de 0,1, 0,2, y 0,5. Este equipo está arreglado de tal modo que la transferencia de calor se realiza a través de la arena en dirección vertical hacia el hidrato no disociado. Su modelo asume que el calor es transferido solamente por la conducción del agua caliente a través de la arena al hidrato, y que el perfil de temperatura obtenido en la zona de la arena es lineal.

Un modelo cíclico de inyección de vapor en la región de permafrost, se desarrolló para generar límites superior y inferior en el cociente de rendimiento energético [\equiv (energía salida)/(energía entrada)]. El proceso propuesto tenía tres pasos: a) inyección de vapor, b) período de remojo, c) período de producción de gas disociado y agua. Un modelo macroscópico fue determinado para la predicción de la cantidad de vapor inyectada, el promedio de la presión del depósito y la saturación del agua durante los pasos de inyección de vapor y remojo de vapor. Las pérdidas de calor fueron consideradas en la fase de inyección, con el resto del calor consumido en la disociación de los hidratos y el calentamiento los estratos que rodean al reservorio de hidratos [12].

La prueba de sensibilidad indicó un alto cociente de rendimiento energético cuando la porosidad, el espesor y la profundidad del depósito fueron aumentados. En todos de los casos de estudios paramétricos para los depósitos debajo del permafrost, los cocientes del rendimiento energético variaron entre 4,0 y 9,6. Este modelo fue una mejora al anterior, en que fue utilizada una técnica más realista de recuperación. No obstante el modelo controlado de la transferencia de calor fue por lotes, independiente del tiempo, y no determinó gradientes térmicos, velocidad, o de presión en los medios porosos.

El modelo de Selim y Sloan desarrolla una descripción térmica de la disociación del hidrato sin medio poroso a uno con medio poroso [13] [14] [15]. El modelo de Sloan y Selim (1985) fue confirmado experimentalmente por Ullerich (1987) para predecir *a priori* la disociación de hidratos sin los parámetros ajustables [16].

Un diagrama esquemático del modelo en medios porosos, es mostrado en la Figura 2.8, el cual indica que la disociación del hidrato ocurre en un límite móvil $X(t)$ el cual separa la región no disociada de hidrato de la región disociada (gas y agua) en los medios porosos. Este modelo matemático se desarrolla para describir la disociación del hidrato bajo estímulo térmico, basado sobre un sistema semi-infinito plano, unidimensional en estado transiente.

Otro modelo es de Jamaluddin (1989), que utilizó un modelo de transferencia de masa y de calor para mostrar que la disociación fue un proceso controlado por la transferencia de calor, cuando la presión de la disociación estaba dentro del 70% del equilibrio. En ese caso su modelo proporcionó un ajuste aceptable para los datos de Ullerich (1987). Sin embargo al 28% de la presión de disociación, la transferencia de calor y la cinética intrínseca llegaron a ser importantes [17].

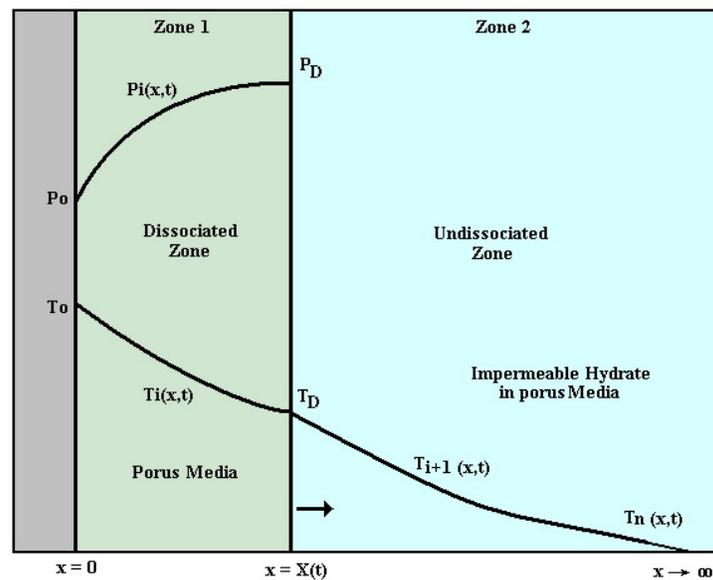


Figura 2.8: Perfiles típicos de presión y temperatura para disociación térmica de límite móvil $[X(t)]$ Modelo a temperatura externa fija (T_0) y a presión (P_0) (Selim y Sloan, 1987).

Las soluciones analíticas, dependientes del tiempo fueron obtenidas para los perfiles de temperatura y presión, así como para las cantidades globales, tales como el gas producido. Un estudio paramétrico demostró que, mientras el índice de disociación es una función fuerte de las difusividades térmicas de cada zona y de la porosidad del medio poroso, un rendimiento energético de nueve podría ser esperado.

Para obtener una solución analítica para el modelo sin parámetros ajustables, el flujo de agua en los medios porosos no fue considerado. El trabajo en terreno e investigación más recientes en laboratorio, indicaron que obviar la corriente era cuestionable [18] [19]. El

modelo de estimulación térmica con agua caliente, cuyas ecuaciones de transferencia de calor y de masa total se solucionan usando el método de diferencias finitas [20].

Un modelo cíclico de la inyección de vapor para la producción del gas desde un depósito de hidrato fue desarrollado para Ceyhan y Parlaktuna (2001). Este modelo utiliza los balances de energía, balances de masa y ecuaciones de transferencia de calor para describir el proceso de desestabilización. En este modelo se debe considerar las características del vapor, las pérdidas de calor en el pozo, pérdidas de calor en la base y en la capa de rocas y las pérdidas de calor durante la disociación. Con este modelo podemos obtener el avance radial del frente de hidrato durante cada ciclo. El volumen producido de gas y la energía combustible de este gas se pueden comparar con la energía del vapor inyectado para calcular el rendimiento energético del proceso [21].

2.4.4. Método de despresurización

Como la presión del depósito se reduce debajo del valor trifásico del equilibrio (Lw-H-V), los hidratos se disocian, absorbiendo la energía de los alrededores, tal que se observa una disminución de la temperatura del depósito. Se obtiene un gradiente termal, y los flujos de calor para la disociación de hidrato en la interfaz es por conducción. Los hidratos continuarán disociándose hasta que suficiente gas se libere para alcanzar la presión de equilibrio a la temperatura más baja. La técnica de la descompresión requiere un gradiente termal para que la disociación de hidratos continúe. Según los estudios del caso del campo de Messoyakha, la descompresión es la única técnica que se ha utilizado para producir un gas desde hidratos por un período extendido de tiempo.

El modelo de la descompresión es un proceso unidimensional en un bloque semi-infinito de medios porosos, inicialmente en equilibrio térmico y de presión (modelo de Verigin). La presión se reduce debajo del valor de equilibrio en una cara del bloque, para comenzar el proceso de disociación. Los investigadores utilizaron un límite móvil para separar la zona disociada y no disociada, con el gas como la única fase móvil en cualquier zona. La ecuación del momento se utiliza para el gas en cada zona, junto con los balances de masa

en el límite móvil. Este modelo asume que suficiente calor fluye instantáneamente de los alrededores a la cara de la disociación del hidrato, de modo que la temperatura sea constante por todas partes. La solución del modelo da el perfil de la presión en cada región, junto con la localización del frente móvil del límite y de la producción del gas. Un segundo supuesto en el modelo es que la fase de agua es inmóvil después de la disociación del hidrato. Este modelo fue desarrollado por los investigadores Veregin, Khbibullin y Khalikov (1980) [22].

Se sugiere que la descompresión con cualquiera de los dos métodos de fractura de reservorio que se utilice, causa un aumento en la capacidad de flujo de una zona de hidrato en regiones de permafrost. Cuando se despresurizan los hidratos, el hielo que resulta ocupa el 22% menos de volumen que los hidratos del padre, aumentando la capacidad de flujo del depósito. Como en el modelo de estimulación térmica, se usan las técnicas estándares de flujo conocidas en la ingeniería de petróleo [23].

En un modelo numérico, un depósito de gas es cubierto por una capa impermeable masiva de hidrato de metano. Como el esquema mostrado en la **Figura 2.9**, el gas es producido desde la zona libre de gas, a través de un solo pozo para bajar la presión del depósito. Debajo de la presión de equilibrio, el hidrato comienza a rellenar la zona libre de gas, debido a su disociación con el calor sensible del depósito, que proporciona la energía para la disociación del hidrato. Los flujos de gas y agua son calculados en la zona libre de gas, pero se asumen que no hay flujos en la zona del hidrato. La ecuación de momento para el punto bajo y la ecuación de la conducción del calor se solucionan en dirección vertical. Basado en un estudio paramétrico, la zona del hidrato contribuye con el 20 a 30% del gas producido total y la temperatura del depósito no cambia apreciablemente durante la disociación [24].

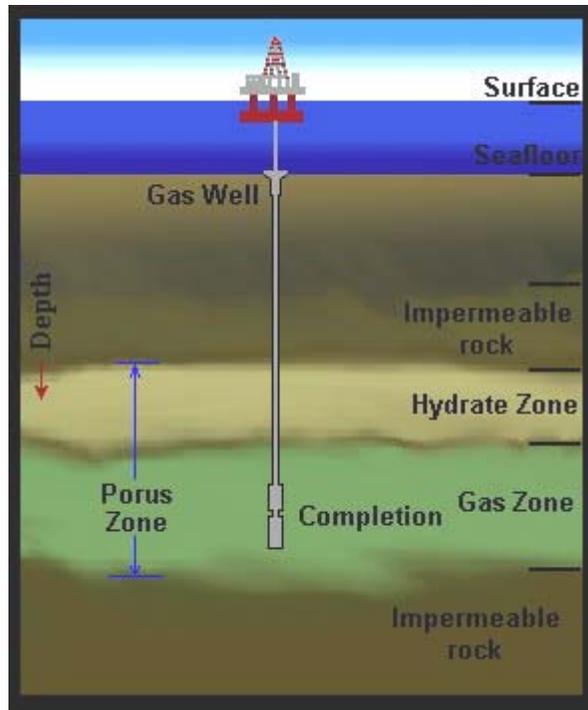


Figura 2.9: Zona de producción de gas la cual es rellena por la disociación de los hidratos de gas.

Otros modelos difieren en que el hidrato simple anterior fue substituido por un hidrato de varios componentes. El estudio paramétrico demuestra que gas de baja gravedad específica, una porosidad más alta, permeabilidad alta y espesor de depósito mayor aumenta la productividad de gas de la zona de hidrato. El agua disociada se supone que no afecta la velocidad de producción de gas [25].

Con datos en laboratorio se formula un modelo de descompresión similar al trabajo ruso, al usar un límite móvil para modelar la capa semi-infinita de hidrato (modelo Yousif) [26]. Una solución isotérmica fue asumida para simular un proceso muy lento de la descompresión tal como en el campo de Messoyakha. La presión del sistema se asume estar levemente bajo la de disociación de hidrato. Las ecuaciones del transporte de masa y de momento fueron solucionadas analíticamente, conjuntamente con la condición de límite móvil. La solución brinda los perfiles de presión dentro de cada zona, la velocidad de producción de gas y la localización del frente de disociación respecto del tiempo.

Como en los modelos isotérmicos anteriores, se asume que la fase de agua es inmóvil en la zona disociada, tal que las ecuaciones del flujo puedan ser obviadas. Si la capa de hidrato es de dimensiones finitas, los resultados del modelo pueden ser tomados como aplicables en pequeños intervalos de tiempo [26]. El modelo predice la producción de gas y la localización del frente de disociación que es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. El trabajo de Verigin et al. (1980) predijo que estas condiciones varían con el inverso de la raíz cuadrada del tiempo. El modelo de Yousif fue confirmado por experimentos en disociación del hidrato en testigos de piedra arenisca de Berea.

El modelo de Kamath (1984) usó balances de material para modelar la recuperación de gas desde reservorios tales como lo muestra la [figura 2.9](#). Este es el más reciente modelo de despresurización que tiene tres componentes esenciales:

1. Ecuaciones de balance de material para la producción de gas desde el reservorio,
2. Cinética de la velocidad de descomposición del hidrato, y
3. Ecuaciones de liberación de gas de los pozos.

Un análisis de sensibilidad fue realizado para los siguientes parámetros:

- A. Constantes de liberación de gas de los pozos,
- B. Espesor de la zona de hidratos,
- C. Saturación de agua inicial,
- D. Porosidad,
- E. Presión inicial de reservorio, y
- F. Energía de activación para la cinética de disociación hidratos.

El modelo de Kamath asume una lenta disociación isotérmica de modo que el sistema no sea limitado por la transferencia de calor, y por lo tanto no se requiera ningún balance energía [27]. Kamath encontró que los hidratos contribuyeron con el 64% de la producción total de gas, a una velocidad promedio de producción de gas de 3,5 MMspie³/día*pozo. El parámetro más significativo durante la primera década de la producción eran los parámetros de entrega del depósito y las constantes de disociación del hidrato. Además, en su publicación se presenta un análisis económico detallado, indicando que la descompresión es factible económicamente para estos parámetros de producción.

2.5. DESTABILIZACION DE HIDRATOS POR INYECCION DE INHIBIDORES

2.5.1. Descripción y elección del inhibidor

La formación de hidratos de gas en la industria, ha causado graves problemas de bloqueo en tuberías de gas natural, pozos y unidades de procesamiento de gas natural. Los inhibidores tales como el metanol y los glicoles son comúnmente usados como inhibidores y controladores de la formación de hidratos de gas, debido a su habilidad de disminuir considerablemente la temperatura de formación de hidratos.

Por esta misma razón, estos compuestos son muy efectivos como estimuladores para la disociación de hidratos de gas como también para el mejoramiento de producción de gas desde reservorios de hidratos como se ha demostrado en la producción de gas en el campo gasífero de Messoyakha, ex Unión Soviética [28]. El efecto de estos inhibidores de hidratos sobre el comportamiento termodinámico de las fases de los hidratos de gas ha sido bien establecido. Sin embargo, existen pocos datos experimentales sobre el efecto de los inhibidores en la velocidad de formación o disociación de hidratos. Los estudios realizados por autores como Sira et al. (1990) [29] y Lobos et al. (2004) [30] muestran los efectos térmicos y químicos del proceso de desestabilización por inyección de inhibidores.

Por otra parte, el metanol, comparado con los glicoles, es mucho más económico y los estudios son más acabados. Por lo tanto, se decide utilizar el metanol como inhibidor por razones económicas, técnicas y de cantidad de datos experimentales.

2.5.2. Propiedades del metanol

Información General

El metanol es utilizado para la producción de varios compuestos orgánicos y es de fácil manipular, pero se debe tener medidas de seguridad en su almacenamiento y en su manejo.

El inhibidor a utilizar será metanol, este producto tiene un aspecto transparente, líquido descolorido, inflamable como líquido y vapor. Puede causar la muerte o ceguera si es inhalado. Puede causar depresión del sistema nervioso central. Causa irritación de la zona respiratoria. Es dañino si está tragado, inhalado o absorbido a través de la piel.

Medios de extinción de incendios:

Durante su incineración o descomposición, los gases son irritantes y altamente tóxicos. Se debe utilizar aerosol de agua para mantener envases a bajas temperaturas. El material es más ligero que el agua y el fuego se puede esparcir por la aplicación directa de agua. Los vapores son más pesados que el aire y pueden viajar a fuentes de ignición lejanas.

Para pequeños incendios, utilice polvo químico seco, dióxido de carbono, spray de agua o espuma de compuestos resistente al alcohol. El agua podría ser inefectiva para la extinción de las llamas causadas por metanol. Para incendios de mayor envergadura, utilice agua atomizada, neblina o espuma de compuestos resistente al alcohol. No utilice flujos directos de agua hacia las llamas. En la tabla 2.1 están los datos de límites de inflamabilidad del metanol dados.

Tabla 2.1: Índices Importantes sobre el metanol y límites de explosión dados por la NFPA (Asociación Nacional de Protección contra incendios por sus siglas en inglés)

Límites de explosión	
Punto de flasheo	11 °C (51,8 °F)
Temperatura de autoignición:	464 °C (867,20 °F)
Límites de explosión: Inferior:	6,0 vol %
Superior:	36,00 vol %
Rango NFPA:	Salud: 1
	Inflamabilidad: 3
	Inestabilidad: 0

Manipulación

Evitar el contacto con los ojos, la piel, y la ropa. Los envases vacíos conservan residuo del producto, (líquido y/o vapor), y pueden ser peligrosos. No ingerir, ni inhalar. No presurizar, no cortar, no soldar, no perforar, no moler, ni exponer los envases vacíos al calor, a las chispas o a las llamas abiertas. Utilizar solamente con la ventilación adecuada. Guardar lejos de calor, de chispas y de llamas. Evitar el uso en espacios confinados. Evitar de respirar el vapor o la niebla.

Almacenaje

Guardar lejos de calor, de chispas y de llama. Guardar lejos de fuentes de ignición. Almacenar en un área fresca, seca, bien ventilada lejos de sustancias incompatibles. Envases contenedores deben estar cerrados firmemente. Las propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Principales propiedades físicas y químicas del metanol.

Propiedades físicas y químicas	
Estado físico:	Líquido
Apariencia:	limpio, incoloro
Olor:	Como alcohol, leve olor
Presión de vapor:	127 mm Hg @ 25 °C
Densidad de vapor:	1,11 (Aire=1)
Velocidad de Evaporación:	5,2 (Eter=1)
Viscosidad:	0,55 cP 20 °C
Punto de ebullición:	64,7 °C @ 760 mm Hg
Punto de congelamiento:	-98 °C
Temperatura de descomposición	No disponible
Solubilidad:	miscible
Densidad o gravedad específica	0.7910 g/cm ³ @ 20°C
Formula Molecular	CH ₄ O
Peso Molecular:	32,04

2.5.3. Modelos de inyección de inhibidor

Las experiencias sobre la utilización de inhibidores para mejorar la producción de un campo gasífero que tiene reservorios de hidratos fue realizada por primera vez en Rusia. Basado en las pruebas en terreno hechas en Messoyakha (ex-URSS), la inyección de metanol en cinco pozos aumentó velocidad promedio de producción de gas en un factor de cuatro [31] [32].

Kamath y Godbole (1987) [33] sugirieron el uso de la salmuera caliente como una alternativa más eficiente que la técnica de inyección cíclica de vapor postulada por Bayles (1986) [34]. Puesto que la salmuera actúa como inhibidor del hidrato, baja la temperatura de la disociación, además de proporcionar el calor de disociación. En este esquema, es inyectado un volumen de la salmuera equivalente al espacio de poro. Las pérdidas de calor de subcarga y sobrecarga, y las pérdidas de calor del pozo fueron calculadas usando técnicas estándares de ingeniería de petróleo.

En la calefacción de la salmuera caliente, una etapa de disociación de hidrato sigue a la etapa de inyección, durante la cual el frente de disociación y los perfiles de temperatura en las zonas disociadas y no disociadas son calculados. Las ecuaciones radiales de conducción de calor en ambas zonas se solucionan numéricamente como problema de límite móvil. En el extremo de la etapa de la disociación, se comienza la producción de gas y el volumen de gas producido se determina por un balance de material.

El estudio paramétrico demuestra que una velocidad aceptable de producción de gas se obtiene si el depósito tiene características mínimas como las siguientes: una porosidad del 15%, un espesor de 25 pies, salinidad tan alta como sea posible a una temperatura entre 395 K y 475 K, y una velocidad de inyección de salmuera de por lo menos de 33 m³/hr. Este modelo sufre problemas similares a otros, en que el efecto de flujo en medios porosos no está considerado.

En la investigación subsiguiente Kamath y colaboradores, podían combinar la técnica de estimulación térmica con la inyección de inhibidores tales como salmuera, metanol o glicol. La velocidad de disociación del hidrato mostró ser en función de las variables siguientes: concentración del inhibidor, velocidad de inyección del inhibidor, presión, temperatura de la solución del inhibidor, y área interfacial del hidrato con el inhibidor [35].

Tales cálculos confirmaron que la descomposición de hidratos era una función de la velocidad de inyección del inhibidor. Sin embargo, a una velocidad de inyección dada, la producción de gas estará en función de ley de fuerzas, específicamente de la fuerza impulsora de la temperatura (ΔT) entre el equilibrio y las temperaturas interfacial. La **Tabla 2.3** muestra una correlación para la velocidad de producción de gas en función de ΔT , que es aplicable para agua, salmuera, metanol, y glicol, al caudal indicado para cada inhibidor. En la tabla, la velocidad de flujo de agua caliente se incorpora directamente a los valores de ΔT . En la correlación de velocidad de disociación por inhibidor extrapolada suavemente para el caso de disociación sin el inhibidor (agua caliente).

Tabla 2.3: Velocidades de inyección de inhibidores con sus parámetros para correlaciones de la ecuación 2.1.

Hidratos	Fluido de inyección	Velocidad de inyección	Constantes		Error Medio
		cm ³ /s	a	b	%
Propano	Agua	9167	$4,81 \cdot 10^{-07}$	1,605	5,3
Metano	Agua	9167	$1,45 \cdot 10^{-07}$	2,16	13,5
Metano	Sales	11,67	$1,35 \cdot 10^{-07}$	2,195	22
Metano	Sales	20,83	$3,23 \cdot 10^{-06}$	1,28	5,8
Metano	Metanol	26,67	$4,56 \cdot 10^{-07}$	1,668	13,9
Metano	Glicol	26,67	$8,61 \cdot 10^{-08}$	2,578	17,3

Basado en lo anterior las fuerzas impulsoras térmicas y los datos experimentales obtenidos se proceden a correlacionar las diferentes experiencias con un ajuste de parámetros que están en la tabla 2.3 con la ecuación 2.1

$$\frac{Q_g}{\phi \cdot A} = a \cdot \Delta T^b \quad (2.1)$$

Esta correlación fue obtenida en la tesis de Kamath (1984) donde:

- Qg: velocidad de producción de gas (gmol/s)
- Φ: fracción de hidratos en la interfase.
- A: Área cruzada seccional (cm²).
- ΔT: Temperatura interfacial menos temperatura de equilibrio (°C)

Acerca de la correlación que usa metanol, los trabajos realizados por Sira [29] y experimentos realizados por Lobos-González, Masutani y Kurasaki (2005) serán usados para estimar la velocidad de inyección y el flujo de gas liberado desde hidratos de gas en laboratorio simulando condiciones naturales. Otras aproximaciones existentes para poder obtener los flujos de gas y velocidades de inyección es a través de modelos matemáticos.

2.5.4. Análisis de correlaciones

Modelo de Sira, Patil & Kamath (1990)

En este modelo, fueron investigadas las características del proceso de disociación de hidrato durante la inyección de etilen glicol o metanol. Después de la formación de hidratos de metano en los testigos sintéticos, los hidratos fueron disociados por la inyección de la solución de inhibidor de concentración inicial conocida, a una velocidad constante.

La presión fue mantenida constante durante la disociación y producción de gas, la temperatura de la solución de los inhibidores y la disociación de la posición delantera del hidrato fueron supervisadas continuamente. Los resultados experimentales demuestran que la velocidad instantánea de la disociación del hidrato es función de la concentración del inhibidor, de la velocidad de la inyección del inhibidor, de la presión, de la temperatura de la solución del inhibidor y del área interfacial del inhibidor con el hidrato (área de

contacto).

En general, el grado de inhibición (es decir disminución de la temperatura de formación de hidrato) es generalmente función de: tipo de inhibidor, concentración del inhibidor, presión y composición del gas del hidrato formando. La **Figura 2.10** muestra el efecto de la inhibición de metanol sobre las condiciones de formación de hidrato de metano, obtenidas desde los datos experimentales divulgados en la literatura (Deaton, Robinson y Ng, (1985)).

Una figura similar muestra el diagrama para el efecto de la inhibición del etilen glicol en el hidrato de metano que forma las condiciones obtenidas de las mismas fuentes. El efecto de la presión en el grado de inhibición del hidrato es evidentemente pequeño por la naturaleza paralela de las curvas. Usando los datos, la correlación para el grado de inhibición del hidrato de metano por metanol y etilen glicol respectivamente es la siguiente:

$$\Delta T_x = 0.3938 \cdot X + 0.006166 \cdot X^2 \quad (2.2)$$

$$\Delta T_x = 0.1721 \cdot X + 0.004466 \cdot X^2 \quad (2.3)$$

Donde, ΔT es en ($^{\circ}\text{C}$) y X es porcentaje en peso de inhibidor en la solución.

Debido a la carencia de disponibilidad de datos sobre el efecto de estos inhibidores en la velocidad de formación o disociación de hidratos de gas, los métodos industriales actuales de prevención o de control del hidrato han confiado en los datos termodinámicos más bien que los datos cinéticos.

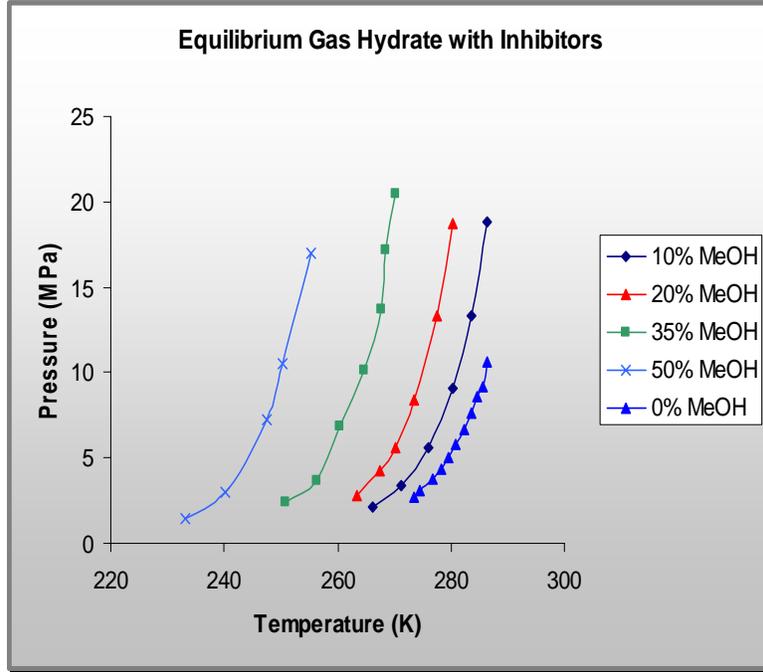


Figura 2.10: Curvas de Equilibrio de hidratos de gas con metanol (MeOH)
(Datos tomados de Sira et al. (1990) [29])

En cada prueba de disociación, la concentración del inhibidor en la solución disminuyó continuamente debido a la generación de agua desde la disociación del hidrato. Por otra parte, la temperatura de la solución del inhibidor también disminuyó continuamente, puesto que no se utilizó ningún control de la temperatura. La fuerza impulsora para la disociación de hidratos es la diferencia entre la temperatura de la solución del inhibidor en contacto con los hidratos (T_f) y la temperatura de la disociación de hidratos en la interfaz (T_I). Para una concentración del 0%, la temperatura de la disociación de hidratos (T_I^α) fue obtenida de la relación de P-T del equilibrio para los hidratos de metano y está dada por:

$$T_I^\alpha = \frac{8533,8}{38,98 - \ln(P)} - 273,15 \quad \text{para } T_I^\alpha \geq 0 \quad (2.4)$$

$$T_I^\alpha = \frac{1886,8}{14,717 - \ln(P)} - 273,15 \quad \text{para } T_I^\alpha < 0 \quad (2.5)$$

Donde P es la presión mantenida en el testigo en kPa y T_l^α está en °C. La aparente fuerza impulsora de temperatura (ΔT^a), sin tomar en cuenta los efectos del inhibidor, se obtiene con:

$$\Delta T^a = T_l - T_l^\alpha \quad (2.6)$$

La verdadera fuerza impulsora de temperatura (ΔT) fue obtenida por incorporación de los efectos del inhibidor (ΔT_x)

$$\Delta T = \Delta T^a - \Delta T_x \quad (2.7)$$

Donde: ΔT_x fue obtenido de la ecuación 2.2 para la inyección del metanol y de la ecuación 2.3 para la inyección del etilen glicol.

Los datos en bruto recogidos durante las pruebas de disociación fueron utilizados para calcular el volumen de hidratos restantes en el testigo, la concentración de la solución del inhibidor, el volumen de la fase de gas libre, la velocidad verdadera de disociación de hidrato y la localización de la interfase hidrato-inhibidor como una función del tiempo.

Observando esto, la velocidad de producción de gas medida fue corregida para considerar el cambio en volumen debido a la disociación del hidrato para obtener la velocidad verdadera de disociación del hidrato.

En la tabla 2.4 y tabla 2.5 se proporciona un resumen de condiciones experimentales durante la disociación del hidrato por inyección de metanol. En las pruebas 1 a 4, la concentración inicial de la solución de metanol inyectada fue mantenida igual a 30 % en peso y los flujos de inyección de metanol fue variada a partir del 7.33 (cm^3/s) a 26,67 (cm^3/s). En las pruebas 4 a 7, los flujos de inyección de metanol fue mantenida iguales a 26.67 (cm^3/s) y la concentración del metanol fue variada desde 10% hasta 30% en peso, la presión sostenida en el testigo cada uno funcionada fluctuó dentro de ± 35 kPa.

Todas las pruebas de disociación fueron en estado transiente, durante el cual la velocidad de la disociación del hidrato disminuyó continuamente con el tiempo según lo ilustrado en el Figura 2.11. Las razones del comportamiento son las siguientes. La concentración del inhibidor en la solución disminuyó continuamente con el tiempo debido a la dilución del inhibidor en el agua generada por la disociación del hidrato.

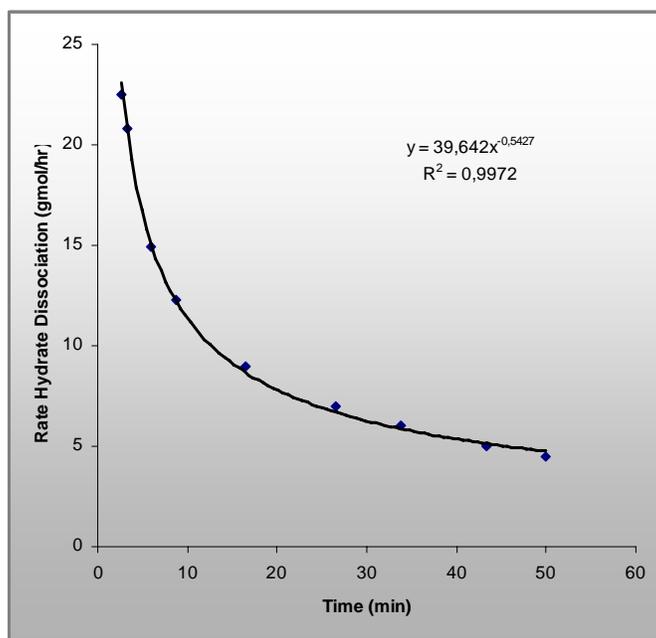


Figura 2.11: Test típico de disociación de hidratos por inyección de Metanol (Figura basada en datos de Sira [29]).

Además, la temperatura del inhibidor o la diferencia de temperatura disminuyen continuamente en el tiempo según lo muestra la **figura 2.12** puesto que no se adoptó ningún control de temperatura. Así, la verdadera fuerza impulsora de temperatura (ΔT) disminuye con el tiempo en todas las pruebas. La **figura 2.13** muestra el efecto de la velocidad de inyección de metanol en el gas acumulativo producido desde la disociación de hidrato en función del tiempo en las pruebas 1 a 4.

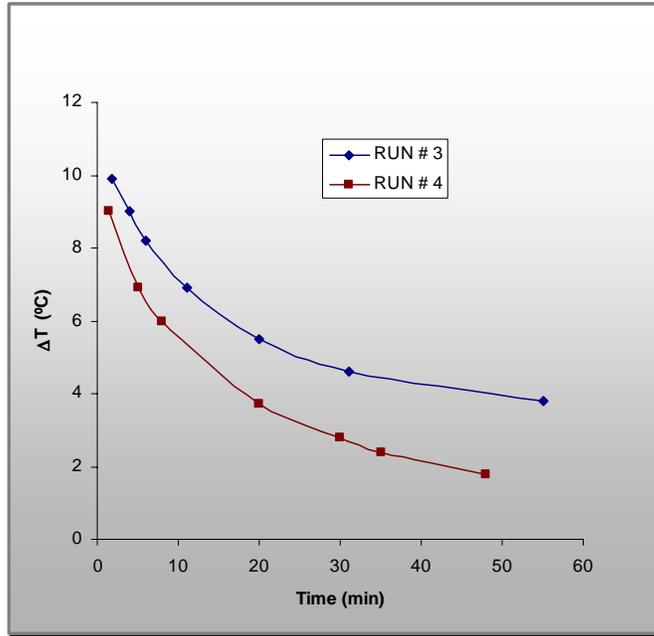


Figura 2.12: Disminución de la fuerza impulsora de temperatura.
(Figura basada en datos de Sira [29]).

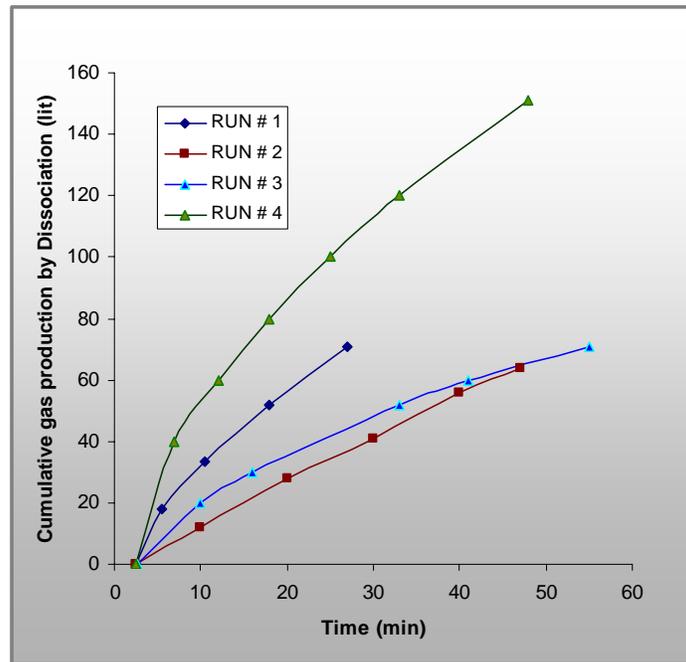


Figura 2.13: Efectos de la velocidad de inyección de inhibidor sobre el gas producido acumulado con un 30% en peso de Metanol. (Figura basada en datos de Sira [29]).

Generalmente, el aumento en la velocidad de inyección del metanol en la producción acumulativa del gas, por el efecto de fuerzas de convección, juega un rol en la disociación del hidrato. El mismo efecto también se muestra en la **figura 2.14**, donde la velocidad de disociación del hidrato es graficado en función de la fuerza impulsora aparente de temperatura ΔT^a .

La **figura 2.15** muestra el efecto de la concentración inicial de metanol sobre el gas acumulado producido como función del tiempo para un flujo fijo de inyección (pruebas 4 a 7). Al aumentar la concentración inicial da como resultado una gran fuerza impulsora verdadera de temperatura, causando el aumento de la velocidad de disociación del hidrato.

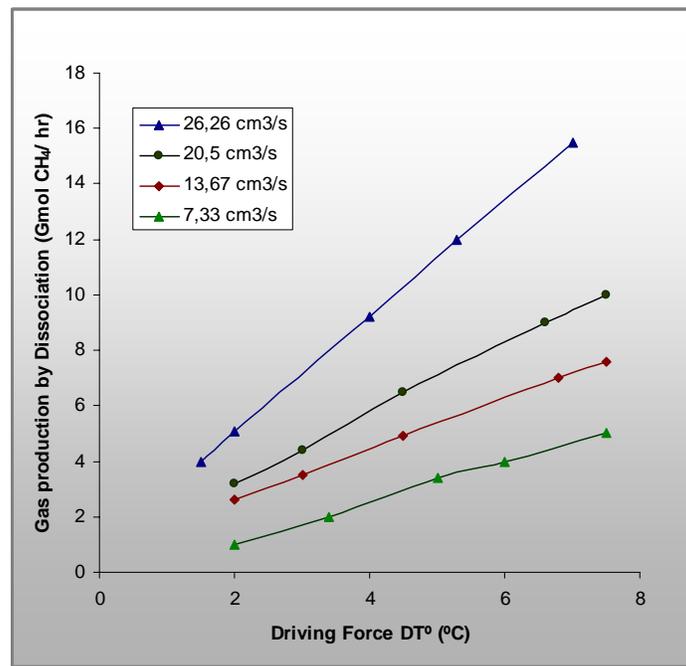


Figura 2.14: Efecto de la velocidad de inyección de metanol en la velocidad de disociación del hidrato. (Figura basada en datos de Sira [29]).

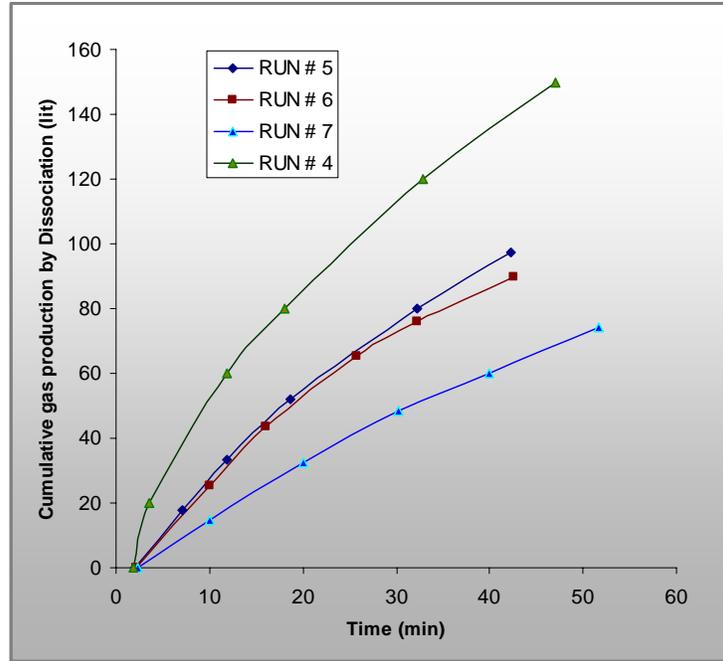


Figura 2.15: Efecto de la concentración de metanol en la producción acumulada de gas (Flujo de inyección 26.67 cm³/s). (Figura basada en datos de Sira [29]).

Para desarrollar una correlación para la velocidad de disociación de hidratos como una función de la presión, la temperatura de la solución de metanol, la concentración de metanol, el área interfacial de contacto hidrato-metanol, fueron considerados los datos obtenidos en estado transiente de las pruebas 4 a la 7, hechas por Sira (1990).

Los efectos de presión y temperatura de la solución de metanol sobre la disociación de hidratos, fueron asumidos por la real fuerza impulsora definida en la ecuación 2.7.

Los efectos del área interfacial hidrato-inhibidor es considerada en el término definido como $Q_g / (\Phi_H \cdot A)$ (gmol de metano producido por cm² de área de interfase por segundo transcurrido), Donde: Φ_H fracción en volumen de hidratos en el testigo. La figura 2.16 muestra la correlación para la velocidad de disociación de hidratos de metano por inyección de metanol que cumple con la siguiente ecuación:

$$\frac{Q_g}{\Phi_H \cdot A} = 4,557 \times 10^{-7} \cdot (\Delta T)^{1,668} \quad (2.8)$$

Donde ΔT es la real fuerza impulsora de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), dada por la ecuación 2.7. El promedio absoluto de error en esta correlación es del 13,9%.

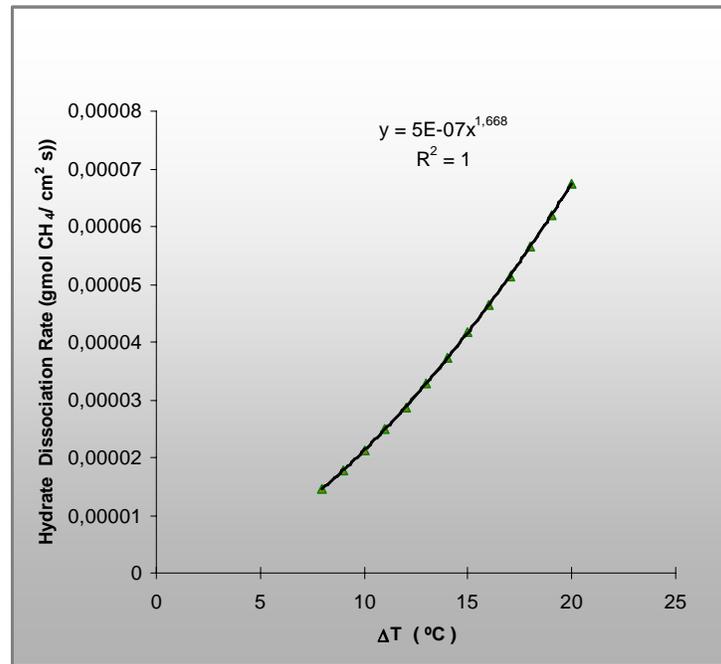


Figura 2.16: Correlación de disociación de hidratos de metano por inyección de metanol. (Figura basada en datos de Sira [29]).

2.5.5. Experiencia en campo gasífero de Messoyahka.

El campo gasífero de Messoyakha es el único ejemplo disponible de producción industrial de gas natural desde hidratos. Los hidratos de esta zona fueron explotados en forma semi-continua por más de 17 años. Este campo gasífero que inicialmente era una zona de producción de gas convencional, esta localizado al noreste de Liberia, cerca de la unión de el río Messoyakha y el río Yenisei, 250 km al oeste del pueblo de Norilsk, de muy difícil acceso de maquinaria pesada por el tipo de terreno que hay en la zona.

La estructura de este campo puede ser visualizada en la figura 2.17, la cual muestra una sección transversal del sector, mostrando los depósitos de hidratos sobre la zona de gas libre. El gráfico profundidad vs temperatura de la figura 2.18, muestra que la capa de

hidratos se encuentra a 281K, pero después fue determinado que estaba más cerca de los 283K [38].

El gas en la zona de hidratos es ambos en la zona libre y en la de hidratos. **Tabla 2.6** entrega un resumen de información respecto a las propiedades de este gasífero [38] [39].

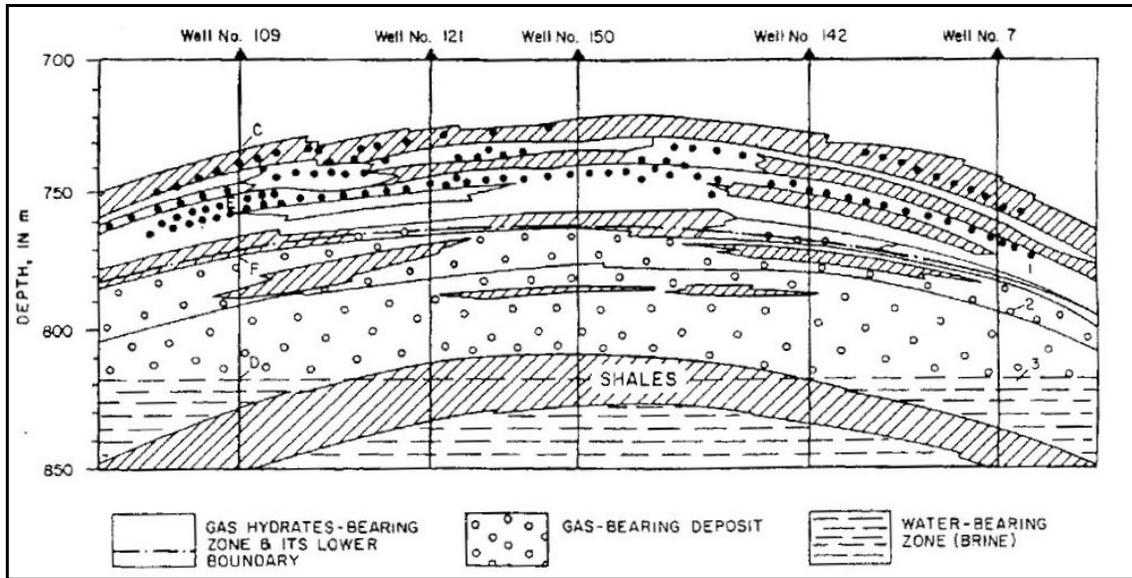


Figura 2.17: Sección transversal del campo gasífero de Messoyakha.

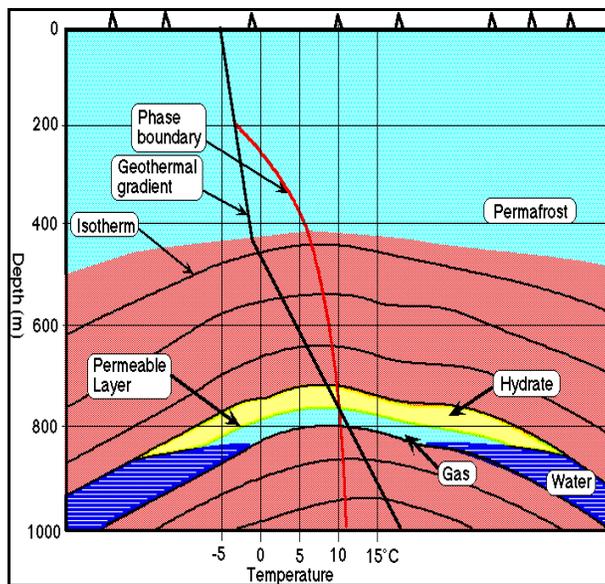


Figura 2.18: Grafico de estabilidad del hidrato de gas superpuesto sobre la sección del campo de Messoyakha. (Sheshukov (1972)).

Tabla 2.6 Propiedades del campo gasífero de Messoyakha[31].

Área de zona producción	12,5 km ²	
Espesor de la zona de hidratos	84m	
Porosidad	16 a 38 % (Promedio 25%)	
Saturación de agua residual	29 a 50 % (Promedio 40%)	
Presión inicial del reservorio	7,8 MPa	
Rango de temperatura	281 - 285 K	
Salinidad del agua de reservorio	< 1,5 % en peso	
Composición de gas libre de agua	CH ₄	98,60%
	C ₂ H ₆	0,1%
	C ₃ H ₈	0,1%
	CO ₂	0,5%
	N ₂	0,7%

El trabajo soviético indicó la necesidad de utilizar una serie de registros de pozo mejor que un solo registro de pozo para indicar los hidratos, similar a los resultados más recientes en el hemisferio occidental

Existen cinco parámetros de reservorio que deben ser conocidos para poder lograr una estimación de cantidades de gas.

- (1) Área extensión de hidratos de gas
- (2) Grosor de los hidratos de gas encontrados
- (3) Porosidad del sedimento
- (4) Porcentaje de saturación en los poros con hidratos de gas
- (5) Contenido del gas de los hidratos.

Estas estimaciones se pueden cuantificar por las ecuaciones siguientes (Makogon, 1981)[31]. Las reservas de gas del campo se componen de (1) gas en los hidratos, (2) gas disuelto en el agua libre, y (3) gas libre. El gas total se puede determinar por Ecuación 2.9.

$$Q = Q_G + Q_H + Q_A \quad (2.9)$$

Donde:

Q = Reservas totales de gas del campo

Q_G = Reservas gas libre

Q_A = Reservas de gas disuelto en agua

Q_H = Reservas de gas en forma de hidratos de gas

El gas libre atrapado en los sedimentos y bajo la zona de hidratos esta dada por la ecuación 2.10.

$$Q_G = V\phi \frac{pT_o}{p_o Tz} [1 - S_w - S_w(S_H V_H - S_H)] \quad (2.10)$$

Donde:

V = Volumen del reservorio

ϕ = Porosidad del reservorio

p = Presión

p_o = Presión estándar

T = Temperatura absoluta del reservorio

T_o = Temperatura estándar

z = Factor de compresión de gas

S_w = Fracción de saturación de agua

S_H = Fracción de agua de poro convertida en hidratos

V_H = Volumen específico del agua en el estado de hidrato [m^3/kg]

Las reservas de gas en los hidratos pueden ser determinadas por la ecuacion 2.11.

$$Q_H = V\phi S_w S_H \psi \quad Eq.2.11$$

Donde:

Ψ = cociente del volumen de gas a temperatura y presión estándar a el volumen de agua contenida en un mol de hidrato (volumen gas (STP)/volumen agua en hidrato).

$$\psi = \frac{V_G 10^3}{18nV_H} \quad (6.4)$$

Donde:

n = razón molar de agua al gas en los hidratos

V_G = volumen de un mol de gas en condiciones estándar

V_H = Volumen de un mol de hidratos.

La porosidad, la fracción de la saturación del agua, y la fracción del hidrato se pueden obtener de registros de pozo y de testigos. Los hidrocarburos disueltos en el agua de poro se pueden ignorar debido a su baja influencia y cantidades insignificantes.

El gas producido en Messoyakha ha sido desestabilizado con inyección de inhibidores y por descompresión, así como las combinaciones de los dos. Las pruebas de inyección de inhibidor, presentadas en la **tabla 2.7** de los resultados combinados por Sumetz [31] y Makogon [32], dieron frecuentemente aumentos drásticos en los flujos de producción a corto plazo, debido a la disociación del hidrato en la vecindad de cada pozo de inyección. En tabla, metanol y cloruro de calcio fueron inyectados bajo presión, usando un “agregado de cemento.” Para la disociación a largo plazo de hidratos, se utilizo la descompresión.

Tabla 2.7: Resultados de las pruebas de inyección de Inhibidores en Messoyakha.

[31][32]

Pozo	Tipo de inhibidor	Volumen del inhibidor	Flujo de Gas antes de inyección	Flujo de Gas después de inyección
Nº	% wt	M ³	1000 sm ³ /día	1000 sm ³ /día
2	96% Metanol	3,5	-	-
129	96% Metanol	3,5	30	150
131	96% Metanol	3,0	175	275
138	10% Metanol y	4,8	200	300
	90% vol. de solución al 30 % CaCl ₂			
139	Mezcla pozo 138	2,8	100	150
141	Mezcla pozo 138	4,8	150	200

Makogon (1988b) indica que de todos los estudios complejos hechos y obtenidos durante los 19 años de vida de producción del campo de Messoyakha, los resultados más informativos vienen de los análisis del cambio de presión del depósito en función de la velocidad de extracción de gas. El diagrama de la figura 2.21 muestra la presión y la producción de gas en función del tiempo, acompañado con la relación de de la presión-temperatura en las figuras 2.22 a, b.

Mientras que la figura 2.22a puede representar los valores medidos de presión-temperatura (Makogon, 1988b) separados del hidrato, Poettmann (1988) sugirió que los valores en los alrededores de la interfaz del hidrato son representados mejor por la figura 2.22b. La combinación de estas tres figuras representa un estudio clásico en la descompresión lenta hecha por la producción del depósito libre del gas durante años.

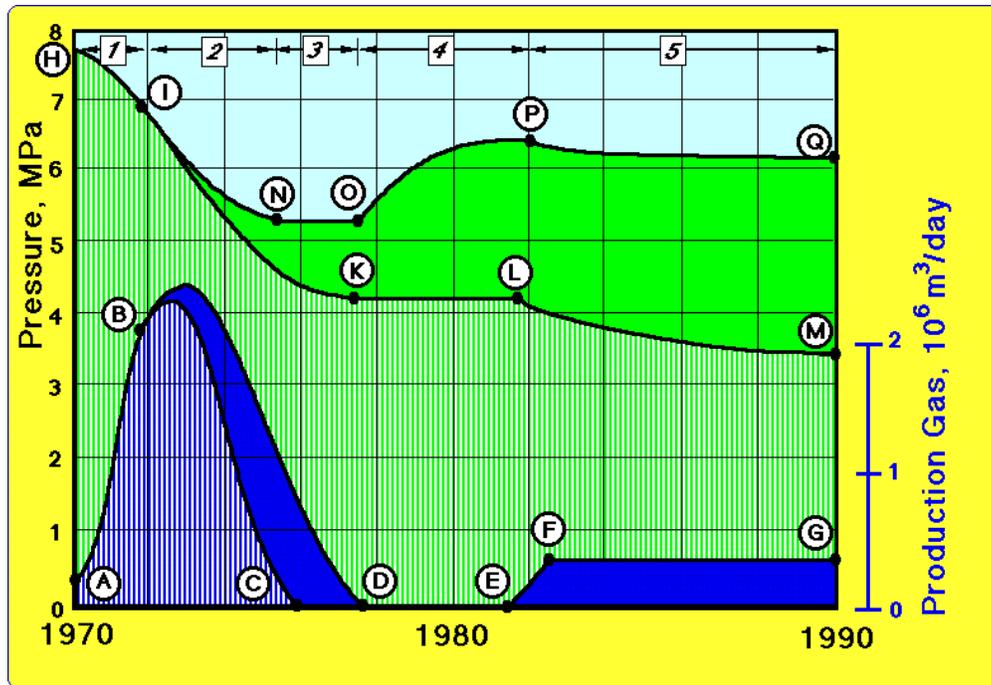


Figure 2.21: Curvas de presión, líneas superiores sin los hidratos (área discontinua) y con los hidratos (área color verde sólida) en función de Tiempo; Producción de gas son las curvas inferiores sin los hidratos son las curvas que encierran el área discontinuas y con los hidratos son las curvas que encierran el área sólida azul. Makogon (1988).

En la Figura 2.22 los siguientes puntos iniciales fueron usados: AB = línea de equilibrio del hidrato; C = temperatura en el tope de la zona de recuperación económica, D = temperatura en nivel de contacto gas y agua, E = temperatura promedio del gas-hidrato; F = temperatura en la superficie límite entre el gas y las reservas del gas-hidrato; H = presión de disociación inicial para los hidratos de gas.

Como la producción del campo fue comenzada a partir de 1969-1971, la presión disminuyó desde el punto E a apenas sobre el punto de la disociación del hidrato en H en los Figura 2.21, y de 2.22a, b. Durante este período solamente el gas libre fue producido porque la presión estaba sobre el valor de equilibrio del hidrato

Cuando la presión alcanzó el valor de equilibrio del hidrato en el punto H, los hidratos comenzaron a disociar, agregando la porción sombreada a la curva de la producción del gas

en la mitad inferior del Figura 2.21. La mitad superior del Figura 2.21 demuestra que la presión del depósito fue mantenida en un valor más alto (línea llena 2) que la presión prevista (línea discontinua 3) debido a la adición de gas al depósito proveniente de los hidratos.

Después del punto H en la figura 2.22a, Makogon (1988) indicó que la presión lejos de los hidratos disminuyó debajo del valor de equilibrio, con una disminución leve de la temperatura. La presión en el interfaz del hidrato en la figura 2.22b, sin embargo, no debe desviarse de la línea del equilibrio, a menos que todos los hidratos fueran disociados. Por lo tanto, la presión y temperatura en la interfaz del hidrato disminuyó a lo largo de la curva del equilibrio dado que el depósito fue despresurizado. Entre el tercer y el sexto año del desarrollo del campo había probablemente una caída de presión entre el interfaz del hidrato, H a L en la figura 2.22b, y la presión medida de H a L en la figura 2.22a, debido al flujo de gas en medios porosos

Como el depósito de Messoyakha logró la presión en el punto L, la presión promedio se estabilizó por dos años en el punto M, indicando que el volumen de gas recuperado fue llenado por el gas liberado desde el hidrato. La diferencia entre las curvas I y J en el Figura 2.21 indica que el gas total producido (curva 1) era levemente menos que el gas liberado por los hidratos (curva J). Durante este período, desde el séptimo al octavo años de vida del depósito, la presión lejos de la cara de hidrato en la figura 2.22a se levantó levemente (L→M), compensados por una disminución correspondiente de la presión en la cara del hidrato de la figura 2.22b.

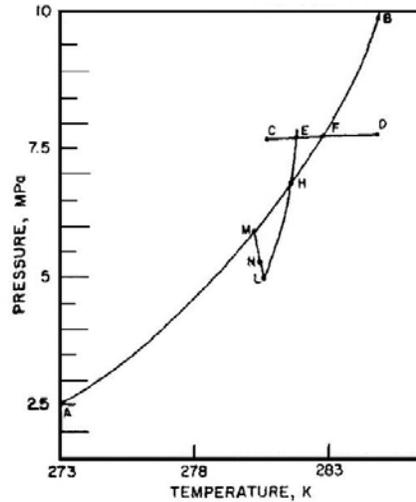


Figure 2.22a: Presión y temperatura de Messoyakha con la producción de hidrato lejos de la cara frontal de hidrato [38].

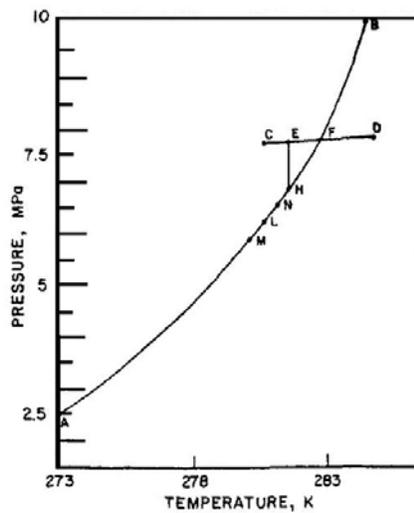


Figure 2.22b: Presión y temperatura de Messoyakha con la producción del hidrato supuesta en la cara del hidrato [40].

En el punto M el depósito fue cerrado, mientras que otros depósitos más altos en presión fueron abiertos para producción (Makogon, 1988a). Durante ese período, la presión media del depósito comenzó a levantarse desde el punto M a el punto N en la figura 2.22b.

La diferencia entre las curvas I y J en el figura 2.21 indica que el gas continuó siendo liberado por el hidrato hasta que la presión del depósito se tornó uniforme a mediados de 1981. Como la presión promedio de gas se acercó al valor de equilibrio la cantidad de gas producido disminuyó exponencialmente. Makogon indicó que la temperatura del depósito tendió a volver a su valor original, después de un período del tiempo. La presión de equilibrio en sí misma se elevó levemente, mientras que la alta capacidad calorífica del depósito, ayudó a aumentar la temperatura de la masa del hidrato.

2.5.6. Discusión y análisis de modelos

Los modelos de recuperación de gas revisados en esta sección representan modelos de transferencia de calor controlada (estímulo termal) o transferencia de momento controlada (descompresión), pero una buena combinación de estos métodos puede dar buen resultado en la recuperación del gas natural. Un modelo verdaderamente completo debe solucionar las ecuaciones de balance de masa, balance de energía y de momento simultáneamente por fases de hidrato, de gas y de agua en medios porosos. La determinación de tal modelo está ligada a las mediciones confiables de las propiedades en medios porosos hidratados, tales como permeabilidad, porosidad, y la saturación de cada fase. Mediciones de tales propiedades y la formulación de un modelo numérico completo está más allá del actual estado del arte.

Está claro que la baja conductividad térmica de los hidratos causa la disociación limitada por la transferencia de calor. Los modelos que están actualmente disponibles están de acuerdo con las propiedades de los depósitos las cuales son provechosas para estimar la recuperación de hidratos. Para una buena eficiencia económica, el depósito debe tener alta porosidad y un substancial espesor de hidrato. La conductividad térmica de la roca del depósito debe ser alta y la capacidad calorífica de la roca del depósito debe ser baja para la producción óptima desde hidrato.

Ha habido solamente modelos conceptuales para la recuperación de gas desde los hidratos en sedimentos marinos. El estudio de la descompresión del hidrato en el permafrost se ha

hecho detalladamente en modelos y en terreno. Hay un consenso general que la descompresión es lo más factible técnico y económicamente para la recuperación de hidratos en el permafrost.

Respecto de la inyección de inhibidor, el método que elegimos revisar y utilizar para producir el gas natural, depende de la concentración del hidrato del gas y del área del contacto. Los resultados experimentales muestran que la velocidad instantánea de la disociación del hidrato es función de la concentración del inhibidor, de la velocidad de inyección del inhibidor, de la presión, de la temperatura de la solución del inhibidor y del área interfacial del inhibidor con el hidrato.

Para una producción posible usando el metanol, se necesita saber la cantidad de hidrato de gas en el reservorio. La masa total de hidratos de gas se utiliza para estimar la cantidad de metanol a inyectar, la concentración del inhibidor y la velocidad de inyección de metanol.

Cada velocidad de inyección produce un cambio en la estabilidad del hidrato de gas; además la temperatura del inhibidor aporta a la fuerza impulsora termal para desestabilizar a los hidratos de gas. Si se inyecta más aprisa el inhibidor, el volumen de gas recuperado es mayor, pero hay más consumo del metanol. Se necesita elegir una velocidad de inyección de metanol para calcular la masa total a utilizar por pozo. El área de contacto interfacial con el hidrato de gas se debe calcular dependiendo de el diseño del pozo. La fracción de volumen de hidratos en el sedimento es un dato de suma importancia para estimar finalmente la producción por pozo.

El flujo del gas natural será calculado para las correlaciones (Sira, 1990, Lobos et al., 2005). La ecuación debe estar en el rango para obtener una buena estimación de este flujo de gas. El tiempo de producción del pozo será obtenido según el flujo de gas natural y del total del volumen del depósito.

La correlación y los datos de Sira (1990), muestran que a más alta velocidad de inyección es mucho mejor la fuerza impulsora total. La velocidad máxima fue de 26,26 cm³/s y este

produjo la mejor correlación de flujo del gas. En el caso de usar esta velocidad, el volumen de metanol a utilizar es mayor a 2268,86 litros/día, pero se necesita estimar el tiempo de la inyección para obtener la mejor proporción de metanol en los sedimentos.

El factor más importante es la temperatura del metanol. Si se utiliza metanol a la condición estándar de T-P, se tiene una fuerza impulsora termal grande. Con la correlación se puede escalar el flujo con las diferentes fuerzas impulsoras totales.

Para esta velocidad de inyección y de una fuerza impulsora total $\Delta T = 7^{\circ}\text{C}$, el flujo del gas natural serán 15,78 gmol/hr (252,48 gr/hr) para un área de contacto pequeña (50cm^2) y con un 47% de hidrato en el sedimento. El flujo diario será 6059,52 g/día. Por lo tanto, el área de contacto y porcentaje en volumen del hidrato en el pozo serán los factores más importantes para obtener una recuperación alta de gas natural. A mayor área de contacto, más flujo del gas natural.

2.6. REVISION DE LAS TECNOLOGIAS PRESENTES APLICADAS AL PROCESO DE EXTRACCION DE GAS NATURAL

Debido a que la producción de gas natural costa afuera tiene un similitud grande con el posible proceso de extracción del gas natural desde hidrato del gas, repasamos las tecnologías utilizan en la producción del gas costa afuera.

Los sistemas de producción con tecnología costa afuera tienen progreso debido al agotamiento de los depósitos terrestres y cercanos a la costa. Ahora el trabajo duro está en lo profundo para poder extraer el gas y el petróleo.

En esta sección se repasará las tecnologías que pueden ser aplicadas a un proyecto de extracción de hidrato del gas en aguas profundas. Primero ver las plataformas costa afuera para exploración y producción, que proporcionan una base para las operaciones de perforación exploratoria y luego de producción. Conoceremos métodos de perforación para la extracción, el diseño del pozo y la manera de transportar el gas natural a la costa.

Los transportes a la costa diferencian en distancias, estabilidad, costo y cantidad de flujo, por esta razón que necesitamos saber las tecnologías disponibles para más adelante elegir la mejor alternativa respecto a nuestra realidad.

El gas natural de cualquier depósito necesita lograr una composición estándar. Necesitamos eliminar el agua del gas utilizando una planta de deshidratación. En el caso que el gas natural tenga una alta composición de mercaptanos, ácidos sulfhídricos (gas amargo), revisaremos las planta para procesar el gas amargo y dejarlo listo para el consumo.

Finalmente, necesitamos hacer todo el diseño conceptual y seleccionar una alternativa para el desarrollo del proceso de explotación en el capítulo de la ingeniería conceptual.

2.6.1. Plataformas costa afuera.

La perforación para la producción de gas natural costa afuera, a veces a centenares de millas lejos de la costa más cercana, plantean un número de diversos desafíos mucho más complejos que la perforación terrestre. El mecanismo actual de perforación utilizado en los trabajos en el fondo marino es muy parecido al que puede ser encontrado en una torre de perforación terrestre. Sin embargo, la perforación costa afuera, el fondo marino puede a veces estar a cientos de metros bajo del nivel del mar. Por lo tanto, mientras que la perforación terrestre, esta provista de una plataforma fija natural de la cual perforar, en el mar se debe tener una plataforma artificial para realizar tales maniobras.

Esta plataforma artificial puede tomar muchas formas, dependiendo de las características del pozo que se perforará, y de que la profundidad de agua. Una de las piezas más importantes del equipo de perforación mar adentro es la plantilla de perforación submarina. Esencialmente, esta pieza del equipo conecta el sitio del pozo submarino con la plataforma de perforación sobre la superficie del agua.

Este dispositivo, asemejándose a un cortador de la galleta, consiste en una caja de acero abierta con los agujeros múltiples en él, dependiente del número de pozos que se perforarán. Esta plantilla de perforación se pone sobre el sitio del pozo, bajado generalmente en la posición exacta requerida usando ubicación satelital (GPS). Un agujero relativamente poco profundo se cava, en el cual la plantilla de perforación se cementa en el lugar. La plantilla de perforación, asegurada al piso de mar y unida a la plataforma de perforación con los cables desde arriba, permite que una perforación precisa ocurra, teniendo en cuenta el movimiento de la plataforma arriba, que será afectada inevitablemente por el cambio de dirección del viento y corrientes marinas.

Además de la plantilla de perforación, un anti-reventones (blowout preventer) está instalado en el piso del mar. Este sistema, muy parecido al usado en perforaciones terrestre, evita que cualquier petróleo, fluido o gas filtre hacia fuera en el agua.

Sobre el anti-reventones (blowout preventer), hay un sistema especializado conocido como “canalización vertical marina o tubo de elevación” el cual se extiende desde el piso marino a la plataforma de perforación. La canalización vertical marina o tubo de elevación se diseña para contener la broca del taladro (drillbit) y Cuerda de perforación (drillstring), debe ser lo bastante flexible para aguantar el movimiento de la plataforma de perforación. Estratégicamente puestas unas juntas de bolas deslizantes como articulaciones en el tubo de elevación, permiten que el pozo submarino no sea afectado por el cabeceo y el balanceo de la plataforma de perforación.

Equipos de perforación exploración móviles

Hay dos tipos básicos de plataformas de perforación mar adentro: los que pueden ser movidas de un sitio a otro, permitiendo perforar en múltiples localizaciones, y las plataformas de posición permanentes. Las plataformas móviles son de uso frecuente para los propósitos exploratorios, porque son mucho más baratas su utilización que las plataformas permanentes. Una vez que se han encontrado grandes depósitos de hidrocarburos, una plataforma permanente se construye para permitir su extracción. Sin embargo dependerá de la profundidad de agua donde este el deposito, porque si es sobre los 500 m las plataformas móviles suelen ser usadas.

Barcaza de perforación

Las lanchas o barcazas de perforación se utilizan sobre todo en aguas interiores. Esto ocurre típicamente en lagos, pantanos, ríos, y canales. Las barcazas de perforación son las plataformas grandes, flotantes, que deben ser remolcadas hacia el lugar de trabajo. Conveniente, este tipo de plataformas, son para las aguas inmóviles y bajas. Las barcazas no pueden soportar grandes movimientos de agua como los experimentados en situaciones de aguas abiertas.



Figura 2.23: Barcaza de perforación (Drilling Barge) [41].

Jack-Up

Los equipos Jack-Up son similares a las barcazas de perforación, con una diferencia, los Jack-Up se fijan al suelo marino, no flotan. También son remolcados al sitio de trabajo. Una vez en posición se bajan tres o cuatro “patas” hasta que se acomodan sobre el fondo del mar. Esto permite que la plataforma, se fije sobre el suelo marino y este inmóvil sobre la superficie de agua. Sin embargo, los jack-up son convenientes para aguas más bajas, pues utilizarlos a grandes profundidades sería demasiado impráctico. Estas plataformas son típicamente más seguras que las barcazas de perforación, pues su plataforma de funcionamiento se eleva sobre el nivel del agua.



Figura 2.24: Equipo Jack-Up en construcción [42]

Plataformas Submersible

Los equipos sumergibles, también convenientes para aguas poco profundas, son como los jack-up en que entran en contacto con el piso del océano o del lago. Estos equipos consisten en plataformas con dos cascos colocados encima uno del otro. El casco superior contiene los cuartos disponibles para el equipo, así como la plataforma de perforación real. El casco inferior trabaja como el casco externo de un submarino. Cuando la plataforma se está moviendo de un lugar a otro, el casco más bajo se llena de aire haciendo que el equipo perforador sea boyante. Cuando la plataforma se coloca sobre el sitio de taladro, el aire se extrae del casco inferior, llenando de agua el casco, y este se sumerge al piso del mar o del lago. Este tipo de equipo tiene la ventaja de la movilidad en el agua, no obstante su uso se limita de nuevo a las áreas poco profundas.

Plataformas Semisubmersible

Los semisubmersibles son el tipo más común de equipos de perforación mar adentro, combinando las ventajas de los sumergibles con la capacidad de perforación a gran profundidad. Los equipos semisubmersibles trabajan con en el mismo principio que los sumergibles; con “inflar” y “desinflar” sus cascos inferiores. La diferencia principal con un semisubmersible, sin embargo, es que cuando el aire se deja fuera del casco inferior, el equipo no se sumerge al piso de mar. En lugar, la plataforma se sumerge parcialmente, pero todavía flota sobre el sitio de perforación. Al perforar, el casco más bajo, llenado de agua, proporciona estabilidad a la plataforma. Los semisubmersibles son sostenidos en el lugar por las anclas enormes, cada una de estas pesan sobre las diez toneladas. Estas anclas, combinadas con la porción sumergida, se aseguran de que la plataforma este estable y segura, suficiente para ser utilizada en aguas costa afuera turbulentas. Las plataformas semisubmersibles se pueden utilizar para perforar en aguas mucho más profundas, que los equipos mencionados anteriormente.



Figura 2.25: Equipos semisubmersibles [43] [44].

Barcos perforadores

Barcos perforadores (Drillships) son naves diseñadas para realizar operaciones de perforación exploratoria. Estos barcos diseñados son especialmente para perforaciones costa afuera en aguas profundas. Un barco perforador típico tendrá, además de todo el equipo encontrado normalmente, una plataforma de perforación y su torre, situadas en el centro de su cubierta. Además, los barcos perforadores contienen un agujero (o “moonpool”), que se extiende desde el patio de operaciones, traspasando el casco, hasta entrar en contacto con el agua en la parte inferior del barco, permitiendo la salida del taladro a través del barco, hasta llegar al fondo marino.

Drillships son frecuentemente usados para las perforaciones en agua muy profundas, las cuales a menudo son turbulentas. Estos barcos perforadores usan un sistema de posicionamiento dinámico, para mantener una posición fija mientras perforan. Estos están provistos de motores eléctricos que pueden propulsar el barco con pequeños movimientos en cualquier dirección. Estos motores se integran a un sistema informático, que utiliza un posicionamiento satelital (GPS), conjuntamente con los sensores situado en la plantilla de perforación, para asegurarse de que la nave este siempre directamente sobre el sitio de perforación.



Figura 2.26: Barco perforador [45].

Plataformas de producción costa afuera

Como mencionamos, los equipos móviles son usualmente usados para perforaciones de sondeos exploratorios. Cuando los sondeos exploratorios encuentran depósitos comercialmente viables de gas natural o de petróleo, se debe construir una plataforma permanente o de producción para que pueda realizar las labores de terminación de pozos, extracción, y producción. Estas plataformas permanentes son extremadamente costosas, requieren de grandes depósitos de hidrocarburo y de una evaluación económica detallada para que sean construidas.

Algunas de las más grandes plataformas costa afuera están situadas en el Mar del Norte, donde, debido al clima inclemente, se necesitan estructuras capaces de soportar los fuertes vientos y fuertes oleajes. Una plataforma de producción típica del Mar del Norte debe poder soportar velocidades del viento sobre los 90 nudos, y olas sobre los 60 pies de altura. Correspondientemente, estas plataformas están entre las estructuras más grandes construidas por el hombre. Hay un número de diversos tipos de plataformas permanente costa afuera, cada uno útil para una gama particular de profundidad.

Como referencia, la plataforma fija está generalmente en no más de 450 metros de agua, mientras que la altura de esta, de tapa a fondo, es menos que la mitad eso, alrededor de los 220 metros. Debido a su tamaño, la mayoría de las plataformas permanente costa afuera se construye cerca de tierra, en pedazos. Mientras que los componentes del equipo se terminan, se llevan hacia la localización a perforar. A veces la construcción o ensamblaje puede incluso ocurrir mientras que la plataforma base se está transportando a su destinación prevista.

Plataformas fijas

En ciertos casos, en aguas someras, es posible unir físicamente una plataforma al piso de mar. Las patas se construyen con concreto o acero, extendiendo desde abajo de la plataforma, hasta ser fijadas al suelo marino con pilotes o pilares. Con algunas estructuras de concreto, el peso de las piernas y de la plataforma es tan grande, que no tienen que ser unidas físicamente al suelo marino, ya que simplemente se fijan por su propia masa.

Hay muchos diseños posibles para éstas plataformas fijados permanentes. Las ventajas principales de estos tipos de plataformas son su estabilidad, pues se unen al piso de mar limitando el movimiento debido a la exposición a las fuerzas del viento y del agua. Sin embargo, estas plataformas no se pueden utilizar a grandes profundidades, ya que no es económico construir pilares tan largos como los que se desean.

Torres Compiladas

Las torres compiladas son plataformas fijas. Consisten en una torre estrecha, unida a una fundación en el suelo marino que se extiende hasta la plataforma. Esta torre es flexible, en comparación con las piernas relativamente rígidas de una plataforma fija. Esta flexibilidad permite que funcione en un agua mucho más profunda, pues puede “absorber” mucha presión ejercida en ella por el viento y el mar. A pesar de su flexibilidad, el sistema de torre compilada es bastante fuerte para soportar condiciones de huracán.



Figura 2.26: Torre de compilación de pilares [45].

Plataformas Seastar

Las plataformas Seastar (estrellas de mar) son como una plataforma miniatura de pierna en tensión. La plataforma consiste en un equipo flotante, como el tipo semisubmersible discutido arriba. Un casco inferior se llena de agua al entrar en maniobras de perforación, esto aumenta la estabilidad de la plataforma contra el movimiento del viento y del agua.

Además de ser una plataforma semisubmersible, las plataformas Seastar también incorporan el sistema de piernas en tensión empleado en plataformas más grandes. Las piernas en tensión son como tendones largos, huecos que se extienden desde el suelo marino hasta la plataforma flotante. Estas piernas se guardan bajo tensión constante, y no permite el movimiento vertical de la plataforma. Sin embargo, su flexibilidad permite el movimiento de lado a lado, que permite que la plataforma soporte la fuerza del océano y del viento, sin romper las piernas apagado.

Las plataformas de Seastar son usadas típicamente para depósitos más pequeños profundos, cuando no es económico construir una plataforma más grande. Pueden funcionar en profundidades de agua de 1100 metros.



Figura 2.27: Plataformas de Seastar (estrella de mar) [45].

Sistemas de producción flotantes FPSO (*Floating Production Systems*)

Los sistemas de producción flotantes son esencialmente plataformas de perforación semisubmersibles, salvo que contienen el equipamiento de producción de petróleo, así como el equipo de perforación. Las naves se pueden también utilizar como sistemas de producción flotantes.

Las plataformas se pueden mantener en el lugar de producción, a través de las anclas grandes pesadas, o a través del sistema de posicionamiento dinámico usado por los drillships. Con un sistema de producción flotante, una vez que se haya terminado la perforación, se instala un cabezal de pozo (wellhead) que se une al suelo marino, en vez de estar sujeto a la plataforma. El petróleo extraído se transporta vía las canalizaciones verticales de este wellhead a las instalaciones de producción en la plataforma semisubmersible. Estos sistemas de producción pueden funcionar en profundidades de agua hasta 2000 - 2500 metros.



Figura 2.28: Sistema de producción flotantes (FPSO) [45].

Plataformas Tension Leg

Las plataformas de piernas en tensión (Tension Leg Platforms) son versiones más grandes de la plataforma Seastar. Las piernas largas flexibles se unen al suelo marino hasta la plataforma misma. Como con las plataformas Seastar, estas piernas permiten un movimiento lateral (hasta 20 pies), con un pequeño movimiento vertical. Las plataformas de piernas en tensión pueden funcionar tan profundamente como 2000 metros.



Figura 2.29: Sistema de plataformas de producción de patas en tensión [45].

Sistemas submarinos

Los sistemas de producción submarinos son pozos situados en el piso de mar, en comparación con los de superficie. Como un sistema de producción flotante, el petróleo se extrae en el suelo marino, y entonces se puede sujetar a una plataforma de producción ya existente. El pozo se puede perforar por una plataforma móvil, y en vez de construir una plataforma de producción para tales pozos, el petróleo extraído y el gas natural se pueden transportar por la canalización vertical o por tubería submarina a una plataforma de producción próxima. Esto permite que una plataforma de producción estratégicamente puesta mantenga muchos pozos sobre un área razonablemente grande. Los sistemas submarinos funcionan típicamente a profundidades de 3000 metros o más, y no tienen la capacidad de perforar, sólo extraer y transportar.

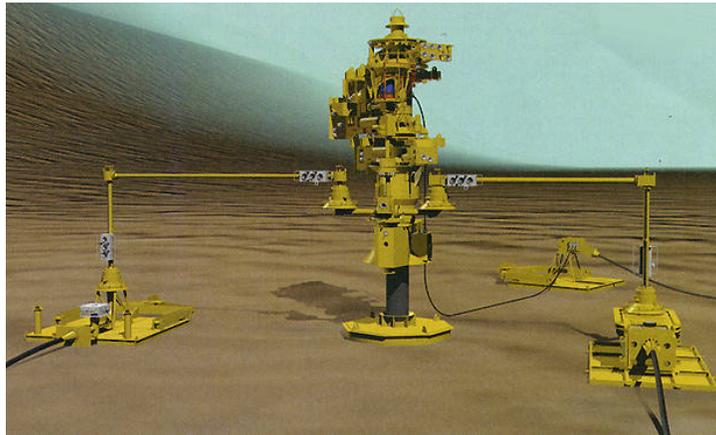


Figura 2.30: sistemas de producción submarinos

Plataformas de mástil (Spar Platforms)

Las plataformas de mástil (Spar Platforms) están entre las plataformas operativas costa afuera más grandes. Estas plataformas enormes consisten en un cilindro grande que soporta una plataforma fija típica. El cilindro sin embargo no se extiende hasta el final del suelo marino, sino que por el contrario, esta plataforma es atada al fondo por una serie de cables y de líneas.

El cilindro grande sirve para estabilizar la plataforma en el agua, y permite absorber la fuerza y el movimiento de marejadas y/o huracanes potenciales. La primera plataforma de mástil fue instalada en el golfo de México en septiembre de 1996. Este cilindro mide 234,70 metros de largo, y tiene un diámetro de 21,34 metros, y la plataforma trabaja a 588 metros de agua. Sin embargo este tipo de plataformas, en la actualidad, pueden operar a mayores profundidades hasta los 3000 metros de agua.



Figura 2.30: Plataformas de mástil (Spar Platforms) [45].

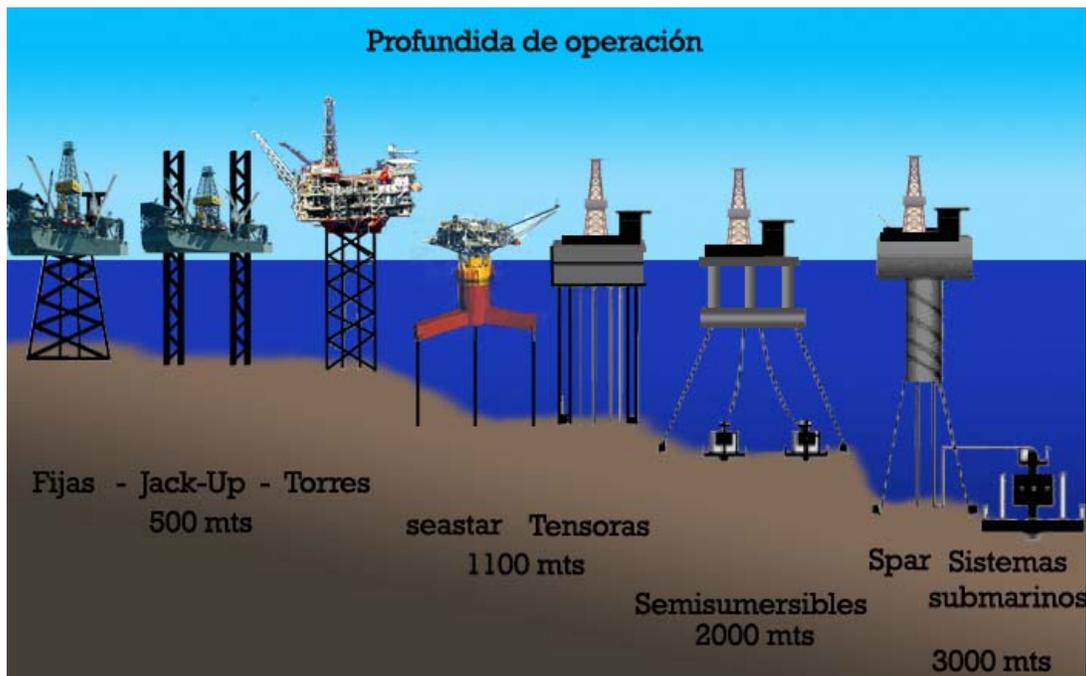


Figura 2.31: Resumen de tipos de plataformas utilizadas para distintas profundidades.

2.6.2. Métodos de perforación.

Hay dos tipos principales de perforación terrestre y marítima. Primero, Perforación por percusión (cable tool), consiste en levantar y el dejar caer una broca de metal pesado en la tierra, perforando con eficacia un agujero a través de la tierra. La perforación por percusión se utiliza generalmente para formaciones de baja presión.

El segundo método de perforación se conoce como perforación rotatoria, y consiste en una afilada broca de metal, que rota en su eje vertical, para perforar a través de la corteza de la tierra. Este tipo de perforación se utiliza sobre todo para pozos profundos que puedan estar a alta presión interna del pozo. Ambos métodos de perforación se utilizan en operaciones terrestres y costa afuera, dependiendo de la clase de sedimento.

Perforación por percusión (Cable Tool Drilling)

La perforación por percusión (cable tool) es reconocida por muchos como el primer método de perforación empleado para cavar pozos en la tierra con el fin de alcanzar agua y/o depósitos de petróleo. Este método esta aun en uso en algunos pozos o en pilotaje de terrenos, sin embargo la mayor cantidad de operaciones de perforación se utiliza el método rotatorio.

El concepto básico para la perforación por percusión consiste en dejar caer varias ocasiones una broca de metal pesada en la tierra. Esto eventualmente va rompiendo y avanzando a través de roca y perforando un agujero hasta la profundidad deseada. La broca (bit), generalmente embotado, instrumento en forma de cincel, puede variar con el tipo de roca a

ser perforada. El agua se utiliza en el agujero del pozo para mezclar todos los cortes y desechos de la perforación. Esta agua es periódicamente arrojada fuera del pozo cuando este “fangos” interfiere con la efectividad de la broca de perforación.

Las innovaciones, tales como el uso de la energía del vapor en el cable de perforación, aumentaron grandemente la eficacia y el rango de la perforación por percusión. Los equipos convencionales accionados por el hombre fueron utilizados generalmente para perforar pozos de menos de 61 metros. Mientras que los equipos con el cable de transmisión propulsado por vapor, incluyendo el diseño de la torre de perforación, tenían una profundidad de perforación de 122 metros a 152 metros. El pozo más profundo cavado con el método de perforación por percusión fue terminado en 1953, cuando la corporación del gas natural de Nueva York perforó un pozo a una profundidad de 3397 metros.

A pesar de la significación histórica del método de perforación por percusión, la actividad de perforación moderna ha cambiado de puesto, principalmente hacia métodos de perforación rotatorios. Sin embargo, la base del conocimiento puesta por años de perforación por cable, en muchos casos, es directamente transferible a la práctica de la perforación rotatoria.

Perforación Rotatoria (Rotary Drilling)

La perforación rotatoria utiliza una broca de taladro afilada, que rota, empuja y perfora hacia abajo, a través de la corteza terrestre. El giro de la broca de perforación permite la penetración uniforme en la roca más dura. La idea de usar una broca de taladro rotatorio no es nueva. De hecho, los expedientes arqueológicos demuestran que desde 3000 B.C., los egipcios pudieron haber utilizado una técnica similar. Leonardo Da Vinci, desde 1500, desarrolló un diseño para un mecanismo de perforación rotatorio que lleva mucha semejanza a la tecnología usada hoy. Los esfuerzos de capitán Anthony Lucas y Patillo Higgins en perforación con su “Spindletop” 1901, un pozo en Tejas que catapultó a la perforación rotatoria a la vanguardia de la tecnología de perforación en la industria de petróleo.

Mientras que el concepto de perforación rotatorio usa una broca de taladro afilada, que gira en el eje vertical para cavar en la roca, es simple, los mecánicos actuales de equipos modernos son absolutamente complicados. Además, con los rápidos avances tecnológicos, las nuevas innovaciones se están introduciendo constantemente. El sistema de perforación rotatorio básico consiste en cuatro componentes. Los motores primarios, Montacargas del equipo, equipo rotatorio, y equipo de circulación. Todo lo anterior se combina para hacer posible la perforación rotatoria.

Motores primarios (Prime Movers)

Los motores primarios en una plataforma de perforación rotatoria son los que proporcionan la energía al equipo entero. Hasta de la Segunda Guerra Mundial, los equipos rotatorios fueron accionados tradicionalmente por motores de vapor. Los motores diesel se convirtieron en norma después de la guerra. Recientemente, los motores diesel todavía componen la mayoría de las fuentes de energía para equipos rotatorios, sin embargo otros tipos de motores son también utilizados.

Los motores de gas natural o de la gasolina son comúnmente usados, al igual que las turbinas recíprocas a gas natural o gasolina, que generan electricidad en el sitio. Esta potencia se utiliza para accionar los equipos. Otros equipos rotatorios pueden utilizar electricidad directamente de líneas de energía. La mayoría de los equipos rotatorios actualmente requieren 1000 a 3000 HP, mientras que las plataformas de perforación someras pueden requerir solo 500 HP. Los equipos rotatorios diseñados para perforar distancia superiores a 6096 metros pueden requerir mucho más de 3000 HP. La energía de estos motores primarios se utiliza para accionar el equipo rotatorio, el equipo de elevación, y el equipo de circulación, así como la iluminación, sistema de agua, y compresores no asociados directamente a la perforación.

Equipos de elevación (Hoisting Equipment)

El equipo de elevación en un equipo rotatorio consiste en herramientas usadas para levantar y bajar equipos que entran o salen del pozo. La pieza más visible del equipo de elevación es la torre de perforación; ver la figura 2.32. Esta estructura sirve como soporte para los cables (líneas de perforación) y las poleas (trabajos de drenaje) estos sirven para bajar o levantar equipos en el pozo. En la perforación rotatoria, los pozos se cavan con largos tubos (tubo de perforación) que se extienden de la superficie a la broca del taladro. Si la broca del taladro necesita ser cambiado, debido al desgaste o a un cambio en la dureza de la roca, el tubo de perforación debe ser recogido a la superficie. En pozos profundos, el peso combinado del tubo de perforación, la broca del taladro, y los collares de taladro (un tubo de perforación más grueso situado encima de la broca) pueden superar los 453,59 kilogramos.

La altura de una torre de perforación puede a menudo ser una pista en cuanto a la profundidad del pozo cavado. El tubo de perforación viene tradicionalmente en secciones de 9,14 metros (30 pies), que se ensamblan varias secciones, según la profundidad del pozo a cavar. Sin embargo, si la torre de perforación es bastante alta, los empalmes múltiples del tubo de perforación se pueden quitar inmediatamente, acelerando mucho más el proceso.

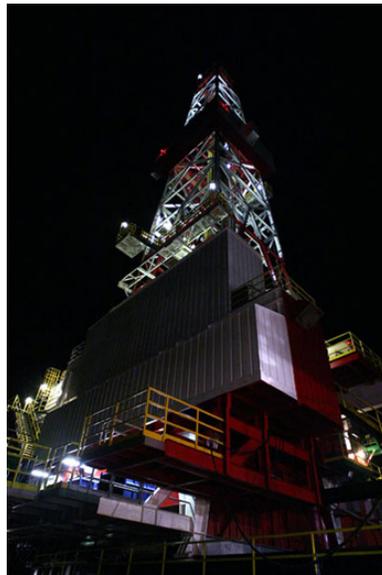


Figure 2.32: Torre de perforación en la plataforma Kravtsovskoye.

Equipo rotatorio (Rotating Equipment)

El equipo rotatorio en una plataforma de perforación consiste en un número de diversas piezas, que contribuyen a la transferencia de energía desde el motor primario a la broca de taladro. El motor primario provee de energía a un sistema rotatorio, que es el dispositivo que da vuelta al tubo de perforación, que alternadamente se une a la broca del taladro. Un componente llamado el eslabón giratorio (Swivel), que se une al equipo de elevación, lleva el peso entero de la cadena de perforación, pero permite que rote libremente. Este dispositivo se puede apreciar en la figura 2.33.

Un sistema especializado conocido como “canalización vertical marina” se extiende desde el piso de mar hasta la plataforma de perforación.



Figura 2.33: Un eslabón giratorio (Hydralift Power Swivel (HPS)).

Tubos de perforación (drillpipe)

El tubo de perforación, consiste en una sección de tubo de acero pesado de un largo de 9.14 metros (30 pies). Estos tubos tienen conexiones hiladas en los extremos de modo que puedan enclavijarse unos con otros. Cuando hay varios tubos de perforación ensamblados forman la cadena de perforación (drillstring), El tubo de perforación se fabrica con las especificaciones presentadas por el instituto americano del petróleo (API), que tiene en cuenta cierto grado de homogeneidad para los tubos de perforación a través de la industria.

El tubo de perforación es un tubo muy pesado, fuerte, pero puede ser absolutamente flexible cuando se está utilizado en usos como perforación inclinada u horizontal.

Debajo del tubo de perforación están los collares del taladro (drillcollars), que son más pesados, más gruesos, y más fuerte que el tubo de perforación normal. Los collares del taladro ayudan a agregar peso a la cadena de perforación (drillstring), para asegurar bastante presión justo sobre la broca. Lo anterior permite a la broca perforar a través de roca dura. El número y la naturaleza de los collares del taladro en cualquier aparejo rotatorio particular, se pueden modificar en su configuración, dependiendo de las condiciones del agujero experimentadas mientras se perfora. Una representación grafica de una cadena de perforación se puede ver en la figura 2.34.

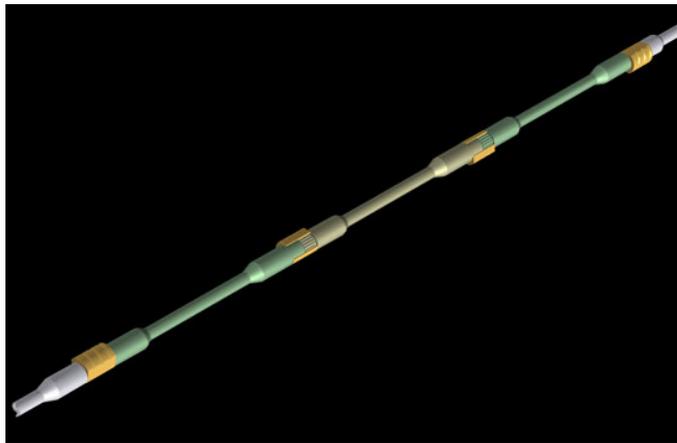


Figura 2.34: Tubos de perforación formando una cadena de taladrado.

Broca de perforación (drillbit)

El broca de perforación o del taladro está situado en el extremo inferior de la cadena de perforación, siendo el principal responsable de perforar las capas sub superficiales. La broca de perforación es responsable de romper y desalojar la roca, el sedimento, y todo lo demás que pueda ser encontrado mientras se perfora.

Hay docenas de diversos tipos de brocas, cada uno diseñado para diversas condiciones de perforación sub-superficiales. Diversas capas de roca se experimentan durante una

perforación, las cuales pueden requerir el uso de diversas brocas para alcanzar eficiencia máxima al perforar.

El proceso de cambio de broca puede llegar a ser muy extenso según la profundidad de esta, pero usar la broca de perforación correcta, o sustituir una broca gastada, puede ahorrar mucho tiempo en la perforación. Las brocas de perforación se eligen según las formaciones subterráneas esperadas, el tipo de perforación a usar, si es necesario direccional o no, las temperaturas previstas por debajo de la tierra, si se requieren o no testigos (para propósitos de registro).

Hay cuatro tipos principales de brocas de taladro, cada una satisface condiciones particulares.

1. Brocas rotatorias de dientes de acero del son el tipo más básico usadas hoy.
2. Brocas con injerto son brocas de acero de dientes con los rellenos de carburo de tungsteno.
3. Brocas compactas de diamante policristalino (PDC) tienen rellenos policristalino de diamante unidos a los rellenos de carburo encontrados en brocas con injerto.
4. Brocas de diamante: tienen diamantes industriales implantados, son para perforar formaciones de roca extremadamente duras. Las brocas de diamante son cuarenta a cincuenta veces mas duras que las tradicionales brocas de acero, pueden ser utilizadas para perforar rocas extremadamente dura sin un excesivo y rápido empañamiento.



Figura 2.35: Brocas de diamante (Sandia National Laboratory)

Además de estos tipos principales de brocas de perforación, existen brocas híbridas, combinando características de varios tipos de brocas.

Si se requieren muestras de testigos para propósitos de registro, las brocas se diseñan para perforar y obtener estas muestras. Hay una gran cantidad de diversos diseños para brocas de perforación, incluyendo brocas de rodillo tricónico, brocas de botón, brocas afilados, brocas fishtail, y brocas del molino. Cada una de estas brocas ha sido diseñada específicamente según los rasgos que deben perforar.

La broca de perforación, además de ser muy útil, es también muy costosa. Entonces es deber del ingeniero de perforación asegurarse de que se este utilizando la broca correcta en el tiempo correcto, para obtener una eficiencia de perforación máxima, con el mínimo de desgaste de la broca.

Sistema de circulación

El componente final de la perforación rotatoria consiste en el sistema de circulación. Hay un número de objetivos principales de este sistema, incluyendo refrescar y lubricar la broca de perforación, controlar la presión del pozo, remover escombros y cortes y cubrir las paredes del pozo con un fango moldeante. El sistema de circulación consiste en un fluido de perforación, que se circula desde abajo del pozo, a través del agujero y hasta la superficie del pozo donde se lleva a cabo las labores de perforación.

Típicamente, se utilizan fluidos de perforación líquidos. El más común es conocido como “fango”, puede contener la arcilla, productos químicos, materiales pesados, agua, aceite, o gases. En la “perforación aérea” se práctica usar gases como fluido de perforación, más que líquido. Los gases usados incluyen gas natural, aire, o gases de escape de motor. La

perforación aérea puede reducir perceptiblemente el tiempo de perforación, así como los costos en fluidos de perforación. El fluido de perforación, es también diseñado a medida y elegido dependiendo de qué tipo de condiciones sub-superficies se espera o se experimenta.

El fluido de perforación elegido debe tener un número de propiedades que permita cumplir las tareas esenciales. Debe ser bastante livianos y delgado para circular a través de la broca de perforación, refrescando la broca mientras perfora como tan bien lubricando las piezas móviles. El fluido debe ser lo bastante denso para arrastrar los cortes del sedimento lejos de la broca y llevarlos a superficie, como tan bien controlar la presión ascendente que puede experimentar el pozo para prevenir escapes o reventones. El ingeniero debe asegurar que el peso del fluido de perforación sea mayor que la presión ascendente del gas de escape que puede ser encontrado mientras se perfora. Además, el fluido de perforación debe ser bastante denso para cubrir el pozo con una capa, que sirve para sellar temporalmente las paredes del pozo hasta que la cubierta pueda ser instalada.

El sistema de circulación consiste de un punto de partida, el contenedor del fango (mud pit), donde se almacenan los ingredientes del fluido de perforación. El mezclamiento ocurre en la tolva de mezclamiento del fango (mud mixing hopper), desde el cual el fluido es forzado a través de bombas hasta el eslabón giratorio y enviado completamente por el interior de los tubos de perforación, emergiendo a través de la broca de perforación. De allí, el fluido de perforación circula a través de la broca, recogiendo los escombros y cortes de sedimentos producidos, para ser extraídos y circulados fuera del pozo, viajando entre la cadena de perforación y las paredes del pozo (también llamado el “espacio anular”). Una vez alcanzando la superficie, el fluido de perforación se filtra para recuperar el líquido reutilizable.

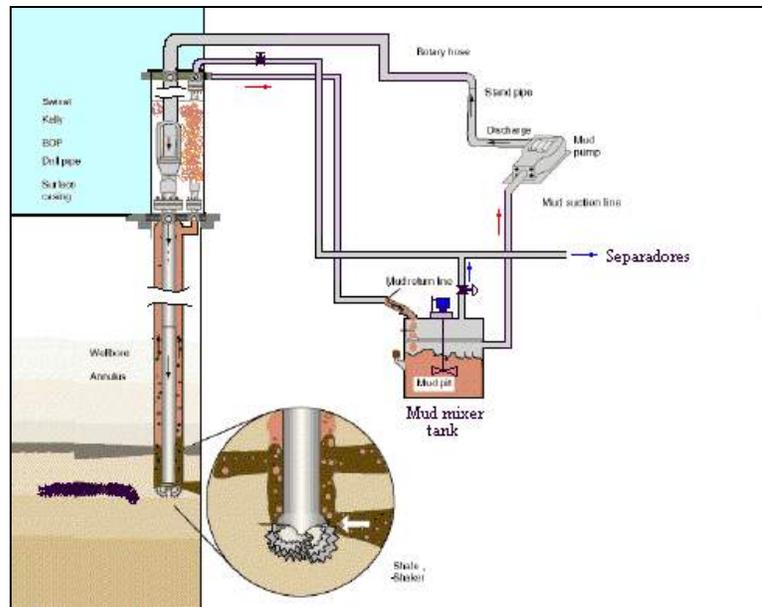


Figura 2.36: Esquema de sistema de circulación de fluido de perforación.

Equipo de prevención de reventones (blowout preventer (BOP))

Además del mismo fluido de perforación que ayuda a regular las presiones del pozo encontradas mientras se perfora, un dispositivo conocido como el Equipo de prevención de reventones (blowout preventer (BOP)) se sitúan sobre la cubierta del pozo debajo de la cubierta del aparejo. Un escape o reventón puede ocurrir cuando la presión incontrolada subterránea de aceite o de gas ejerce una presión más ascendente que la presión del fluido de perforación pueda compensar.

Un equipo de prevención de reventones puede consistir en dispositivos accionados hidráulicamente que pueden aislar el pozo rápidamente y totalmente, previniendo cualquier potencial reventón del pozo, si se encuentran presiones extremas en el agujero del pozo. Los sistemas de liberación de presión también están instalados para liberar la gran presión que se puede experimentar en una situación de escape masivo.

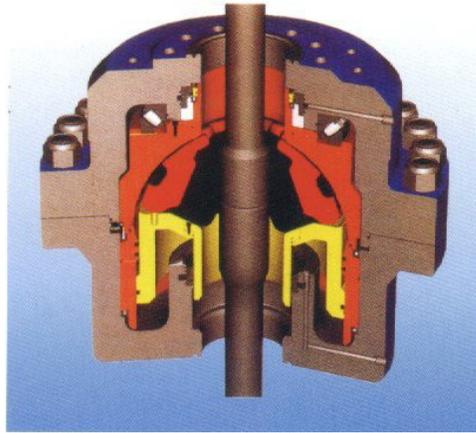


Figura 2.37: Corte esquemático de un Blowout preventor

Ya que se han examinado los fundamentos de perforación rotatoria, es útil mirar el número de diversas técnicas de perforación, incluyendo perforación direccional y horizontal. Una vez que el pozo ha sido perforado, y los ingenieros supervisores creen que la formación apuntada contiene cantidades comercialmente viables de gas natural, se realiza la terminación del pozo para conformar los pozos productivos. Así como son utilizados estos métodos para perforación terrestre, también se aplican a la perforación costa afuera.

Tubo de elevación y otros equipos (Riser and equipment)

La canalización vertical marina o tubo de elevación se diseña para contener la broca del taladro y la cadena de perforación, pero esta debe ser bastante flexible como para aguantar el movimiento de la plataforma. El tubo de elevación permite controlar la presión en el agujero permitiendo la circulación del fango de perforación. En la figura 2.38 se muestra esquemáticamente la diferencia fundamental de la perforación con canalización vertical y sin la canalización vertical marina. El tensor de la canalización vertical es un sistema tensor mecánico para mantener rectitud y ayuda para la canalización vertical y las pautas marinas (véase la figura 2.39).

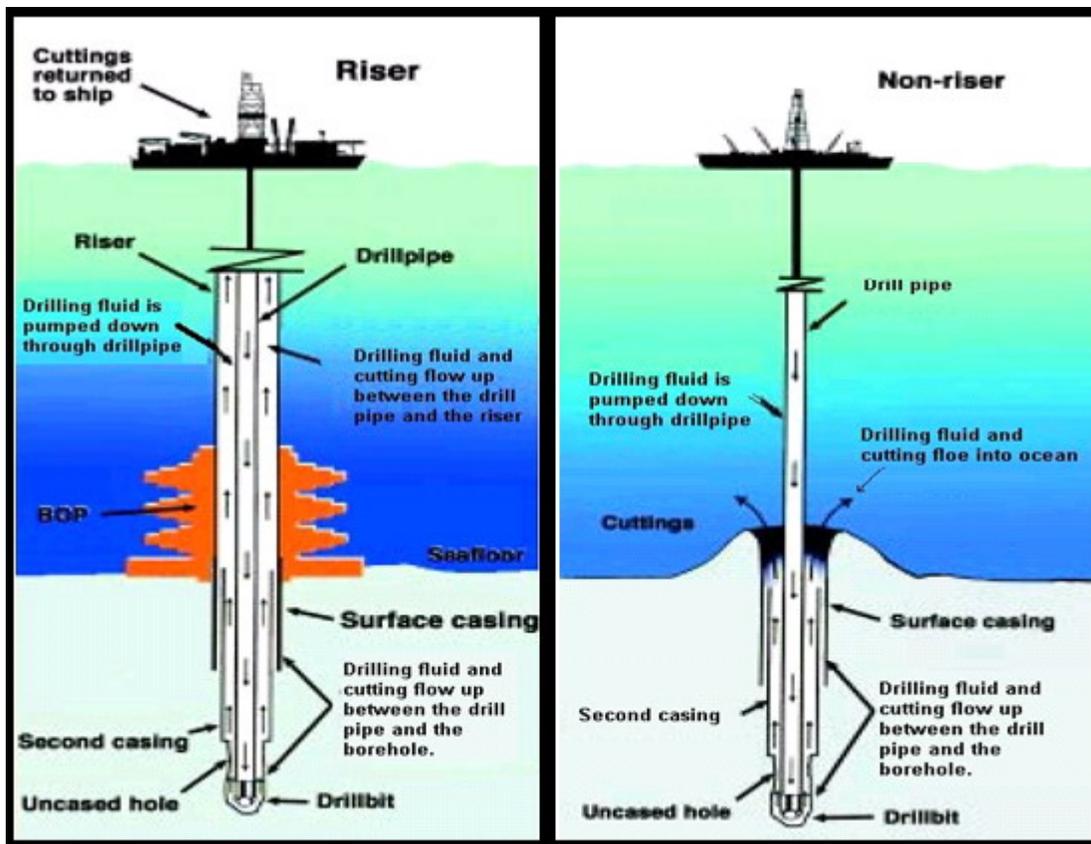


Figura 2.38: Esquema de perforación con y sin tubo de elevación. (www.bgr.de)



Figura 2.39: Sistema Tensor hidráulico del tubo de elevación (Hydralift Cia)

Perforación direccional y horizontal.

Por muchas décadas la única manera que se podría extraer el gas natural era perforar en la tierra con un pozo recto. Sin embargo, en muchos casos, esto no es posible, no económicamente factible, o simplemente no es eficiente. Los avances tecnológicos ahora permiten que nos desviemos eficientemente de la “línea recta” de perforación, y dirigir el equipo de perforación para alcanzar un punto objetivo que no está directamente debajo del punto de la entrada. Lo anterior se conoce como “perforación inclinada”, la nueva tecnología está permitiendo perforar agujeros firmemente curvados, y los pozos uniformes pueden tomar curvas de 90 grados subterránea.

Perforación Direccional

La perforación direccional es el proceso de perforación de pozos curvados, para alcanzar un blanco que no esté directamente debajo del sitio de taladro. Esto es útil en muchas circunstancias donde es inaccesible el área superficial sobre el depósito apuntado. Por ejemplo, para alcanzar los depósitos que existen bajo los lagos bajos, las áreas protegidas, los ferrocarriles, o cualquier otra área en la cual el equipo de perforación no puede ser instalado, se emplea perforación direccional.

Es también útil para los depósitos delgados largos. Estos tipos de depósitos no son eficientemente explotados con una terminación vertical. Sin embargo, la entrada horizontal en el depósito permite que sea drenado más eficientemente. La perforación direccional es especialmente útil para las localizaciones costa afuera. El costo de los equipos de perforación mar adentro es poco económico si se desea perforar un solo pozo. Con la perforación direccional, la plataforma costa afuera puede acceder a los depósitos que no están directamente debajo, significando que 20 o más pozos se pueden perforar de un solo equipo, haciéndolo mucho más rentable para perforar costa afuera.

Perforación Horizontal

La diferencia entre la perforación direccional o inclinada tradicional y la perforación horizontal actual, es que con la perforación direccional puede tomar hasta 610 metros de pozo para lograr cambiar desde un pozo vertical a uno horizontal. La perforación horizontal o radial, sin embargo, puede hacer una vuelta de 90 grados en solamente algunos pies, en el esquema de la figura 2.40 se aprecia la marcada diferencia. El concepto de perforación horizontal no es nuevo, de hecho, los avances en tecnología y el aumento focalizado en tener acceso a depósitos menos accesibles han permitido una proliferación de la perforación horizontal.

La capacidad de la perforación horizontal para alcanzar y para extraer el petróleo de las formaciones que no son accesibles con perforación vertical se ha hecho una tecnología inestimable. La perforación horizontal permite un aumento en el petróleo recuperable en una formación dada, e incluso aumenta la producción en campos que se estiman como marginal o maduro. La perforación horizontal también permite un perforar más económico y con menos impacto en áreas ambientalmente sensibles. De hecho, en algunas áreas en las cuales no se permite la perforación por razones ambientales, es posible perforar pozos horizontales hacia el depósito apuntado, sin dañar el ambiente. Además, con esta tecnología, aumenta la productividad de un pozo único de hidrocarburos.

Un número de avances fueron cruciales en el progreso de la perforación horizontal. La tecnología de medición en la perforación, llamada telemetría de la perforación ha permitido que los ingenieros y los geólogos obtengan información sub-superficie actualizada minuto a minuto e incluso mientras se está perforando el pozo. Esto evita algunas de las complicaciones de las prácticas normales de toma de registros, y aumenta grandemente el conocimiento de las características del pozo.

Los montajes de motor orientables de pozo también han permitido avances en la perforación horizontal. Mientras que el perforar convencional emplea de vez en cuando el uso de motores de pozo apenas sobre la broca del taladro para penetrar formaciones duras, los motores que perforan orientables permiten que la trayectoria real del pozo sea controlada mientras se perfora.

Hay tres tipos principales de pozos horizontales; de radio corto, medio y largo. Los pozos de radio corto tienen típicamente un radio de la curvatura de 6,1 metros a 13,72 metros, siendo el más agudo de doblar de los tres tipos. Estos pozos, que se pueden cavar fácilmente hacia fuera de una vertical previamente bien perforada, son ideales para aumentar la recuperación de gas natural o de petróleo de un pozo en desarrollo. Pueden también ser utilizados para perforar formaciones no convencionales, incluyendo gas metano en capas de carbón y en depósitos apretados de arena.

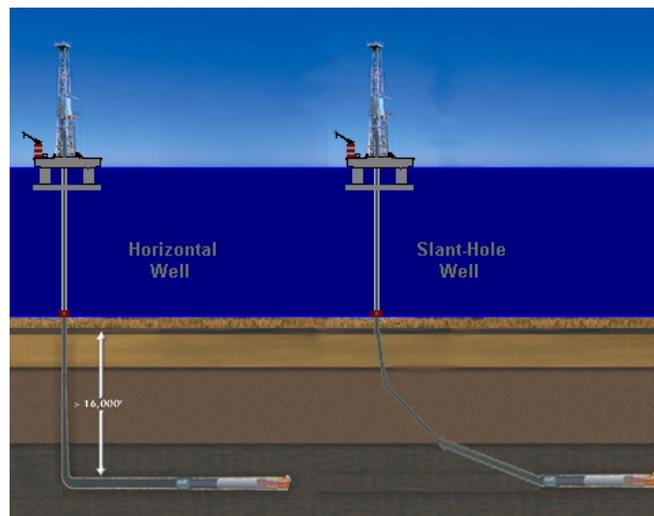


Figura 2.40: Esquema que diferencia la perforación inclinada con la horizontal.

Los pozos del radio largo tienen típicamente un radio de curvatura de 304,8 a 1371,60 metros, y pueden ampliar una gran distancia horizontalmente. Estos pozos se utilizan

típicamente para alcanzar depósitos costa afuera, donde es económico perforar hacia fuera de una sola plataforma para alcanzar los depósitos inaccesibles con la perforación vertical.

Para dar una idea de la eficacia de la perforación horizontal, el Ministerio de Energía de los E.E.U.U. indica que el uso de perforación horizontal puede conducir a un aumento en reservas del 2% del aceite original en lugar. El cociente de la producción para los pozos horizontales contra pozos verticales es 3.2 a 1, mientras que el cociente del costo de horizontal contra pozos verticales es solamente 2 a 1. En las formaciones de carbonato, donde un 90% son pozos horizontales, la productividad del pozo horizontales es de casi 400% más altos que respecto a los verticales, mientras que la diferencia de costos es de solamente 80 por ciento más en los horizontales.

La perforación horizontal es una innovación importante que encontrará probablemente incontables nuevos usos a la vez que desarrolle más esta tecnología. Con el aumento de la demanda para el gas natural, las innovaciones como éstos serán inestimables para asegurar y extraer estos hidrocarburos muy necesarios.

2.6.3. Herramientas para la perforación en alta mar

Posicionamiento dinámico (DP)

El posicionamiento dinámico es el uso controlado de fuerzas generadas por los propulsores agregados a los costados de las plataformas, para mantener una posición de estas en el plano horizontal contra las fuerzas generadas por el ambiente. Los sistemas de DP han estado funcionando desde los años 1960 en donde fueron inicialmente utilizados para colocar pequeños embarcaciones de monitoreo en el mar. En los años 1970 mucho se puso énfasis en el desarrollo de sistemas confiables de posicionamiento dinámico para el uso en las naves de perforación y plataformas de perforación los semi-sumergibles.

Con el aumento en la confiabilidad de tales sistemas y el conocimiento de la flexibilidad inherente del posicionamiento dinámico (DP) como manera de mantener la estación por períodos del tiempo limitados con respecto a sistemas de amarradura convencionales, el DP ahora se aplica en muchas actividades costa afuera. No se limita a guardar una embarcación en una localización fija sino también a controlar los movimientos de barcos a lo largo de pistas predeterminadas.

Los sistemas DP proporcionan el mantenimiento de estación, de posición y curso a seguir para los siguientes tipos de embarcaciones Plataformas de perforación en mares profundos, embarcaciones flotantes para la producción con FPSO costa afuera para la carga de petróleo y/o gas, cable y tuberías que ponen las embarcaciones de la investigación y de la exploración del océano, los recipientes de dragado, ROV y recipientes grandes de la grúa.

Un sistema de posicionamiento dinámico (DPS) se diseña para mantener una embarcación dentro de la posición especificada y dentro de límites, para reducir al mínimo el consumo de combustible y desgaste del equipo de propulsión. La embarcación deberá guardar la posición gracias al funcionamiento de propulsores que están en contra las fuerzas ambientales causadas por las olas, viento y corrientes. El DPS incluye los elementos básicos siguientes: sistema sensor, sistema control y sistema de propulsión.

Los sistemas de sensor incluyen GPS, sistemas acústicos, sistemas de radio y sistemas de tensión de alambre para medir continuamente la posición de la embarcación. Los movimientos involuntarios de la embarcación se obtienen de un giroscopio o de un compás. Después de filtrar los datos de posición para quitar disturbios de alta frecuencia, la posición medida se compara con la posición deseada para obtener el error de la posición, en base del cual el sistema de control actuará. Los sensores ambientales también miden velocidad y la dirección del viento. Estos datos se utilizan para hacer estimaciones en tiempo real de las fuerzas y del momento del viento que actúan en la embarcación. Estos datos se pueden incluir en el algoritmo del control. El regulador del DP calcula la fuerza y el momento ordena el control en tres ejes (dos para la posición y una para movimientos involuntarios)

para reducir los errores y después distribuye los comandos de fuerza y de momento entre los propulsores activos de una manera lógica.

Muchos progresos han mejorado el funcionamiento de los sistemas de DP. Filtros de frecuencia de olas de movimientos evita la “modulación del empuje”, que es una oscilación del empuje causada por movimientos de la frecuencia de la onda. Los sistemas bien diseñados actuales de DP también incorporan modelos numéricos para estimar el movimiento de baja frecuencia de la embarcación. En los programas modelo de prueba y de simulación la teoría de control debe incluir el modelo numérico y el algoritmo del filtro que se utilizará la embarcación a un rango completo. [2.a]

Compensadores de oleaje

Una exitosa perforación en tierra es dependiente de la selección de herramientas de las brocas y muestreadores de acuerdo a la litología para alcanzar la alta recuperación de los testigos y de velocidad de penetración (ROP por sus singlas en ingles “rate of penetration”) durante la perforación. La mayoría de los problemas en la perforación y en la extracción de testigos se causan cerca formaciones no consolidadas o de fracturas y en agujeros inestables con problemas asociados de limpieza del agujero. El movimiento vertical de la nave (oleaje) proporciona una tercera dimensión a esta ecuación problemática. Los compensadores del oleaje reducen el efecto del oleaje vertical de la nave en la secuencia del taladro y las herramientas de extracción de testigos. Sin compensadores de oleaje, las terminaciones óptimas de los agujeros y extracción de testigos requiere que el océano este en calma, y la perforación requerirá cantidades grandes de tiempo de espera de buen clima, sin grandes de avances.

Compensador de oleaje pasivo (PHC)

El compensador de oleaje pasivo (PHC “Passive Heave Compensator”) es un dispositivo reactivo. Usando un amortiguador de aire grande, El PHC intenta aislar la cadena de

perforación del oleaje de la nave y tienen que superar la fricción de sellos cada vez que la nave se mueve hacia arriba o hacia abajo. Cuando el oleaje de la nave es menor a 1,83 metros, el tiempo de reacción de superar la fricción de los sellos es lento, dando por resultado una eficacia menor del 40% del PHC. El movimiento de la cadena de perforación que resulta concerniente al mar-piso es de 91 cm. Por otra parte, cuando el oleaje de la nave es mayor que 3,66 metros, el tiempo de reacción es más rápido y la eficacia del PHC es de un 85%. El movimiento de la cadena de perforación que resulta es 61 cm.

Compensador del oleaje activo (AHC)

El compensador del oleaje activo (AHC “Active Heave Compensator”) es un dispositivo de asistencia hidráulico para ayudar a superar la fricción del sello del PHC y de la fricción de la punta de la guía de la cadena de perforación, el cual actúa en la dirección opuesta al movimiento de la nave. Monitoreando la posición de la barra del AHC y el movimiento de la nave vía una unidad de referencia del movimiento montada en la nave, las fuerzas hidráulicas del AHC contrarresta la fricción del sello del PHC. Así, la eficacia del AHC es mejor que el 95% para cualquier condición de oleaje de la nave, cerca de 10,16 centímetros en el piso de la plataforma para cualquier oleaje. Antes de la operación, el AHC se carga (predispuesto) con el peso requerido en la broca (WOB “weight on bit”) que usa el PHC antes de que la broca aterrice en el fondo.

Reducción del levantamiento de la broca por el AHC: El levantamiento de la broca del fondo de la perforación se relaciona con la rigidez de la cadena de perforación y el oleaje de la nave. Los requisitos de WOB se pueden calcular para reducir al mínimo el levantamiento de la broca para las condiciones específicas del oleaje. El AHC reduce la frecuencia del levantamiento de la broca, que mejora calidad y recuperación del testigo. Otra ventaja significativa de utilizar el AHC es la reducción en fluctuaciones de WOB a pesos menores de 4536 Kg., permitiendo el uso de brocas de muestreo de diamante (Advanced Diamond Core Barrel System [ADCB]) y de brocas de diamantes policristalino

compactas de muestreo para roca dura (PDC). Estas brocas, que ahora proporcionan la alta recuperación en tierra, deben también proporcionar la recuperación superior en sedimentos estratificados suaves o duros y en rocas fracturadas. El AHC es también necesario para el despliegue acertado del sistema de reingreso en roca dura (HRRS).

Control de perforación con AHC: El AHC estabiliza el movimiento absoluto de la cadena de perforación y los resultantes parámetros de perforación (WOB, esfuerzo de torsión, y variaciones de los RPM) que afecta al rendimiento de la extracción de testigos y a la velocidad de penetración en la perforación (ROP). El AHC mantiene un WOB más constante, que reduce variaciones del esfuerzo de torsión en la broca. Un esfuerzo de torsión más suave reduce las fracturas de los testigos mientras esta entra a la broca extractora de testigos, da como resultados recuperación de testigos de mejor calidad. Un WOB y un velocidad de broca (RPM) constantes también mejoran la velocidad de penetración de la perforación (ROP). Las herramientas de extracción de testigos son menos tolerantes que la perforación rotatoria de un WOB cíclico, levantamiento de la broca y aterrizaje de la broca que resultan de oleaje de la nave.

Mejoras de la herramienta AHC: Las herramientas de extracción de testigos existentes rinden mejor con menos trabas cuando se utiliza el AHC. Con el control mejorado de WOB y frecuencia reducida de levantamiento de la broca, los cortadores de PDC y de diamante pueden ser utilizados, y el sistema de ADCB se puede desplegar para mejorar la recuperación en rocas fracturadas del fondo. Esto también debe mejorar la recuperación y datos de las herramientas de muestreo del pozo, incluyendo el muestreador de testigo a presión (PCS).

Los compensadores pasivos y activos de oleaje están instalados en la torre de perforación para reducir los efectos del movimiento vertical de la nave (oleaje) en la secuencia del taladro y las herramientas de extracción de testigos. Ambos compensadores de oleaje permiten extracción de testigos de una embarcación sometida a oleaje constante, extendiendo el tiempo operacional, mejorando la recuperación y la calidad del testigo.

El AHC también mejora el aterrizaje controlado de los conos re-entrantes y de las terminaciones de la perforación, tales como kits de actualización de la circulación (CORKs), kits de actualización de la circulación avanzados (ACORKs), e instrumento sísmicos suspendidos en el pozo. La reducción al mínimo del movimiento de los equipos de terminación de la perforación también ayuda a asegurar la integridad del trabajo de la cementación, que se utiliza para aislar las formaciones del pozo con el agua del fondo oceánico. [2.b]

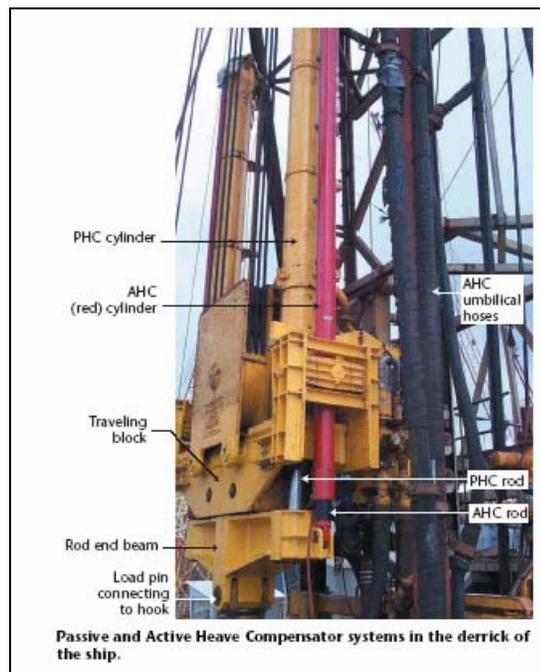


Figura 2.40: Sistema de compensadores de oleaje activos y pasivos [2.b]

2.6.4. Terminación del pozo (Well completion)

Una vez perforado el pozo de gas natural o de petróleo, y se ha verificado que las cantidades de gas natural son comercialmente viables, el pozo se debe “terminar” para permitir el flujo de petróleo o de gas natural de la formación hasta la superficie. Este proceso incluye la consolidación del agujero del pozo con la cubierta, la evaluación de la presión y temperatura de la formación, y después la instalación del equipo apropiado para asegurar un flujo eficiente de gas natural del pozo.

Hay tres tipos principales de pozos de gas natural convencionales. Puesto que el petróleo se asocia comúnmente a los depósitos de gas natural, cierta cantidad de gas natural se puede obtener de los pozos que fueron perforados sobre todo para la producción petrolífera. Éstos se conocen como pozos de petróleo. En algunos casos, este gas natural asociado es utilizado para ayudar a la producción del petróleo, proporcionando la presión en la formación para la extracción de los hidrocarburos. El gas natural asociado puede también existir en grandes cantidades para permitir su extracción junto con el petróleo. Los pozos de gas natural son pozos perforados específicamente para gas natural, y contienen poco o nada de petróleo.

Los pozos condensados son los pozos que contienen gas natural, así como un condensado de líquido. Este condensado es una mezcla líquida de hidrocarburos que se separa a menudo desde el gas natural en la cabeza del pozo (**wellhead**), o durante el proceso de purificación del gas natural. Dependiendo del tipo de pozo que se esté perforando, la terminación puede diferir levemente. Es importante recordar que el gas natural, siendo más ligero que el aire, se elevará naturalmente a la superficie del pozo. Debido a esto, en muchos pozos de gas natural y de pozos condensados, los equipos de elevación y el tratamiento de pozos no son necesarios.

La terminación del pozo consiste en un número de pasos: instalación de la cubierta o encamisado del pozo, instalación de la cabeza del pozo (**wellhead**) y la instalación del equipo de elevación o tratamiento de la formación, si se requiera de esta.

Encamisado del pozo (Well Casing)

La instalación del encamisado del pozo es una parte importante del proceso de perforación y de la terminación del pozo de producción. La cubierta o encamisado del pozo consiste en una serie de tubos de metal instalados en el agujero recientemente perforado. El encamisado sirve para consolidar los lados del agujero del pozo, asegurando de que ningún petróleo o gas natural filtre hacia afuera del agujero del pozo, además de mantener otros

fluidos o gases dentro del pozo ayudando a mantener la presión controlada al evitar las filtraciones. Una buena planificación del encamisado es necesaria para asegurar un apropiado encamisado para cada pozo perforado. Los tipos de cubiertas o camisas usados dependen de las características sub-superficiales del pozo, incluyendo el diámetro del pozo (que es dependiente del tamaño de la broca utilizada) y de las presiones y temperaturas experimentadas a través del pozo. En la mayoría de los pozos, el diámetro del agujero disminuye cuanto más profundamente se perfora, conduciendo a un tipo de forma cónica que debe ser considerado al instalar las camisas.

Hay cinco tipos de encamisados de pozo. Estas incluyen:

- Camisas conductoras
- Cubierta superficial
- Cubierta intermedia
- Cadena lineal
- Encamisado de producción

Camisa conductora (Conductor Casing)

La camisa conductora es instalada primero, generalmente antes de la llegada de la plataforma de perforación. El agujero para la camisa conductora se perfora a menudo con un taladro pequeño. La camisa conductora, generalmente no es más de 6,1 metros a 15,24 metros (20 pies a 50 pies) de largo, está instalada para evitar que el tope del pozo se derrumbe, como también para ayudar a la circulación del fluido de perforación desde el fondo del pozo hacia superficie. En perforaciones terrestres, esta camisa es generalmente 40,6 a 50,8 centímetros (16 a 20 pulgadas) de diámetro, mientras que el encamisado costa afuera mide generalmente 76,2 a 106,68 centímetros (30 a 42 pulgadas). La camisa conductora se cementa en el lugar antes de comenzar a perforar.

Encamisado superficial (Surface Casing)

La cubierta superficial es el siguiente tipo de encamisado que se instalará. El largo de este encamisado puede ser de algunos cientos de metros hasta los 610 metros, y en diámetro es más pequeña que la camisa conductora. Cuando se instala, la cubierta superficial ingresa por dentro de la camisa conductora. El propósito primario de la cubierta superficial es proteger al medio en donde se sitúa el pozo evitando la contaminación por escapes de hidrocarburos o de fluidos. También sirve como conducto para el fango de perforación que vuelve a la superficie, y ayuda proteger el agujero del pozo de ser dañado durante la perforación. La cubierta superficial, como la camisa conductora, también se cementa en el lugar. Las regulaciones dictan a menudo el grueso del cemento que se utilizará, para asegurar que hay poca posibilidad de contaminación.

Encamisado Intermedio (Intermediate)

La cubierta intermedia es generalmente la sección más larga de la cubierta encontrada en un pozo. El propósito primario de la cubierta intermedia es reducir al mínimo los peligros que vienen junto con las formaciones sub-superficiales que pueden afectar el pozo. Éstos incluyen las zonas subterráneas de presión anormales, esquistos subterráneos, y formaciones que pueden contaminar el pozo. En muchos casos, aún cuando no haya evidencia de una formación subterránea inusual, la cubierta intermedia se instala para asegurar la posibilidad de encontrar una formación que afecte al pozo. Estas áreas de cubierta intermedia se pueden también cementar en el lugar para agregar más protección.

Cadena de líneas (Liner Strings)

La cadena de líneas se utiliza a veces en vez de la cubierta intermedia. Las cadenas de líneas funcionan comúnmente desde el fondo del otro tipo de encamisado al área abierta del pozo. Sin embargo, las cadenas de líneas son generalmente unidas al encamisado anterior con “suspensión”, en vez de cementación. Este tipo de cubierta es así menos permanente que la cubierta intermedia.

Encamisado de producción (Production Casing)

La cubierta o encamisado de producción, alternativamente llamada la “Cadena de petróleo” o “cadena larga”, es instalada al último y es la sección más profunda del encamisado de un pozo. Éste encamisado proporciona un conducto desde la superficie del pozo hasta la formación productora de petróleo o gas. El tamaño del encamisado de producción depende de un número de consideraciones, incluyendo el equipo de elevación que se utilizará, el número de las terminaciones requeridas, y la posibilidad de profundizar más el pozo en el futuro. Por ejemplo, si se espera que el pozo sea profundizado más adelante, entonces el encamisado de producción debe ser lo bastante ancho para permitir el paso de una broca de taladro después.

El encamisado es una parte muy importante del pozo terminado. Además de consolidar el agujero del pozo, también proporciona un conducto para permitir que los hidrocarburos sean extraídos sin mezclarse con otros líquidos subterráneos encontrados en las formaciones. Es también una implementación en la prevención de escapes, permitiendo que la formación quede sellada desde el tope, pudiendo alcanzar niveles peligrosos de presión.

Una vez que el encamisado ha sido configurado, y en la mayoría de los casos se haya cementado, el equipo de elevación apropiado es instalado para traer los hidrocarburos de la formación a la superficie. Una vez que el encamisado esté instalado, la tubería se inserta dentro de las camisas, desde la abertura del pozo en la parte superior, hasta el fondo de la formación. Los hidrocarburos son extraídos por esta tubería a la superficie. Esta tubería también se puede unir a los sistemas de bombeo para una extracción más eficiente, si que es necesario.

Terminación (Completion)

La terminación del pozo se refiere comúnmente al proceso de finalizar un pozo de modo que esté listo para producir el petróleo o gas natural. Esencialmente, la terminación consiste

en el decidir sobre las características de las piezas de la toma del pozo productivo en la formación de hidrocarburo en cuestión.

Hay varios de tipos de terminaciones, incluyendo:

- Terminación de agujero abierto,
- Terminación convencional perforada,
- Terminación de exclusión de arena,
- Terminación permanente,
- Terminación de zona múltiple,
- Terminación de drenado,

El uso de cualquier tipo de terminación depende de las características y de la localización de la formación del hidrocarburo que se intervendrá.

Terminación de agujero abierto (Open Hole Completion)

Las terminaciones de agujero abierto son el tipo más básico y se utilizan solamente en las formaciones muy competentes, las cuales son poco probables de ser excavadas. Una terminación de agujero abierto consiste en simplemente en instalar la cubierta directamente abajo en la formación, dejando la terminación de la tubería abierta, sin ningún otro filtro protector. Muy a menudo, este tipo de terminación se utiliza en las formaciones que se han tratado con fractura hidráulica o fractura ácida.

Terminación de perforación Convencional

Las terminaciones de perforación convencionales consisten en un encamisado de producción que es fusionada con la formación. Las paredes de este encamisado son perforados con agujeros minúsculos, a lo largo de las paredes que hacen frente a la formación, los cuales permiten el flujo de hidrocarburos al agujero del pozo, pero todavía proporcionan una cantidad conveniente de soporte y protección para el agujero del pozo.

El proceso efectivo de perforación de la cubierta implica el uso de un equipo especializado diseñado para hacer los pequeños agujeros a través de la camisa, de la cementación, y de cualquier otra barrera entre la formación y el pozo abierto.

En el presente se prefieren los “perforadores jet” a las antiguas “balas perforadoras” para lograr tales agujeros. Los perforadores jet consisten en pequeñas cargas, eléctricamente encendidas, bajadas en el pozo. Cuando son encendidas, estas cargas producen los agujeros minúsculos a través a la formación, de manera semejante como lo hacia la perforación con bala.

Terminación por exclusión de arena (Sand Exclusion Completion)

Las terminaciones por exclusión de arena se diseñan para la producción en un área que contenga una cantidad grande de arena suelta. Estas terminaciones se diseñan para permitir el flujo del gas natural y de petróleo hacia el pozo, pero al mismo tiempo evitan que la arena entre en el pozo. La arena dentro del agujero del pozo puede causar muchas complicaciones, incluyendo la erosión de la cubierta y de otros equipos.

El método más común de mantener la arena fuera del agujero del pozo son barreras o sistemas de filtración. Esto incluye analizar la arena extraída de la formación y la instalación de una pantalla o filtro para mantener a distancia las partículas de arena. Este filtro puede ser un tipo de pantalla colgado dentro del encamisado, o de agregar una capa de grava de un tamaño especialmente clasificado fuera de la cubierta para filtrar la arena.

Terminación definitiva o permanente (Permanente Completion)

Las terminaciones permanentes son aquellas que la terminación, y la cabeza del pozo, son montadas e instaladas solamente una vez. Esta instalación del encamisado, cementado, perforado y otros trabajos de terminación, con las herramientas de pequeños diámetro son

para asegurar la naturaleza permanente de la terminación. Terminar un pozo de este modo puede conducir a ahorros de costos significativos comparados a otros tipos de terminación.

Terminación de zonas múltiples (Multiple Zone Completion)

La terminación de zonas múltiples es la práctica de terminar un pozo tal que los hidrocarburos a partir de dos o más formaciones puedan producir simultáneamente, sin mezclarse uno con otro. Por ejemplo, un pozo al ser perforado puede que pase por un número de formaciones en su camino hacia la formación más profunda, o alternativamente, este podría ser eficiente en un pozo horizontal para agregar terminaciones múltiples para drenar la formación lo más eficientemente posible. Aunque es común separar terminaciones múltiples de modo que los líquidos de las diversas formaciones no se mezclen, la complejidad de alcanzar la separación completa es a menudo una barrera.

A veces, las diversas formaciones que son perforadas están bastante cercanas en naturaleza para permitir que los líquidos se mezclen en el agujero del pozo. Cuando es necesario separar diversas terminaciones, se utilizan los instrumentos de “embalaje” de caucho duro para mantener la separación.

Terminación de drenaje (Drainhole Completion)

Las terminaciones de drenaje son una forma de perforación horizontal o inclinada. Este tipo de terminación consiste en perforar horizontalmente dentro de la formación de un pozo vertical, esencialmente proporcionando un drenaje para los hidrocarburos que fluyen hacia el pozo. En ciertas formaciones, la perforación de terminaciones de drenaje, podría permitir una extracción más eficiente y más equilibrada de los hidrocarburos. Estas terminaciones se asocian más comúnmente a los pozos de petróleo que a los pozos de gas natural.

La cabeza del pozo (The Wellhead)

La cabeza del pozo consiste en piezas de equipos montados en la abertura del pozo para regular y para supervisar la extracción de hidrocarburos de la formación subterránea. También previene los escapes de petróleo o de gas natural a los alrededores del pozo, y previene los reventones debido a formaciones de alta presión. Las formaciones que son de alta presión típicamente requieren cabeza de pozo que pueda soportar la presión ascendente del escape de los gases y líquidos. Estas cabezas de pozo deben poder soportar presiones de hasta 20.000 PSI (libras por pulgada cuadrada). La cabeza de pozo consiste en tres componentes: la cabeza del encamisado, la cabeza de la tubería, y el “árbol de Navidad”.

La cabeza del encamisado consiste en accesorios pesados que proporcionan un sello entre la cubierta y la superficie. La cabeza del encamisado también sirve para apoyar la longitud entera de la camisa que se funciona hasta el final del pozo. Estas piezas del equipo contienen típicamente un mecanismo de agarre para que asegure el sello apretado entre la cabeza y la cubierta del mismo.

La cabeza de la tubería como la cabeza de la camisa. Proporciona un sello entre la tubería, que corre por dentro de la camisa, y la superficie. Como la cabeza de la camisa, la cabeza de la tubería se diseña para soportar la longitud completa del encamisado, así como proporciona las conexiones en la superficie, que permiten que el flujo de líquidos del pozo sea controlado.

El “árbol de Navidad” es la pieza del equipo que ajusta encima el encamisado y la tubería, y contiene los tubos y válvulas que sirven para controlar el flujo de hidrocarburos y de otros líquidos del pozo. Contiene muchas ramas y se forma comúnmente algo como un árbol, de ahí su nombre, árbol de Navidad. El árbol de Navidad es la parte más visible del pozo de producción, y permite la supervisión de la superficie y la regulación de la producción de hidrocarburos desde el pozo.

Estimulación y tratamiento de pozo

Una vez terminado el pozo, éste puede comenzar a producir el gas natural. A veces, los hidrocarburos que existen en formaciones presurizadas suben naturalmente a la superficie. Éste es lo más comúnmente posible el caso del gas natural. Puesto que el gas natural es más ligero que el aire, una vez abierto un conducto a la superficie, el gas presurizado se levantará a la superficie con poco o nada de interferencia. Esto es la más común para las formaciones que contienen el gas natural solamente, o con un condensado liviano. En estos panoramas, una vez que el árbol de Navidad esté instalado, el gas natural fluirá a la superficie.

Para entender más completamente la naturaleza del pozo, una prueba potencial es realizada típicamente en los días iniciales de la producción. Esta prueba permite determinar la cantidad máxima de gas natural que el pozo puede producir en 24 horas. De esta prueba y de otros conocimientos de la formación, se hace una valoración de la velocidad de recuperación mas eficiente denominada por sus siglas en ingles MER (Most Efficient recovery Rate). El MER es la velocidad en la cual la cantidad más grande de gas natural puede ser extraída sin dañar la formación.

Otro aspecto importante de los pozos de producción es la “velocidad de declinación”. Cuando un pozo es inicialmente perforado, la formación está bajo presión y produce gas natural a una velocidad muy alta. Sin embargo, como el gas natural se extrae de la formación, la velocidad de producción del pozo disminuye con el tiempo. Esto se conoce como la velocidad de declinación. Ciertas técnicas, incluyendo el equipo de elevación y el estimulación de pozo, pueden aumentar la velocidad de producción de un pozo.

En algunos pozos de gas natural, y los pozos de petróleo que hay gas natural asociado, es más difícil asegurar un flujo eficiente de hidrocarburos sobre el pozo. La formación subterránea puede ser muy “apretada”, haciendo el movimiento del petróleo con la formación y subir el pozo un proceso muy lento e ineficaz. En estos casos, se requiere el equipo de elevación o el tratamiento de pozo.

El equipo de elevación consiste en una variedad de equipos especializados usados para ayudar “a impulsar” el petróleo fuera de una formación. Esto es comúnmente usado para extraer el petróleo de una formación, porque el petróleo se encuentra como líquido viscoso, cuesta extraerlo del subterráneo. Existen varios tipos de equipo de elevación disponibles, pero el método de elevación más común se conoce como “barra que bombeo”. El bombeo con la barra es accionado por una bomba superficial que mueva un cable y una barra hacia arriba y hacia abajo en el pozo, proporcionando la presión de elevación requerida para traer el petróleo a la superficie.

El tratamiento del pozo es otro método de asegurar el flujo eficiente de hidrocarburos de una formación. Esencialmente, este tipo de estimulación de pozo consiste en el inyectar ácido, agua, o gases al pozo para abrir la formación y para permitir que el petróleo atraviese la formación más fácilmente. Tratar con ácido un pozo consiste en inyectar ácido en el pozo (generalmente clorhídrico). En formaciones de la piedra caliza o de carbonato, el ácido disuelve las porciones de la roca en la formación, abriendo espacios existentes para tener en cuenta el flujo del petróleo.

El fracturar (gracturing) consiste en la inyección de un fluido a alta presión al pozo. La presión al aumentar, agrieta o abre las fracturas ya presentes en la formación. Además del líquido que es inyectado, también se utilizan agentes impulsores. Estos agentes impulsores pueden consistir en arena, granos de cristal, epoxy, arena de sílice, y sirve para promover la apertura de las grietas nuevamente ensanchadas en la formación. La fractura hidráulica implica la inyección del agua en la formación. Fractura, tratamiento ácido y equipo de elevación se pueden utilizar conjuntamente en el pozo para aumentar permeabilidad.

Estas técnicas son, sobre todo, aplicables a los pozos de petróleo, pero también se han utilizado para aumentar la velocidad de extracción en pozos de gas. Dado que es un gas de baja densidad a baja presión, la terminación de los pozos de gas natural requiere generalmente poco más que la instalación del encamisado, tubería, y de la cabeza de pozo.

En la actualidad se perforan pozos de gas natural más profundos y menos convencionales, ha llegado a ser más común el uso de técnicas de la estimulación en pozos de gas.

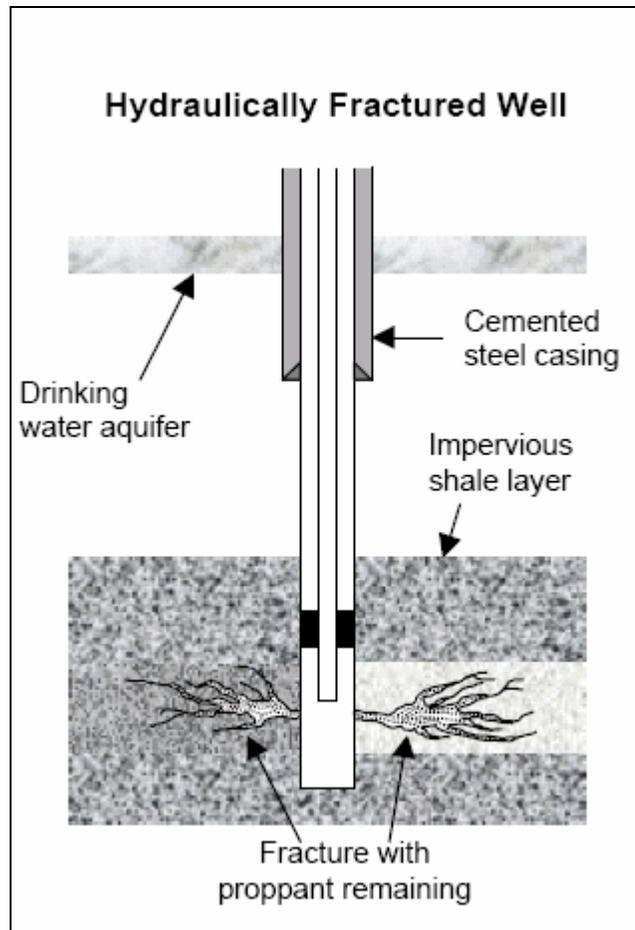


Figura 2.41: Esquema que plasma un pozo sometido a fractura hidráulica. [2]

2.6.5. Transporte de Gas Natural

La viabilidad económica del transporte de gas natural depende grandemente del volumen y de la distancia de transporte. Los gasoductos se utilizan para las distancias menores de 1000 kilómetros y grandes volúmenes, mientras que la tecnología del GNL (gas natural licuado), CNG (gas natural comprimido) y HGN (hidratos de gas natural) se utiliza para distancias mucho más grandes. Las tecnologías de transportes por lotes se consideran convenientes para volúmenes grandes y distancias relativamente largas.

La tecnología del hidrato de gas natural (NGH) representa una nueva tecnología de transporte por lotes, que es conveniente para el transporte de pequeños a medianos volúmenes de gas natural y para distancias moderadas. Los registros de los recursos de gas natural por todo el mundo indican que cerca del 80% de los nuevos descubrimientos será de volúmenes más pequeños, que el mínimo requerido para transportar económicamente vía GNL. Por lo anterior, la tecnología del GNL esta establecida y continúa siendo mejorada para bajar los costos de transporte. Por otro lado ha aumentado el interés en NGH, CNG y tecnologías similares.

La licuefacción de gas natural (GNL) reduce su volumen cerca de 600 veces. La tecnología de CNG (gas natural comprimido), conveniente para el transporte del gas natural, está en desarrollo [2] y su compresión del gas natural reduce su volumen por cerca de 200 veces. La tecnología de HGN se está desarrollando en Noruega, Inglaterra y Japón para comprimir en 164 veces el volumen de gas natural original y transportarlos como pellets de hidratos de gas en buques mucho mas económicos [3] [4] [5].

La elección de la tecnología para transporte de gas natural depende de muchos factores. Entre los factores están la escala del proyecto (capacidad, tamaño) y las distancias a los mercados. La viabilidad de la tecnología del GNL es altamente dependiente de la escala, el desarrollo de proyectos se limita a cifras no menores a 4000 MMsm³. Esto elimina el uso de la tecnología del GNL en aplicaciones de pequeño a mediano tamaño, porque la mayor parte de los recursos son mucho más pequeños [6]. Las tecnologías de CNG y de HGN son más convenientes para tales usos porque mejoran el escenario de la escala del desarrollo y se obtienen menores costos. Una ventaja importante del costo que se asume en la utilización de la tecnología del GNL, es que existe una vasta experiencia y ha madurado bastante, mientras que las tecnologías de HGN y de CNG son nuevas y no todavía maduras.

GASODUCTOS

El flujo eficiente y eficaz del gas natural desde regiones de producción a las regiones de consumo requiere de un sistema extenso y elaborado de transporte. En muchos casos, el gas natural producido de un pozo específico tendrá que viajar una gran distancia para llegar a su punto del consumo. El sistema de transporte para el gas natural consiste en una red compleja de tuberías, diseñada para un rápido y eficiente transporte de gas natural desde su origen, a las áreas de la alta demanda de gas natural. El transporte del gas natural se relaciona directamente a su almacenaje, ya que si el gas natural no es requerido en aquel momento, este puede ser puesto en las instalaciones del almacenaje para cuando sea necesario utilizarlo.

Hay esencialmente tres tipos importantes de tuberías a lo largo de la ruta de transporte: el sistema de acopio, gasoductos inter-regiones, y el sistema de distribución. El sistema de acopio consiste en gasoductos de presión baja, tuberías de pequeño diámetro que transportan el gas natural crudo desde la cabeza del pozo a la planta de procesamiento de gas.

Debido a que comúnmente el gas natural recién extraído de un pozo tiene alto contenido del ácido sulfhídrico y dióxido de carbono, llamado gas amargo (sour gas), debe ser instalado una tubería especial para el acopio del gas amargo. El gas amargo es extremadamente corrosivo y peligroso, así su transporte desde la cabeza del pozo a la planta de dulcificación se debe hacer cuidadosamente. La distribución después de la planta de procesamiento se realiza en gasoductos a los consumidores. Las ciudades tienen redes de tubería de diversos diámetros para distribuir el gas natural.

Las tuberías de una región a otra son las “carreteras” de transmisión de gas natural. El gas natural que se transporta a través de tuberías de una región a otra viaja a alta presión en los gasoductos, típicamente entre 200 a 1500 libras por pulgada cuadrada (psi). Esto reduce el volumen del gas natural transportado hasta 600 veces, como también abastece de fuerza de

propulsión para mover el gas natural a través de la tubería. Esta sección cubrirá los componentes del sistema de tubería, la construcción, inspección y seguridad de gasoductos.

Componentes de un gasoducto

Los gasoductos interregionales consisten en un número de componentes que aseguren la eficacia y la confiabilidad necesaria de un sistema que entregue anualmente en forma constante la fuente de energía demandada.

Ductos

Las tuberías pueden medir entre 6 y 48 pulgadas de diámetro, aunque ciertas secciones componentes del ducto pueden llegar a medir 0.5 pulgadas de diámetro. Sin embargo, esta tubería de pequeño diámetro se utiliza generalmente solamente en sistemas de acopio y de distribución. En los gasoductos principales, de un sistema dado, generalmente sus tuberías tienen entre 16 y 48 pulgadas de diámetro. Las tuberías laterales, que entregan el gas natural desde el gasoducto principal, poseen típicamente entre 6 y 16 pulgadas de diámetro. La mayoría de los gasoductos interregionales tienen entre 24 y 36 pulgadas de diámetro. Las tuberías que forman los gasoductos, son fabricadas con un material fuerte como el acero al carbón, también se ha realizado instalaciones con HDP que son polímeros de alta densidad (high density polymers).

Las tuberías se producen en los molinos de acero, que se especializan a veces para producir solamente la tubería. Hay dos diversas técnicas de producción, una para las tuberías de diámetro bajo y una para las tuberías de diámetro grande. Para las tuberías de diámetro grande, a partir 20 a 42 pulgadas de diámetro, las pipas se producen de las hojas del metal que se doblan en una forma de tubo, con los extremos soldados con autógena juntos para formar una sección de la tubería. La tubería de diámetro bajo, por otra parte, se puede producir sin costura. Esto implica el calentar de una barra del metal mismo a las temperaturas altas, entonces perforando un agujero a través del centro de la barra para producir un tubo hueco. En cualquier caso, la tubería se prueba antes de ser enviado del

molino de acero, para asegurarse de que cumpla con los estándares de presión y de fuerza para transportar el gas natural.

La línea tubería también se cubre con una capa especializada para asegurarse de que no se corroa una vez instalada. El propósito de la capa es proteger la tubería contra la humedad, que causa la corrosión. Existen diversas técnicas de capa. En el pasado, las tuberías estuvieron cubiertas con un esmalte especializado del alquitrán de carbón. Hoy, las tuberías se protegen a menudo con resinas epoxy, que da a la tubería un color azul claro sensible. Además, la protección catódica es de uso frecuente; la cuál es una técnica que funciona con una corriente eléctrica a través del gasoducto para evitar la corrosión.

Estaciones de compresión

Como fue mencionado anteriormente, el gas natural es altamente presurizado mientras viaja a través de un gasoducto. Para asegurarse de que el gas natural fluya presurizado en cualquier tubería remanente, se requiere la compresión de este gas natural periódicamente a lo largo de la tubería. Esto es logrado por las estaciones de compresión, puestas generalmente en intervalos de 64 a 160 kilómetros a lo largo del gasoducto. El gas natural ingresa a la estación de compresión, donde es comprimido por una turbina, un motor o compresor.

Los compresores de turbina obtienen su energía usando una proporción pequeña de gas natural que comprimen. La turbina sirve para accionar un compresor centrífugo, que contiene un tipo de ventilador que comprime y bombea el gas natural a través de la tubería.

Algunas estaciones de compresión son operadas usando un motor eléctrico para dar vuelta al mismo tipo de compresor centrífugo. Este tipo de compresión no requiere el uso del gas natural desde la tubería, no obstante requiere una fuente confiable de electricidad cercana.

Los motores reciprocantes de gas natural también se utilizan para accionar algunas estaciones de compresión. Estos motores se asemejan a un motor de automóvil muy grande, y son accionados por el gas natural de la tubería. La combustión del gas acciona pistones en el exterior del motor, que sirve para comprimir el gas natural.

Además de comprimir el gas natural, las estaciones del compresor también contienen generalmente un cierto tipo de separador líquido, como los que son usados para deshidratar el gas natural durante su proceso. Generalmente, estos separadores consisten en los depuradores y los filtros que capturan cualquier líquido u otras partículas indeseables del gas natural en la tubería. Aunque el gas natural en tuberías se considera gas “seco”, no es infrecuente que cierta cantidad de agua y hidrocarburos se condensen mientras fluye el gas que está en tránsito. Los separadores líquidos en las estaciones de compresión se aseguran de que el gas natural en la tubería sea tan puro como sea posible, filtrando generalmente el gas antes de la compresión.

Estaciones de medición

En el trayecto existen las estaciones de medición que se ponen periódicamente a lo largo de gasoducto de gas natural. Estas estaciones permiten que las compañías transporte supervisen y manejen el gas natural en sus tuberías. Esencialmente, estas estaciones de medición miden el flujo del gas a lo largo de la tubería, y permiten que las compañías de la tubería “sigan” el gas natural mientras fluye a lo largo del gasoducto. Estas estaciones de medición emplean medidores especializados para medir el flujo de gas natural indirectamente.

Válvulas

En los gasoductos se incluyen una gran cantidad de válvulas a lo largo de su longitud. Estas válvulas funcionan como compuertas; están generalmente abiertas y permiten que el gas natural fluya libremente, o pueden ser utilizadas para detener el flujo del gas a lo largo de cierta sección de la tubería. Hay muchas razones por las que una tubería puede necesitar

una restricción de flujo de gas en ciertas áreas. Por ejemplo, si una sección de la pipa requiere el reemplazo o el mantenimiento, las válvulas en cualquier extremo de esa sección de la tubería se pueden cerrar para permitir a ingenieros y para trabajar el acceso de la caja fuerte de los equipos. Estas válvulas grandes se pueden colocar cada 8 kilómetros a 32 kilómetros a lo largo de la tubería, y están conforme a la regulación por normas de seguridad.

Estaciones de Control y sistema SCADA

Las compañías de gasoductos de gas natural tienen clientes en ambos extremos de la tubería; por un lado los productores y procesadores que ingresan el gas en la tubería, y por el otro lado, los grandes consumidores y las compañías locales de distribución domiciliarias que sacan el gas natural desde los gasoductos para su consumo.

En orden a administrar y manejar el gas natural que entra en la tubería, y asegurar el abastecimiento continuo y completo de todos los clientes, se requieren sistemas de control sofisticados para supervisar el gas mientras viaja a través de todas las secciones del gasoducto pudiendo ser una red muy larga. Para lograr esta tarea de la supervisión y control del gasoducto, las estaciones de control centralizadas recogen, asimilan, y manejan los datos recibidos desde estaciones de monitoreo y de estaciones de compresión a lo largo de todo el gasoducto.

La mayor parte de los datos que son recibidos por una estación de control son proporcionados por los sistemas de supervisión de control y de adquisición de datos (SCADA). Estos sistemas son esencialmente sistemas de comunicaciones sofisticados que toman mediciones y recogen datos a lo largo de la tubería. Generalmente se adquieren datos en las estaciones de compresión, monitoreo y válvulas, se transmiten a la estación de control central. El caudal a través de la tubería, estado operacional, presión, y lecturas de temperatura, se adquieren para utilizarlos para determinar el estado de la tubería a cualquier momento. Estos sistemas también trabajan en tiempo real, significando que hay solo un

pequeño tiempo de retraso entre las medidas tomadas a lo largo de la tubería y su transmisión a la estación de control.

Esta información, retransmitida a una estación de control centralizada, permite que los ingenieros sepan exactamente qué está sucediendo a lo largo de la tubería. Esto permite reacciones rápidas a los malfuncionamientos del equipo, a escapes, o a cualquier otra actividad inusual a lo largo de la tubería. Los sistemas de algún SCADA también incorporan la capacidad de funcionar remotamente cierto equipo a lo largo de la tubería, incluyendo estaciones del compresor, permitiendo a ingenieros en un centro de control centralizado ajustar inmediatamente y fácilmente índices de corriente en la tubería.

Construcción de Gasoductos

Gasoductos terrestres

Como el uso mundial del gas natural aumenta, surge la necesidad de tener infraestructura del transporte en el lugar para proveer la demanda creciente. Esto significa que las compañías de distribución están determinando constantemente el flujo del gas natural a través del país, y están construyendo gasoductos que permiten el transporte del gas natural a esas áreas que están fuera del área de cobertura.

Construir gasoductos de gas natural requiere de mucho planeamiento y preparación. Además para construir gasoductos, se deben cumplir con varios permisos y procesos reguladores. En muchos casos, antes de comenzar los permisos y los procesos de acceso a las zonas del trazado, las compañías distribución de gas natural preparan un análisis de viabilidad para asegurarse de que existe una ruta aceptable para el gasoducto que proporcionando un análisis de impacto ambiental y de infraestructura pública existente.

Si se asume que una compañía de la tubería obtiene todos los permisos requeridos y satisface todos los requisitos reguladores, solo entonces la construcción del gasoducto puede comenzar. Al mismo tiempo se examina en extenso la ruta prevista y se determina

posibles dificultades a través de una revisión terrestre y aérea, para asegurarse de que no surge ninguna sorpresa durante el montaje real de las tuberías.

La instalación de un gasoducto es como el proceso lineal de ensamblaje, con secciones de tubería terminada en diferentes etapas. Primero, la trayectoria del gasoducto es despejar de todos los impedimentos removibles, incluyendo árboles, requeríos, construcciones, y todo lo demás que pueden impedir la construcción. Una vez que la trayectoria de la tubería haya sido despejada suficientemente para permitir que acceda el material de construcción, las secciones de tubos se presentan a lo largo de la trayectoria prevista, un proceso llamado “encadenación” de tuberías. Estas secciones de tubos tienen comúnmente 12 a 24 metros (40 a 80 pies) de largo, y son específicas a su destinación. Es decir, ciertas áreas tienen diversos requisitos de material, recubrimiento y grueso de tubería.

Una vez que la tubería esté en el lugar, los fosos se cavan junto a la tubería presentada. Estos fosos son típicamente de 1,5 a 1,8 metros (5 a 6 pies) de profundidad, pues las regulaciones requieren que la tubería este por lo menos 76,2 cm (30 pulgadas) debajo de la superficie. En ciertas áreas, sin embargo, incluyendo travesías del camino y aguas de superficie, la tubería es incluso enterrada más profunda. Una vez que se caven los fosos, la tubería está montada y contorneada. Esto incluye soldar con soldadura autógena las secciones del gasoducto donde se juntan para lograr una tubería continua, y la flexión de ellas levemente, si está necesitada, para caber el contorno de la trayectoria de las tuberías. Una capa se aplica a los extremos de las tuberías y la capa entera de la pipa se examina para asegurarse de que está libre de defectos.



Figura 2.42: Presentación de las tuberías al lugar de instalación

Fuente: Sitio web de: Duke Energy Gas Transmission Canada. (2005)

Una vez soldada la tubería, doblada, y recubierta, puede ser bajada en los fosos previamente cavados. Esto se hace con equipo de construcción especializado que actúa en tándem para levantar la tubería en forma relativamente uniforme y dejarla en el foso. Una vez bajado en la tierra, el foso se completa cuidadosamente, para asegurarse de que la tubería y su capa no sufra daño. Después del paso anterior, la construcción de la tubería se somete a una prueba hidrostática. Esto consiste llenar el gasoducto o tramo con una corriente de agua, a las presiones más altas que se haya diseñado el gasoducto para el transporte del gas natural. Luego se realiza una prueba final a la longitud total del gasoducto. Esto sirve como prueba para asegurarse de que la tubería es bastante fuerte, y esta ausente de cualquier escape de grietas, antes de bombear el gas natural a través de la tubería.

La instalación de los gasoductos sobre un curso de agua (ríos) se puede lograr de dos maneras. Cortar y abrir el curso, esto implica cavar fosos en el piso del río para contener la tubería. Cuando se hace esto, la tubería generalmente se recubre con una cubierta de concreto, esto asegura que la tubería permanezca en el fondo del río, y agrega una capa protectora adicional para prevenir cualquier escape del gas natural en el agua. Alternativamente, una forma de perforar direccional puede ser empleada, en la cual una clase de “túnel” se perfora debajo del río a través de el cual la tubería puede ser pasada. Las mismas técnicas se utilizan para las travesías del camino - cualquiera un foso abierto se cava para arriba a través del camino y se substituye una vez que la tubería esté instalada, o un túnel se puede perforar por debajo del camino.



Figura 2.43: Maniobras de instalación de gasoducto en la fosa.

Fuente: Sitio web de: Duke Energy Gas Transmission Canada. (2005)

Una vez que la tubería haya estado instalada, y cubierta por arriba, se restaura el camino de la tubería a su estado original, o se atenua cualquier impacto ambiental u otro que pudo haber ocurrido durante el proceso de la construcción. Esto incluye a menudo sustituir la tierra vegetal, las cercas, los canales de la irrigación, y todo lo demás que se pudieron haber quitado o haber alterado durante el proceso de construcción.

Gasoductos Submarinos

La construcción de tuberías submarinas es similar a los gasoductos terrestres, la diferencia es la maquinaria y el planeamiento. Lo más complejo es la definición de la ruta lineal del gasoducto, grueso de la pared, grueso del concreto, metodología de la instalación y trabajos en la modificación del fondo marino, los cuales están todos relacionados, por lo que las variaciones de un parámetro tienen un impacto en los requisitos de otros parámetros.

La instalación de tuberías costa afuera es frecuente que sea realizada por dos medios, el método convencional de estufa de tubos o por el método de tubos enrollado. Ambos métodos requieren que la plataforma desde la cual se pone la tubería sea capaz de mantener bastante tensión en gasoducto para evitar que la tubería se enrosque. La tensión requerida

es una función del diámetro de la tubería, del grosor de la pared, tipo de material, y de la profundidad de agua. La tensión también es afectada si la tubería está inundada o seca. Además, la plataforma desde la cual se instala la tubería debe ser capaz de moverse a lo largo de un pasillo fijo predeterminado. Este movimiento hasta hace poco tiempo era a menudo posible realizado arrastrándose desde una lancha remolque o nave a lo largo de la ruta con las anclas. Hay actualmente un número de embarcaciones de varios tipos dinámicamente posicionadas para la instalación de gasoductos.

El método convencional se logra soldando con autógena empalmes de los extremos de la tubería para terminar costa afuera. En la configuración normal un empalme de la tubería se suelda con autógena al empalme precedente mientras que pasa por una serie de estaciones de soldadura. Cada estación es responsable de una cierta porción de gasoducto soldadura autógena. La embarcación es movida adelante a una longitud de 1 tubería, cuando cada estación ha terminado una porción de la soldadura autógena. Además, hay estaciones para probar y para recubrir las autógenas.

La tensión es mantenida en la tubería por un sistema de tensor. Este sistema exprime la tubería entre las pistas. Las pistas tienen cojines de caucho revestidos puestos. El sistema de la pista es exprimido contra la tubería por la presión de aire para obtener la adherencia por fricción de los cojines a la tubería. Las células de carga detectan la tensión de la tubería. Una tensión predeterminada se fija en el sistema con alguna venda muerta razonable. Pues la tensión aumenta de la tubería el sistema pagará hacia fuera o tomar la tubería para mantener la presente tensión.

Los sistemas tubería enrollada son de dos tipos básicos, verticales y horizontales. Ambos sistemas funcionan por desenrollo de tubos que han sido soldados con autógena en una base del carrete en tallos largos. Cada tallo se desenrolla individualmente entonces se sólda con autógena a otro para formar una longitud continua de la tubería. Después de realizar el desenrollo, la embarcación procede a una localización costa afuera y sitúa la tubería en el camino un continuo diseñado.

La tensión en la tubería sobre los sistemas de enrollado es mantenida por el carrete mismo o con la adición de sistemas tensores de tubería. Los sistemas tensores de tubería se agregan a los sistemas de carrete para evitar que la tensión en la tubería deforme la redondez de las capas subyacentes de la tubería. Instalar tubos que quedaron ovalados por la presión ejercida por la tensión en el carrete está sujetos a ser aplastados por la presión hidrostática en un agua más profunda.

Uno de los aspectos más críticos del tendido de tubería es el manejo de la tensión en la tubería mientras va saliendo de la embarcación. Hay dos métodos básicos de uso común, el tendido “J-lay” y el “S-lay”.

Los sistemas “J-lay” tienen normalmente un ángulo de la salida del recipiente entre de 0 y 15 grados de la vertical. Esto significa que los sistemas convencionales del Tubo de estufa (stovepipe) debe soldar con autógena la tubería en una configuración vertical. La mayoría de los sistemas de tendido de tuberías J-lay confía en carretes verticales. Las longitudes de la punta para soportar las tuberías son mínimas. Un solo punto de la curva en la tubería caracteriza este método de instalación de tubería. Esta curva es justa sobre el piso de mar, por lo tanto el nombre, pues el perfil de la tubería se asemeja a la letra “J”.

Los sistemas “S-lay” permiten que la tubería sea soldada con autógena en una configuración horizontal, pero requieren puntas para apoyar el perfil de la tubería como esta va saliendo de la embarcación. Los ángulos de la salida pueden variar. La instalación de tuberías por S-lay, son caracterizados por dos curvas en la pipa. La punta en la superficie maneja una curva; la otra curva queda justa sobre el suelo marino. El perfil de la pipa se asemeja a un “S”. La embarcación que realiza este tipo de instalación de gasoductos se muestra en la **figura 2.44**.



Figura 2.44: Embarcación para tender tuberías método “S-lay”.

[Minerals Management Service, OCS Report, 2001-067]

Los sistemas que utilizan método J-lay deben manejar la tensión en la tubería que está principalmente en la vertical. Los sistemas S-lay deben manejar la tensión en el vertical y en la horizontal. Esto puede tener un efecto significativo en el posicionamiento dinámico, debido a que la tensión horizontal puede ser absorbida por el ambiente. Una embarcación para tender tuberías usando el método S-lay, puede ser reacondicionada con un nueva punta de gran alcance, alrededor de 140 m y el sistema hangoff capaces de sostener tuberías de gran diámetro para proyectos de instalación de gasoductos a gran profundidad

Mientras que los ambos carretes horizontales y verticales son utilizados a través de la industria, los carretes verticales son limitados en capacidad por los tamaños de los soportes requeridos para manejar el peso de las tuberías. Los carretes verticales también tienen un efecto más significativo en el centro de gravedad vertical del recipiente en el cual están instalados. La carga en carretes horizontales se puede manejar con una serie de ruedas y de carriles mientras que utiliza un soporte de centro que no apoye el peso entero del carrete y de la tubería. Con excepciones notables la mayoría de los carretes que funcionan en orientación vertical se diseñan para los diámetros de tubo de 8" o menos. El carrete que funcionan en horizontal del sistema Hércules se diseñó para enrollar tuberías de 18 pulg. El diámetro interno del cubo varía a partir de 59 pies a 64 pies. Acomodar un diámetro de cubo de esa magnitud en un carrete vertical, no sería rentable.

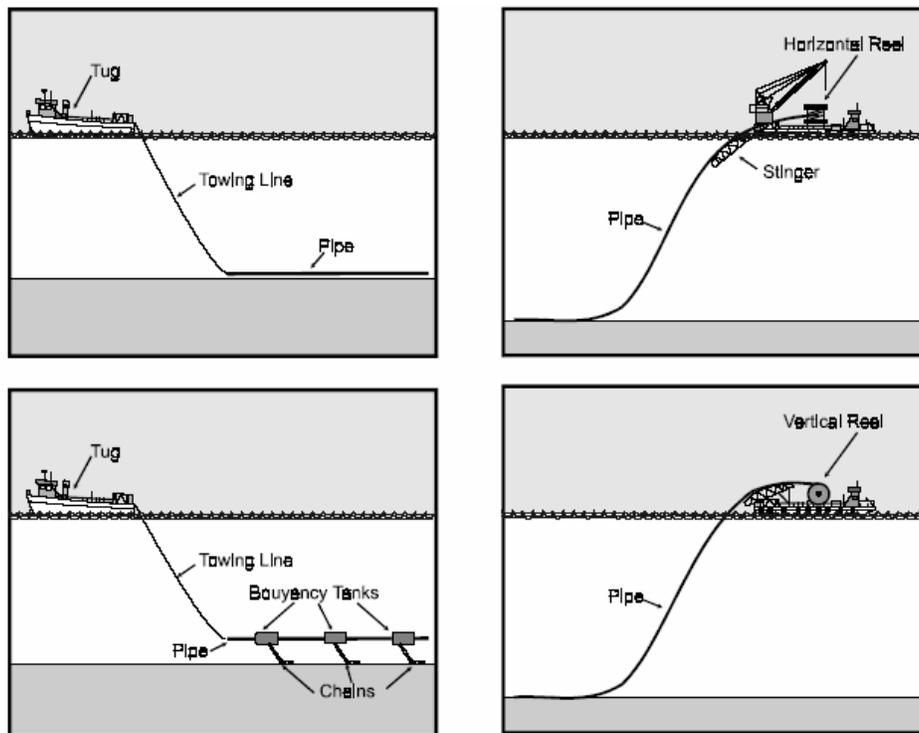


Figura 2.46: Esquema comparativo de los sistemas de instalación de tuberías a través de remolques y sistemas de carrete. [Minerals Management Service, OCS Report, 2001-067]

El proyecto de Troll Oljerør se puede considerar un buen ejemplo del proceso del diseño integrado en todos los aspectos. Esto ha hecho posible la travesía con un sistema de transporte de petróleo de fondo del mar muy disparejo y en el ambiente muy complicado. En la figura 2.47 se muestra el trazado del gasoducto sobre el mapa batimétrico del sector.

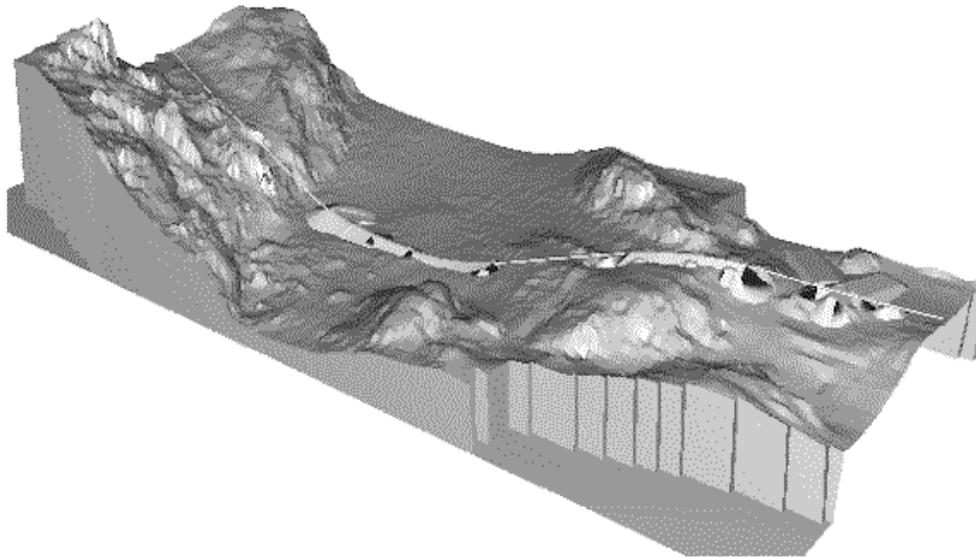


Figura 2.47: Proyecto Troll Oljerør, Vista tridimensional de los trabajos de intervención en las profundidades de la depresión del fondo marino. [7]

Seguridad e inspección de un gasoducto.

Para asegurar la operación eficiente y segura de la extensa red de tuberías de gas natural, las compañías de distribución examinan rutinariamente sus gasoductos para saber si hay corrosión y defectos. Esto se hace con el uso de equipos sofisticados conocidos como cerdos (pigs). Los cerdos son dispositivos robóticos inteligentes que son propulsados dentro de las tuberías para evaluar el interior del gasoducto. Los cerdos pueden medir el grosor y redondez, comprobar con toma de muestras la corrosión, detectar escapes minuciosos, y cualquier otro defecto a lo largo del interior de la tubería que puede impedir el flujo del gas, o que sea un riesgo potencial para la seguridad de operación del gasoducto.

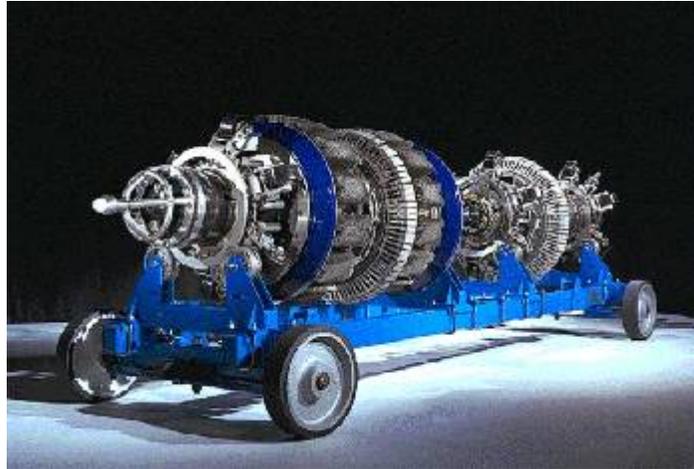


Figura 2.47: Herramienta de inspección para gasoductos llamados cerdos (pig).

Fuente: Sitio web de Duke Energy Gas Transmission Canada (2005)

Además de la inspección con los cerdos, hay un número de medidas y de procedimientos de seguridad en el lugar para reducir al mínimo el riesgo de accidentes. De hecho, el transporte del gas natural es una de las maneras más seguras de transportar energía, sobre todo debido al hecho de que la infraestructura es fija, y es subterránea. Las tuberías son el método más seguro de transportar el petróleo y gas natural.

Costa afuera la búsqueda de un método altamente eficaz, capaz de detectar incluso pequeñas aberturas y capaz de soportar las condiciones ambientales submarinas hostiles, se encontró cuando se examinaba los tubos de elevación o canalizaciones verticales, con equipos submarinos y dispositivos ligeros inteligentes dirigidos, diseñado, y testados en terreno con un rango de 1000 m. Estos equipos llamados ROV (Remotely-Operated-Vehicle) fueron elegidos para inspeccionar y reparar pequeñas fugas de hidrocarburos (véase **Figura 2.48**).

Para complementar este equipo, se desarrollaron ROV de peso ligero, diseño de brazos móviles para manipular herramientas de inspección y reparación. El nivel de la confianza en la detección de cualquier escape presente, aumento respecto a los sistemas anteriores,

permitiendo un periódico chequeo sistemático del estado de las canalizaciones verticales, gasoductos y de líneas de inyección.

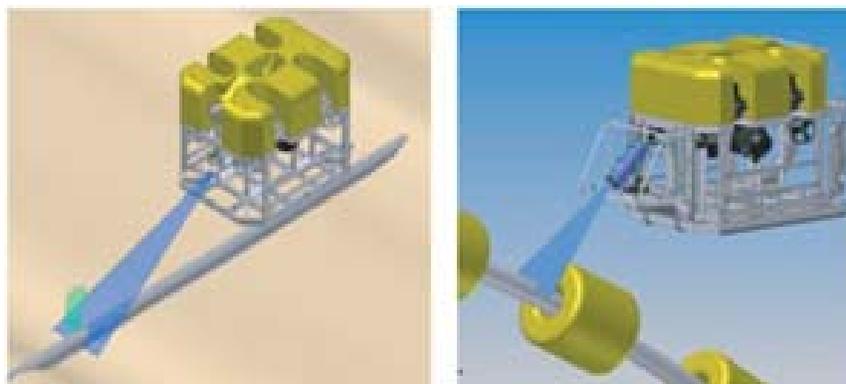


Figura 2.48: Conceptual laser-leak-detector designs for riser inspection.

Fuente: Alex MacKinnon, OTC 17232.

Debido a una carencia de operabilidad del equipo a hacer frente al ambiente submarino hostil en comparación con la sensibilidad del dispositivo, la tecnología existente de detección no ha sido convenientemente probada para encontrar aberturas más pequeñas. Aunque el daño hecho durante la instalación de las canalizaciones verticales se puede considerar menor y puede romperse solamente la envoltura flexible externa, los efectos perjudiciales del agua de mar cruda que penetran la carcasa de un tubo de elevación vertical aumenta en el tiempo y son exacerbados por el movimiento dinámico de la canalización vertical.

Existe un uso mundial de tubos de elevación verticales flexibles por operadores que pueden ser sensibles a dañarse; por lo tanto, la capacidad de detectar y reparar los escapes, pueden tener una ventaja substancial en preservar la integridad de la canalización vertical, conduciendo a salvaguardar la producción.

Las pruebas de laboratorio confirman la exactitud ya extremadamente fina de la detección por un tinte verde fluorescente intenso (aun cuando esta diluido con agua de mar) usado para alertar la reparación con ROV. Se ha determinado que el efecto de fuertes corrientes, ocasionalmente superior a 2 nudos, experimentados en todas las profundidades de agua, diluye rápidamente y dispersó el fluorescente; el efecto del movimiento constante de la canalización vertical en el mantenimiento de estación de ROV y en el escape de la mezcla del inhibidor fluorescente que también obstaculiza la eficacia del examen.

El funcionamiento de estos dispositivos han llegado a un límite, en el cuál es posible la detección sensible en estos ambientes hostiles, y el intento acertado de la tecnología abre la posibilidad de otros usos, tales como supervisión de vibración submarina.

Los componentes especiales del sistema permiten el uso en ambientes submarinos hostiles y realzan su funcionamiento. Estos componentes incluyen un recipiente de presión resistente a la corrosión diseñado para soportar profundidades de agua de 1000 m con un peso de 36 kilogramos para la flotabilidad negativa en agua de mar en 6.5 kilogramos, ventanas de cristal de zafiro, un chasis y un cilindro de protección para aguantar una sacudida eléctrica-absorción de 4 g (donde g es la aceleración gravitacional) en todas las direcciones para el lanzamiento y recuperación de ROV con la zona de chapoteo, y un sistema de articulación de inclinación. Para la seguridad máxima, el sistema detector tiene controles totalmente incluidos en el laser de la construcción, la presión en tiempo real (profundidad) que detecta, y conmutación magnética del dispositivo de seguridad. Un número de dispositivos de detección se incorporan para mantener control del medio ambiente.

El software especial fue desarrollado con una pantalla con diálogo interactivo, con una plataforma familiar y a personal costa afuera. El software también permite la velocidad y la calidad del muestreo necesarias (100 muestras por segundo) no sólo para guardar la duración y, por lo tanto, el coste del examen decrece, pero permitir que un examen sea realizado en un tiempo estrecho/una ventana operacional.

Los resultados de ensayos prácticos han ayudado a identificar las características adicionales que ampliarían los usos submarinos del sistema de detección de escapes, incluyendo el sistema laser. Algunas de las medidas de seguridad se asociaron a las tuberías del gas natural incluyen: Patrullas aéreas, detección de escape, marcadores de tubería, muestreo de gas, mantenimiento preventivo, Respuesta ante emergencia y programa de avisos de operaciones conjuntas.

GAS NATURAL LIQUADO (GNL)

El enfriamiento de gas natural a temperaturas de $-126.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-260°F) a presión normal da como resultado la condensación del gas (gas a líquido). El líquido resultante es conocido como gas natural licuado (GNL o GNL por sus siglas en inglés). La composición del GNL comúnmente es rica en metano (90-98%), junto con pequeñas cantidades de etano, propano, butano y concentraciones menores al 1% de nitrógeno.

El GNL resulto ser muy útil para el transporte de gas natural, puesto que el GNL reduce en 600 veces el volumen de gas natural gaseoso. Tal reducción en volumen al licuar el gas, se utiliza para transportar por el mar grandes cantidades de GNL en barcos especiales llamados “Cargueros de GNL” o “GNL carriers”. Estos barcos de GNL llevan el gas natural licuado desde el puerto de origen hasta los puntos de recepción conocidos como terminales de regasificación. En estos terminales situados cerca de las zonas de consumo, el GNL es regasificado e inyectado al sistema de transmisión de gas natural.

La producción de GNL es razonablemente costosa, sin embargo los avances en tecnología están reduciendo los costos asociados a la licuefacción y a la regasificación del GNL. Debido a que es fácil transportar, el GNL puede ser rentable económicamente para proyectos de transporte de gas natural a grandes distancia, si se compara con la inversión en la instalación de un gasoducto para el mismo proyecto.

Cuando se vaporiza el GNL, este solo se quemara con concentraciones entre de 5% al 15% de aire. Además, el GNL, o sus gases asociados, no estallará ambiente confinado o no confinado. Así, en un acontecimiento poco probable de un derramamiento de GNL, el gas natural tiene poca posibilidad de causar una explosión. La licuefacción también tiene la ventaja de quitar el oxígeno, el dióxido de carbono, los sulfuros, y el agua del gas natural, dando por resultado el GNL que es casi puro metano.

En el escenario de las Fuentes de transporte de gas natural, las importaciones de GNL representan hoy en día una parte importante de las cantidades anuales tranzadas en el mercado. La capacidad de disminución de volumen ha permitido al GNL tomar ventajas comparativas al momento de seleccionar el transporte para grandes cantidades de gas natural a distancias relativamente largas.

La cadena de transporte de gas natural como GNL consta de; planta de licuefacción, transporte marítimo por buques cargueros de GNL y terminal de regasificación de GNL. Esta cadena es elegida cuando la transmisión por gasoducto es demasiado costosa debido a las largas distancias implicadas o a las dificultades técnicas en la construcción del gasoducto (costa afuera por ejemplo).

Liquefaction process of natural gas

La técnica de licuefacción de gas natural mas usada a través del mundo es la “cascada refrigerante mezclada” (MRC; mixed refrigerant cascade) la cual implica una serie de etapas de condensación de gas a alta presión, cada uno seguida por una vaporización a baja presión. Una planta de la licuefacción se compone de instalaciones específicas para el tratamiento del gas natural, varias unidades de licuefacción MRC y varias instalaciones

auxiliares para la producción de vapor, bombeo de agua de mar, etc., junto con instalaciones del almacenaje del GNL y de instalaciones de cargar. En promedio, el 12% del gas entregado a una planta de la licuefacción se utiliza para aprovisionar de combustible el proceso de la licuefacción.

Otras plantas utilizan una versión temprana del proceso de cascada optimizado Phillips para la producción de GNL. Los criogénicos usados son propano, etileno, y metano. Las plantas tienen un solo tren de la licuefacción con un sistema turbina/compresor gas paralelo en cada circuito de refrigeración. También tienen una turbina de gas accionado por un compresor de gas combustible, utilizado para comprimir los vapores de almacenaje y de las instalaciones de carga al sistema de combustibles. El total de caballos de fuerza al freno instalado del compresor es alrededor de 84600 HPB. La planta del GNL de Kenai por ejemplo, la capacidad original del diseño era $4.9\text{MMsm}^3/\text{día}$ de gas entregado a bordo de las naves; esto es un equivalente aproximado de $7800\text{ m}^3/\text{día}$ de GNL. Se puede observar la cadena de producción del GNL en la **figura 2.49**.

En los últimos años se han hecho muchas mejoras al proceso de cascada optimizado Phillips. Un cambio que se ha incorporado en el proceso, es la modificación del circuito refrigerante de metano, tal que este es ahora es un circuito abierto o un sistema de alimentación-flasheo mejor que el circuito cerrado original utilizado en Kenai. La ventaja principal de esta modificación es que se elimina el compresor de gas de combustible separado. También los vapores del almacenaje y los vapores de cargamento desde los cargadores de buques GNL son recuperados y retroalimentados a la línea de licuefacción de tal modo aumentando la eficiencia de la producción del GNL.

Otras modificaciones a la configuración de la planta básica de Kenai que podría considerable son el reemplazo de la turbina de gas/ compresor duales usados en cada etapa refrigerante, como en Kenai, con una solos turbina de gas/compresor en cada ciclo refrigerante, particularmente si dos o más trenes de licuefacción deben ser instalados en el sitio. También, si el gas de la alimentación tiene cantidades significativas de hidrocarburos de C_2^+ , drenar desde el sistema estos hidrocarburos líquidos estaría incluido. Todavía hay

otras modificaciones que se pueden incorporar proceso de cascada optimizado Phillips, que aumentaría su eficacia operacional en la producción del GNL.

El pasar de los años desde 1969 se han estudiado la planta de Kenai, su producción a variado de 1.2 millones de toneladas métricas de producción del GNL al año a 3.5 millones de toneladas métricas de producción de GNL por año. Con proceso de GNL de cascada optimizado Phillips las líneas pueden ser construidas a manera de la cual en las líneas de la licuefacción se pueden configurar usando los intercambiadores de calor de la placa-aleta.

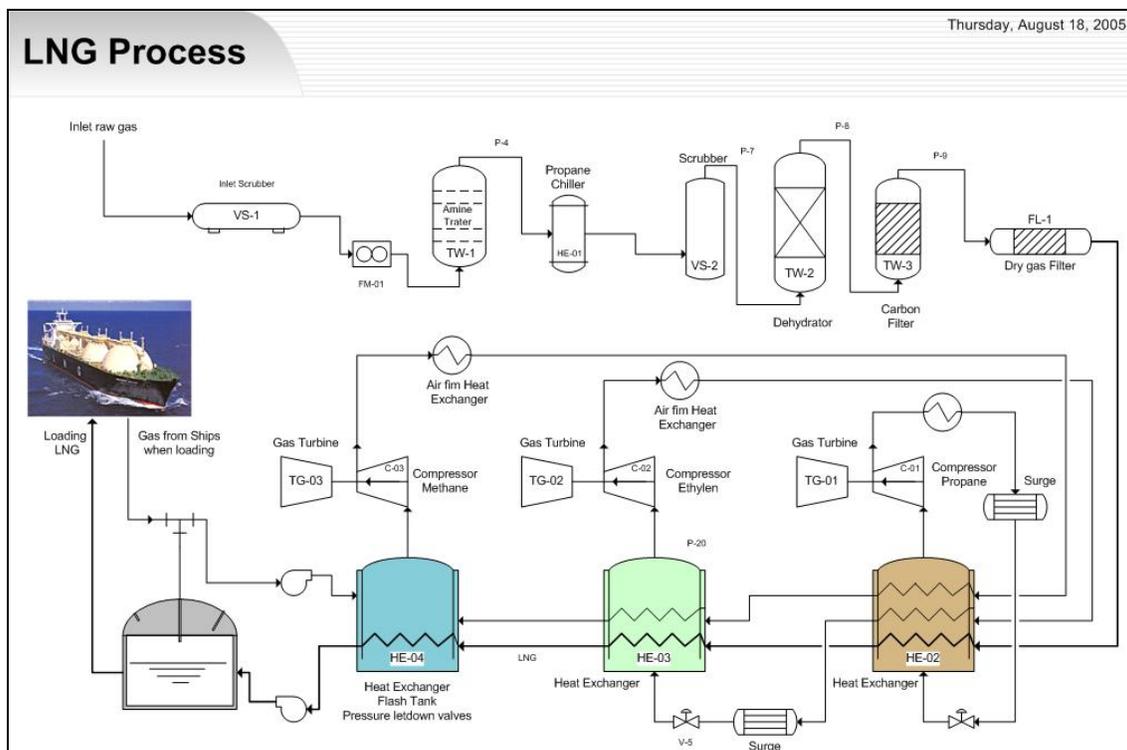


Figura 2.49: Proceso de cascada optimizado Phillips para la producción de GNL.

Barcos tanques de GNL (GNL carriers)

El GNL es transportado típicamente por el buques especializados con paredes aisladas, y manteniendo la forma líquida por la autorefrigeración, un proceso en el cual el GNL se mantiene en su punto de ebullición, de modo que cualquier adición del calor sea

contradicha por la pérdida de energía desde el vapor del GNL que es venteado del estanque de almacenaje y se utiliza para accionar la embarcación.

Hoy, todos los buques Cargueros de GNL se diseñan con los cascos dobles. Este sistema de contención consiste en un tanque primario hecho de aleaciones del acero inoxidable, níquel o aluminio y un sistema secundario de contención hecho de materiales similares. En un acontecimiento poco probable de escape de GNL en el tanque primario, el sistema secundario de la contención evita que el GNL alcance las superficies de la embarcación con casco doble. Este sistema doble de la contención se aísla bien para mantener el GNL frío y en estado líquido. Las naves para transportar el GNL tienen diversos diseños del estanque de almacenaje. Dos tipos de naves se reconocen; recipiente esférico y otro con el recipiente rectangular. Véase la figura 2.50 la apariencia de naves con recipiente esférico y la figura 2.51 a las naves con un recipiente rectangular.



Figura 2.50: Naves cargueras con diseño de recipientes esféricos.

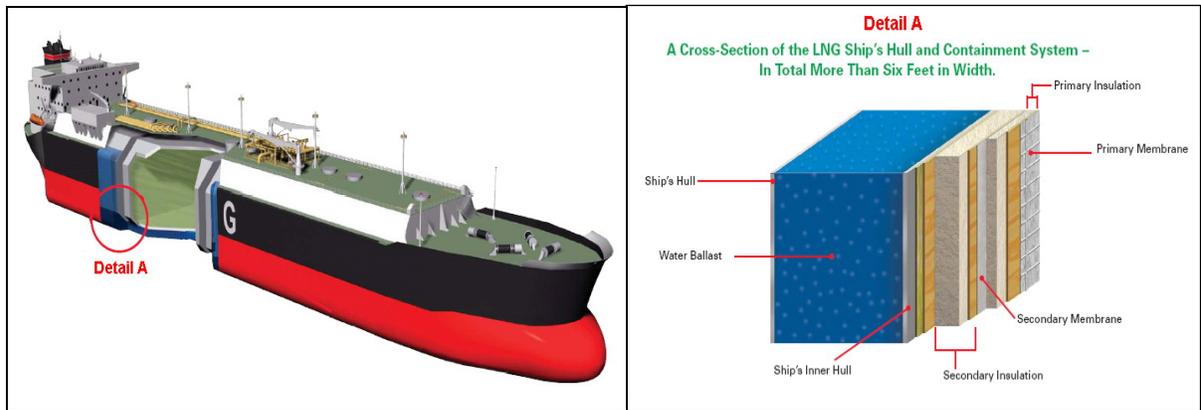


Figure 2. 51: Naves cargueras con diseño de recipientes rectangulares.

El sistema de carga se basa en cuatro tanques tipo membrana NO96-E2. El GNL con una gravedad específica de 0.46 tiene que ser almacenado a -163°C . La fracción de velocidad máxima de ebullición son 0.15%. Estos tanques utilizan el acero inoxidable con un contenido de níquel del 36% para las barreras primarias y secundarias. Entre las dos barreras están los gránulos de perlita en envases contrachapados con madera. Las capacidades de carga del carguero tienen un rango a partir de 100.000 m^3 (mínimo) a 155.000 m^3 (máximo) con un 98.5% llenos.

El GNL se descarga por medio de dos bombas sumergidas por tanque así como una bomba de desalojo (por tanque, cuatro en total). El tiempo de descarga para la nave entera es cerca de 12 horas. El flujo es aproximadamente de $1700\text{ m}^3/\text{h}$.

Hay también dos compresores de alto desempeño ($\pm 30,000\text{ m}^3/\text{h}$ de) y dos compresores de bajo desempeño ($\pm 800\text{ m}^3/\text{h}$ de) así como dos calentadores principales ($\pm 23,000\text{ kg/h}$), un vaporizador ($\pm 20,000\text{ kg/h}$) y 36 vaporizadores forzados. Hay una bomba retractable de carga en caso de emergencia. Las naves tienen un sistema de gas inerte que consiste en una unidad con una capacidad de $\pm 15000\text{ nm}^3$ a una presión de descarga de 0.3bar manométricos. Hay también dos generadores de nitrógeno gaseoso con una capacidad de 120 nm^3 con una concentración de 97%. El sistema principal de motor de propulsión se

basa en una turbina de vapor. La salida del sistema es de $\pm 28,000$ kW a 80 rpm. El condensador es de un paso. Hay dos calderas duales de combustible, cada uno con una salida de $\pm 65,000$ kg/h. El turbo generador es multietapa con una unidad de condensación cilíndrica simple.

Operación en terminales marítimos de GNL

Operaciones en un terminal de importación del GNL, el GNL que es descargado desde los buques cargueros de GNL y almacenado en tanques de almacenaje sobre el suelo. Típicamente, se almacena el GNL solamente hasta que puede ser regasificado e inyectado a los ductos o hasta que puede ser acarreado directamente a los clientes. La necesidad de procesar las cargas rápidamente, para reducir al mínimo los tiempos de espera para las naves y evitar la congestión, conduce en gran medida las operaciones en los terminales de importación de GNL.

Cada terminal se equipa de tanques de almacenaje capaces de sostener por lo menos el 25% más que una carga entera de un carguero de GNL, las más nuevas y ampliadas instalaciones típicamente tendrá una capacidad cercana a dos cargueros de GNL. Los estanques grandes soportan aproximadamente 130.000 metros cúbicos de GNL en forma líquida.

Aunque los tanques de almacenaje en un terminal marítimo de GNL podrían funcionar como almacenaje en un incremento del suministro normal de gas natural, la operación principal de un terminal de importación no está para el almacenaje del gas, sino para recibir las importaciones flotantes del GNL y después regasificar el GNL para el envío vía tuberías a los clientes. La programación para la llegada del GNL y el envío del producto regasificado se hace generalmente bien por adelantado para mantener la eficacia óptima de las instalaciones. Las fuentes múltiples y la entrega robusta ante el incremento diario son esenciales para reducir al mínimo el potencial para los desequilibrios a corto plazo de los excesos o escasez de inventario causados por el clima o los problemas de programación de viaje de los cargueros de GNL.

Típicamente, la regasificación del GNL se envía a los clientes en un horario rutinario bajo contrato por un volumen diario al sistema. Por lo tanto, el GNL puede estar almacenado en un terminal marítimo de importación por solamente algunos días y, dependiendo de los términos de contratos individuales y de la época del año, se guarda raramente para más que algunos meses.

Los procesos del regasificación consisten en bombear el gas natural líquido a la presión de exportación y entonces, vaporizarlo. El vaporizador puede ser: tubos y carcasa, agua de mar (ORV) o combustión sumergida (SCV). La carcasa y los tubos utilizan un glicol como líquido de intercambio. Este equipo es más barato y utiliza pocos espacios. ORV tiene una operación de bajo costo pero es costosa su instalación. La combustión sumergida tiene un costo medio de instalación, pero alto costo de operación. El diagrama del proceso es demostración en la figura 2.52.

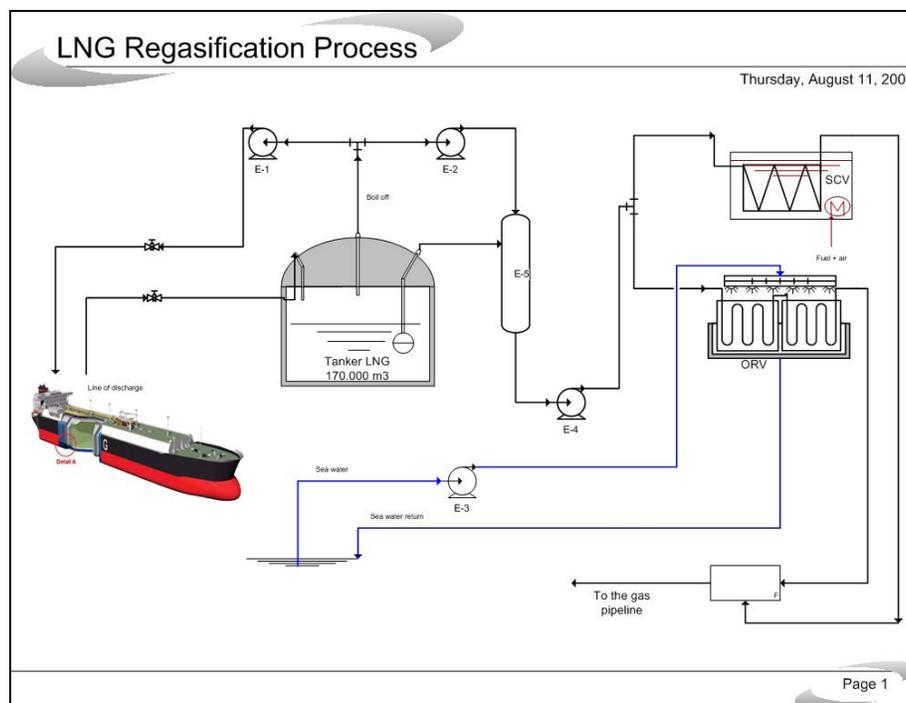


Figura 2.52: Proceso de regasificación de GNL a gas natural.

GAS NATURAL COMPRIMIDO (GNC)

El gas natural comprimido (GNC) como un modo de transporte del gas natural ahora se persigue con intereses renovados. Tentativas anteriores para comercializar la tecnología, en los años 60, fueron hechas con dificultades técnicas y con grandes requisitos de alta inversión hizo que el uso comercial de la tecnología GNC fuera irrealizable.

Con los actuales progresos en materiales y sus aplicaciones, la perspectiva prometedora del GNC en la maniobrabilidad y comercialización del gas asociado junto con la explotación de reservas trenzadas, han renovado el interés en la comercialización de la tecnología.

Uno de los autores de la tecnología de GNC en los años 1990 fueron Cran & Stennings Technology Inc. Estos propusieron un concepto bien conocido, el “Coselle”. La idea intenta reducir el coste de la fabricación del sistema de contención de gas. El carrete de tubería de diámetro pequeño (6 pulgadas) enrollada en los carruseles grandes alcanza el propósito. Al gas se ejerce presión hasta 3000 PSI a temperaturas ambiente. La metodología similar es utilizada por las llamadas “TransOcean gas”, una empresa canadiense, y la Knutsen O.A.S de Noruega transporta gas con características que varían en el sistema de la contención.

Otro acercamiento a GNC es el LLC presentado por la empresa de transporte Enersea. Desarrollaron el concepto de “VOTRANS” en el cual el gas natural se comprime y enfría a temperaturas más bajas. Esto reduce el volumen de gas comprimido comparado a la compresión a temperaturas ambiente. A temperaturas más bajas que 0°C a – 4,4°C el proceso trabaja a presiones más bajas que a temperaturas ambiente.

La tecnología es relativamente simple. El gas natural, originalmente a cierta temperatura y cierta presión se comprime a presiones más altas y se enfría a temperaturas más bajas. Las naves especialmente diseñadas, que tienen un sistema de la contención hecho de tubos horizontales o verticales apilada, transportan el gas comprimido frío. La tecnología se

puede dividirse en tres etapas es decir, la compresión, la refrigeración y el transporte. El transporte incluye el cargamento, el viaje usando los portadores y la descarga de GNC.

Compresión de gas natural

Según los estudios y diseños de embarcaciones, la capacidad de las naves es de 3500000 pie³. Las presiones y las temperaturas de contención son elegidas de modo que el gas comprimido esté sobre el punto crítico, que evitaría una fase líquida. El gas bajo consideración tiene una gravedad específica (al aire) de 0.65 y tiene el punto de presión crítica a 670 psia y a temperatura de 375 R (- 85°F). El gas antes de la compresión se toma para estar a 1000 psig y 60°F. Las temperaturas de la contención para el gas comprimido se consideran estar en 0, -20 y -40°F. Usando la ley de gas real el volumen estándar de gas natural se calcula en cada uno de estas temperaturas y para una gama de presiones.

Está claro que cualquier esfuerzo físico de optimización basado en apenas la masa del gas que se transportará no da ninguna resultado definitivo. No hay combinación de presión o temperatura que maximice la masa (moles) del gas transportados como CNG. La optimización del proceso entonces se hace basada en análisis de costo. Los compresores reciprocantes fueron elegidos para este estudio debido a su capacidad para manejar los volúmenes grandes, altas presiones de descarga a una eficiencia relativamente alta (75 al 85%).

El gas se comprime a las presiones que se extienden a partir de 1400 a 2600 psig. El flujo de gas que es comprimido es cercano a 500 MMpie³/dia. La razón de compresión, r, se encuentra entre 1.42 a 2.58 la cual esta dentro del cociente de 4 permitido por etapa por lo sugerido por compresores de etapa simple para una conveniente operación. Los BHP (caballos de fuerza al freno) estimados requeridos para comprimir el gas a las presiones necesarias pueden ser revisadas en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11: BHP estimados para alcanzar una presión determinada.

Presión	Compresión
Psig	BHP

1400	7750
1600	11000
1800	13950
2000	16600
2200	22100
2400	25000
2600	27550

La temperatura de la descarga del gas comprimido depende del tipo refrigeración después usados. Usando enfriadores de aire, la temperatura de la descarga está alrededor de 38°C (100°F). El uso de agua de mar en los enfriadores posteriores puede reducir la temperatura de descarga a 60°F. El costo de los compresores con enfriadores de aire posteriores están en un rango entre 550-600 US\$/BHP instalado, mientras que los compresores, usando agua de mar como medio de enfriamiento el costo promedio alcanza los 1000-1300 US\$/BHP instalado. Está principalmente debido a la necesidad de materiales especiales tales como Cu/Ni y recubrimientos para la prevención de la corrosión de piezas de acero del intercambiador de calor.

Se asume que los costos de operación siguen siendo constantes para ambas unidades de refrigeración. Por lo tanto sobre una base anual, usando un coste de 0.025 US\$/kw·hr, $1 \text{ BHP} \times 0.746 \text{ kw/BHP} \times 0.025 \text{ US\$/kw}\cdot\text{hr} \times 8760 \text{ hr/año} = 164 \text{ US\$/año}$ por BHP instalado. Los costes de mantenimiento que implican piezas de repuesto se asumen 100000 US\$.

Refrigeración

Los diseños para estimar los requerimientos del equipo de refrigeración para enfriar los compresores de gas comprimido a 0°C, -20°C o -40°C se utilizan ecuaciones de transferencia de calor. Para estimar los requisitos de energía para el proceso de la refrigeración, se utiliza un factor de conversión h. Este factor se extiende a partir de 1,63 a 1,89 dependiendo del número de las etapas usadas para lograr la refrigeración. Para obtener

el costo de refrigeración, se utiliza un factor f_2 que se multiplica. El factor tiene un rango desde 1.2 a 1.4. Usando las ecuaciones siguientes se estiman los requisitos de energía para la refrigeración y el costo de refrigeración por cada BHP. El símbolo BHPch es tamaño del compresor del refrigerador.

$$BHP_{CH} = Q_{CH} \cdot h$$

$$US\$ / BHP_{CH} = \frac{US\$}{BHP} \cdot f_2$$

La **tabla 2.12** muestra los factores usados para cada etapa de refrigeración y el costo de energía por la tonelada de refrigeración. El costo de refrigeración en US\$/BHP para ambos compresores refrigerados por agua o por aire según número de etapas utilizadas se muestra en la tabla 2.12. Se puede concluir que la refrigeración de dos etapas es la más rentable según costo efectividad.

Tabla 2.12: Costo de refrigeración en US\$/BHP por numero de etapas utilizadas.

Etapas	h	f2	US\$/BHPch	US\$/BHPch
1	1.89	1.2	1361	2268
2	1.71	1.3	1334	2223
3	1.63	1.4	1369	2282

Transportation

El transporte del GNC es costoso requiriendo entre el 85-90% del capital total para el proceso. La infraestructura terrestre para cargar el gas comprimido a la nave requiere principalmente de compresores y accesorios. Los refrigeradores están a bordo de las naves de transporte. Con los refrigeradores a bordo se reduce la infraestructura especial para la

maniobrabilidad del cargamento de los fluidos enfriados, y el cargamento costa afuera del gas usando boyas llega a ser relativamente fácil.

El descubrimiento y el desarrollo por Cran y Stenning de un nuevo tipo de estanque de contención de presión, llamado un “Coselle”, promete mejorar la economía del transporte marítimo de GNC. Este hecho generó un nuevo interés en esta opción de transporte de gas y otros conceptos en el tema del GNC. La utilización de la tecnologías de los coselle se esta evaluando para realizar proyectos de transporte de gas natural.

Recientemente posible, EnerSea de Houston con transporte y almacenaje optimizados volumen (VOTRANS) y TransCanada de Calgary con el módulo del transporte de gas (GTM) están también en curso de comercialización de sus tecnologías de GNC como alternativas al Coselle. El foco principal y en curso de todos los autores está en el aumento del cociente gas-peso del envase a través de los materiales mejorados (componentes no-metálico) o a través del aumento del peso por volumen del cociente de gas encontrando una relación óptima entre la presión y la temperatura.

Las naves básicamente equipadas con refrigerador y compresores a bordo, tienen un costo hasta 230 MMUS\$. El número de naves requeridas para cierta distancia de transporte depende de la velocidad de carga, distancia de viaje y tiempo requeridos para una nave para hacer un ciclo completo de gas de transporte es decir, carga, transporte (viaje), descarga y vuelta al punto de origen. La **tabla 2.13** muestra el número estimado de naves requeridas para transportar distancias entre 1000 a 5000 millas.

Tabla 2.13: Numero de naves estimadas para un rango de distancias.

Distancia	Cargueros GNC
millas	Nº Barcos
500	3
1000	4

1500	5
2000	6
2500	7
3500	8 to 9
5000	11 to 12

Coselle GNC

La idea central del coselle es crear un gran y compacto sistema de almacenaje de gas, usando tubos. Un coselle típico se muestra en la figura 2.53. Este consiste en una gran cantidad de tuberías de pequeño diámetro encasillados en un carrusel. En el anexo B2 se puede revisar las dimensiones y capacidad de los coselle en las Tablas 2.14 y 2.15. Estos cargueros especializados con coselle tienen una capacidad entre 200 a 600 MMspie³ y el peso de estas embarcaciones varia entre un 60 a 90 toneladas.

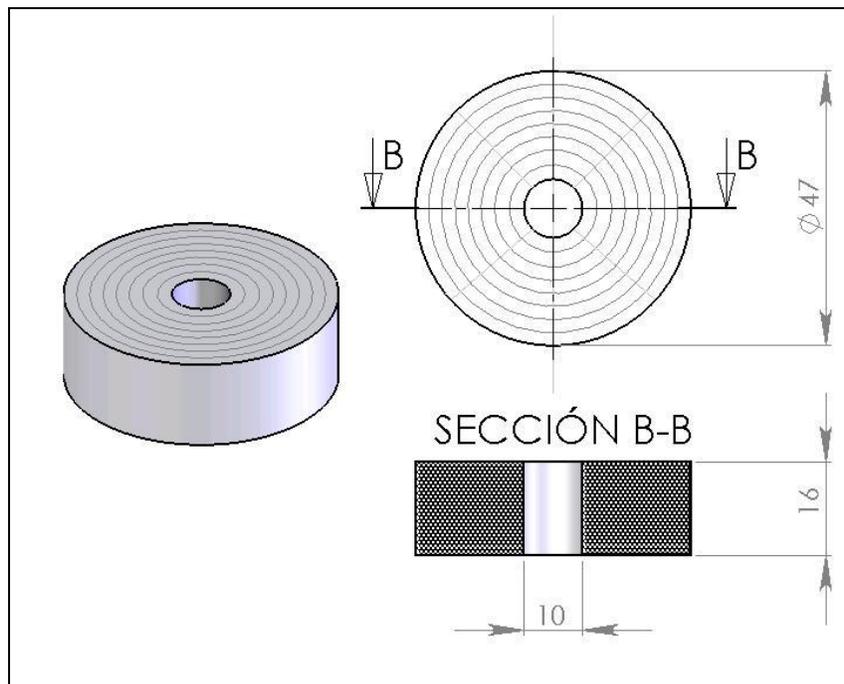


Figura 2.53: Coselle en diferentes perspectivas con detalles de sus dimensiones en pies.

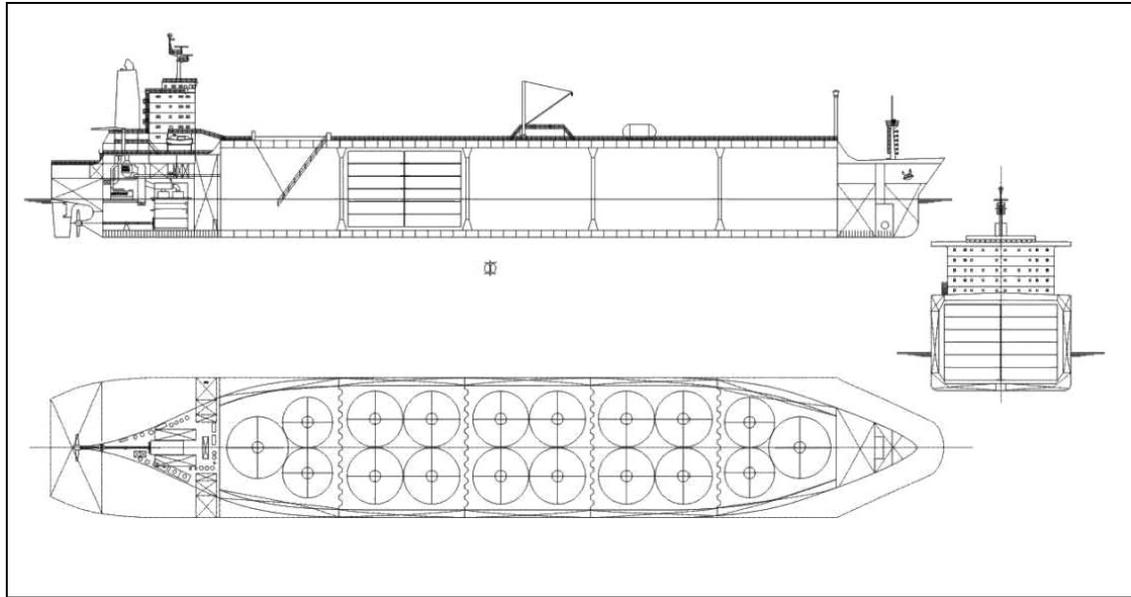


Figure 2.54: Arreglo de una embarcación GNC equipada con Caselles.

La mayor inversión para el transporte de GNC es el sistema de contención de gas y los sistemas asociados de seguridad y sistemas control de gas. Por lo tanto, los costos de los sistemas de seguridad y contención de gas son críticos en la economía del transporte de marítimo de GNC. Los tubos que forman el coselle son menos costoso que los simples tubos de gas, ya que disminuyen en su materiales pero quedan en iguales condiciones de operación. Un portador de Coselle de GNC tiene una capacidad de 330 MMcf que tiene un costo aproximado de \$110 millones mientras que un GNC equivalente en “botella” costaría por lo menos \$300 millones.

Un carguero típico Coselle para GNC fue diseñado según un concepto de doble casco del portador a granel de 60.000 dwt para desarrollar los requerimientos y los costos de la nave. En este diseño, Coselles están apilados de a 6 en el interior del asimiento de la nave. En total hay 18 pilas de Coselles (108 Coselles por nave). Cada Coselle tiene una capacidad de 3.2 MMpie³ de gas, así que la capacidad de la nave es alrededor 345 MMpie³. La figura 2.54 muestra un arreglo general de una nave con detalles principales. Por seguridad, los asimientos son mantenidos con nitrógeno para eliminar el peligro de fuego debajo de cubierta. Todas las válvulas y guarniciones están instaladas sobre cubierta para facilitar la mantención.

Transporte y almacenado en volumen optimizado (VOTRANS)

Un acercamiento alternativo a Coselle es el VOTRANS “Volume Optimized Transport and Storage” representado por Enersea. Este sistema se ha definido como sistema total de transporte de gas, no con varios contenedores sino uno completo y total. Aquí, un volumen de gas optimizado en el proceso de entrega, incluye las naves dedicadas al transporte a gran distancia y con tuberías de largo diámetro, con una refrigerada e aislada cámara de almacenamiento. La carga y descarga es similar a otros conceptos de GNC, pero al parecer en presiones mucho más bajas. Según los autores, las opciones del diseño de la nave se han desarrollado para las naves diseñadas con tanques horizontales o verticales para el almacenaje a partir del 300 a 2000 MMspies³ por nave. Un portador típico de VOTRANS CNG se ilustra en la figura 2.55.

Los tanques horizontales se prefieren para capacidades más grandes. Se cree que estas naves de gran capacidad presentan la oportunidad para que el GNC sea el transporte desde los centros de gran producción a centros de consumo a grandes distancias.

Las opciones incluyendo una conversión de petroleros existentes de solo el casco al servicio de transporte de GNC para las capacidades a partir del 300 a 12000 MMspies³. Las opciones de conversión han recibido interés considerable debido a su potencial método de reducción de costos y horario. Se cree que el primer VOTRANS podría estar en funcionamiento antes del 2010, si es que se proporciona un proyecto conveniente.



Figure 2.55: Carguero de GNC llamado VOTRANS.

Transporte modular de gas (GTM)

Semejantemente a los VOTRANS, TransCanada está utilizando tubos rectos de gran diámetro (48"). El gas se almacena y se transporta básicamente a temperatura ambiente y a la presión similar al concepto de Coselle, es decir cerca de 3.000 psig. Sin embargo, TransCanada se preocupó del material de los contenedores de gas. El diseño individual del contenedor (diámetro de 48 pulgadas y 80 pies de largo) se basa en el Composite Reinforced Line Pipe (CRLP). Esto es una tecnología probada en gasoductos y varias las secciones de gasoductos que usan este material, están en funcionamiento. El tubo de acero tiene una capa externa de fibra de vidrio y de resina. Mientras que la capa externa contribuye al grueso de pared real para la contención de la presión, la reducción en peso es significativa. Los autores se concentran inicialmente para desarrollar recipientes/lanchas a remolque más pequeños (cerca de 100 MMscf) y para creer que el primer proyecto que emplea el GTM (Gas Transportation Module) en las lanchas a remolque considerará un uso del río y estará en funcionamiento en el futuro no demasiado distante. Las evaluaciones y la ingeniería conceptual están en curso para naves más grandes similares de tamaño a los otros conceptos marinos del transporte de GNC. Una lancha a remolque típica de GTM se ilustra en La figura 2.56.

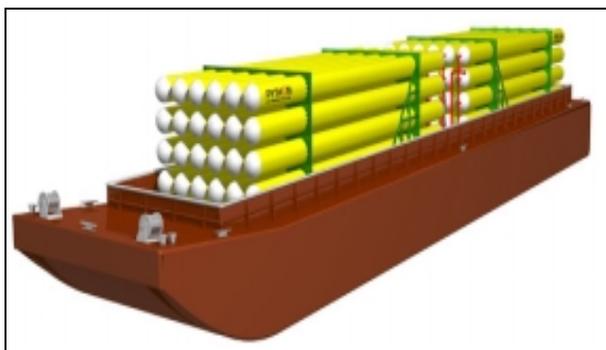


Figura 2.56: Remolque o lancha con sistema GTM.

PELLETS de hidratos de gas (HGN)

La investigación y el desarrollo en la universidad noruega de la ciencia y de la tecnología (NTNU) en el uso de hidratos de gas natural para almacenar y transportar gas natural data de los años 1990. El trabajo demostró que los sólidos del hidrato del gas natural producidos de una manera particular siguen siendo prácticamente estables a la presión atmosférica cuando están refrigerados a alrededor de -15°C y almacenados al aire. A otras temperaturas más bajas también puede ser utilizado. En trabajo de laboratorio, la producción del hidrato en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR “Continues Stirred Tank Reactor”) fue estudiado y las características del flujo de las mezclas de hidrato fueron medidas.

Paralelo al trabajo del laboratorio en NTNU, Ingeniería Aker (ahora tecnología Aker Kvaerner), diseñó los procesos de producción de hidrato para el hidrato seco y mezcla hidrato. El proceso seco del hidrato se piensa para el transporte interurbano del gas natural, mientras que el proceso de mezcla es conveniente para capturar del gas asociado en FPSO (producción flotante, almacenaje y descarga). Los costes de inversión de los dos procesos (hidrato seco e hidrato de la mezcla) fueron estimados y se encontraron atractivos para ser desarrollados.

El proceso principal implica: Producción de HGN, transporte en naves carguero y derretir el NGH. El procedimiento del transporte es similar a GNC y al GNL. El proceso de producción puede estar con CSTR o con un método de burbujeo realizado en un FPSO's.

El procedimiento es: inyectar el gas natural en CSTR que contengan la mezcla de hielo/agua a 0°C y a 50bar de presión. La temperatura en el CSTR es de 10°C. En la Figure 2.57 muestra el diagrama del proceso para la producción de HGN con CSTR.

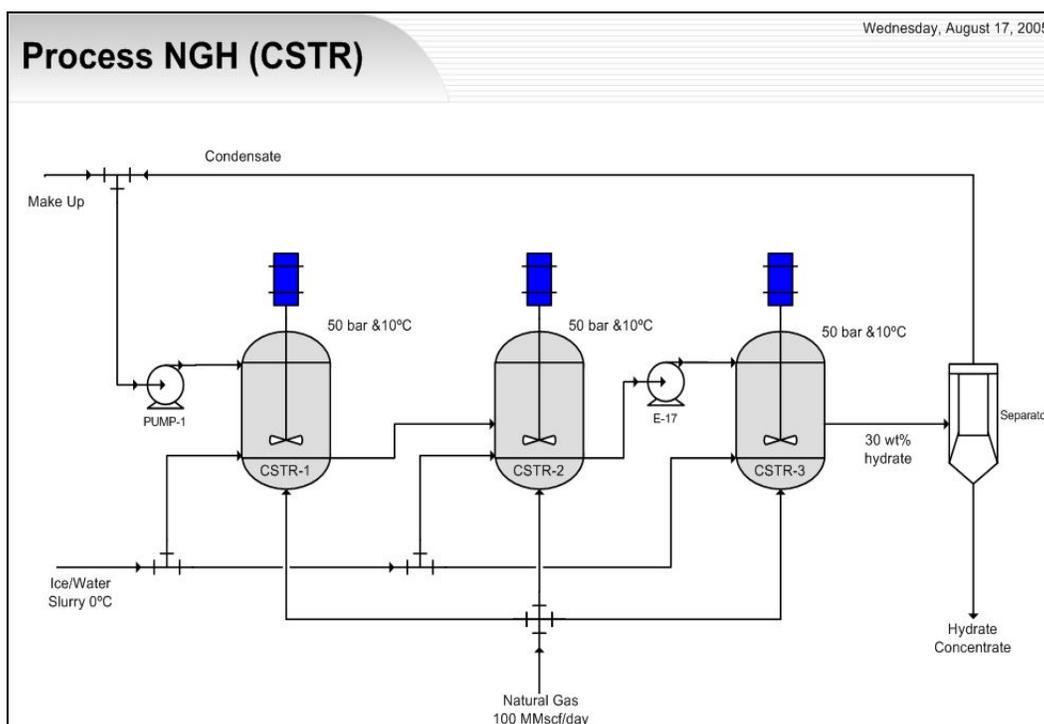


Figura 2.57: Diagrama esquemático para el proceso de producción de hidratos de gas utilizando un Reactor continuo de estanque agitado (CSTR).

El producto se separa en HGN y se envía a las naves cargueros. El portador se supone transportar HGN de un campo de gas de ultramar pequeño a -20°C, y para un mejor funcionamiento en el manejo de la carga y aumentar su preservación, el HGN es pelletizado. Las naves cargueros de HGN tienen una capacidad de 300 MMpies³ y su apariencia se muestra en la figura 2.58.

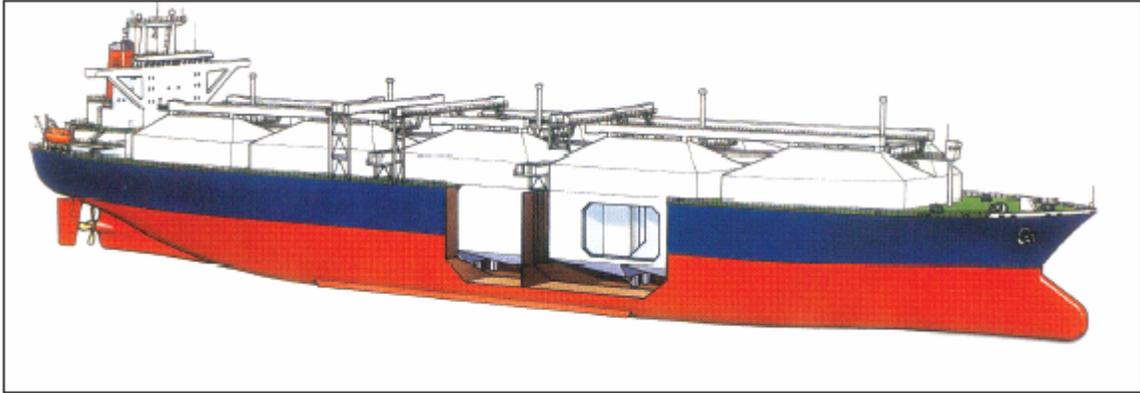


Figura 2.58: Carguero de HGN.

El terminal para las naves cargueras para descargar el pellets de HGN, es un simple proceso de fusión. El almacenaje debe tener una temperatura de -15°C y a presión atmosférica. El diagrama del proceso se muestra en la figura 2.358. Una vez derretido los pellets de hidratos de gas el gas y el agua son separados, enviando el gas a los centros de distribución y el agua retornada al proceso.

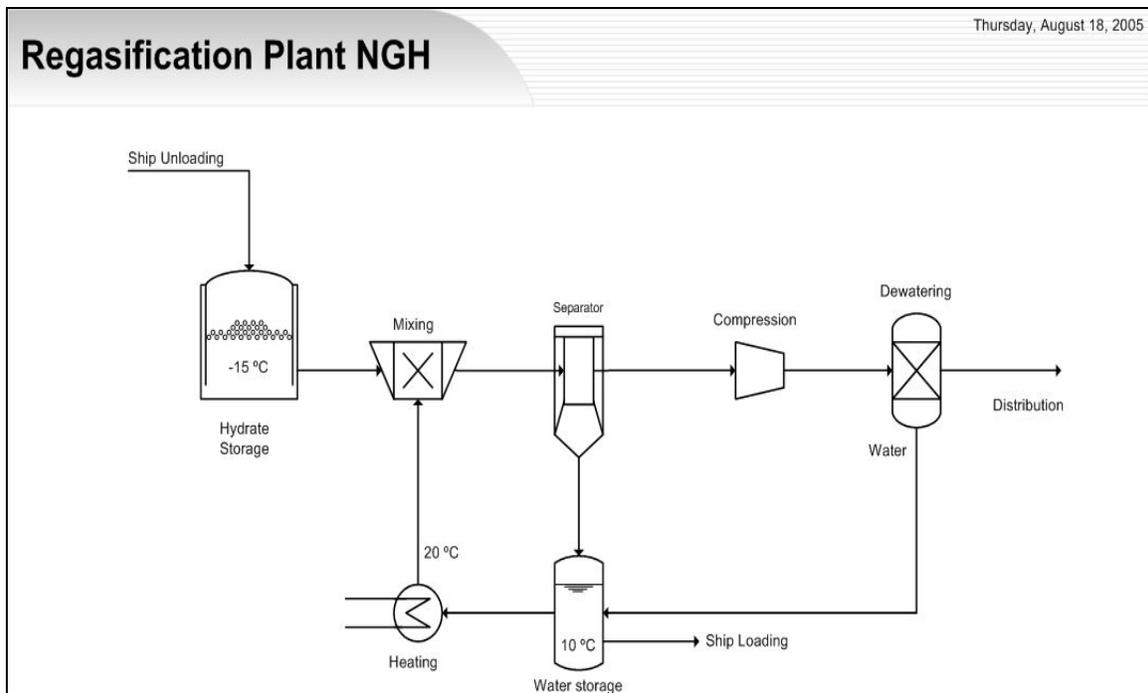


Figura 2.59: Diagrama esquemático para el proceso de fusión de hidratos de gas.

Comparación de los métodos de transporte.

Manteniendo a un lado la diferencia volúmenes estándares, una comparación apropiada entre las tecnologías permite una revisión de los requerimientos y costos respectivos implicados en su utilización.

Para que un proyecto de GNL sea económicamente viable se requiere un flujo de 500 a 1000 MMspie³/día de gas natural. Una planta del GNL de 3 MMtpa (millones de toneladas por año) necesita típicamente una velocidad de flujo de gas de 400-450 MMspie³/día. Esto implica reservas de gas de 5 a 8 Trillones de pies³ (Tpies³), con una vida del proyecto de 20 años, dependiendo de la cantidad de condensados en el gas.

La planta de licuefacción es la más costosa, llegando a ser casi 50% de la inversión total para un proyecto del GNL. Tomando una estimación industrial del costo de producción de 200 US\$/ton del GNL por año, un proyecto que maneja 500 MMspie³/día (3.8 MMtpa de GNL) requiere una inversión de 750 millones. Para el transporte marítimo el costo de inversión en naves especializadas en GNL es aproximadamente 160 MMUS\$ cada nave. La descarga de GNL requiere instalaciones especiales es decir un terminal del regasificación. Tales instalaciones de regasificación tienen un costo de 500-550 MMUS\$ dependiendo de la capacidad del terminal. Para proyectos de GNL la inversión puede extenderse a partir del 1500 a 2500 MMUS\$ dependiendo de las necesidades del mercado y del número de las naves requeridas.

Por otra parte, los proyectos con CNG, no requirieren tal cantidad de reservas para las mismas producciones. Los campos con reservas y flujos de gas modestos pueden apoyar proyectos de CNG. Una planta de CNG con las instalaciones de cargamento incluyendo los compresores, las tuberías y las boyas cuesta entre los 30 a 40 MMUS\$. La inversión más baja junto con la simplicidad de las operaciones, en efecto, es más rápido la planificación de un proyecto de CNG. Para CNG el envío del gas comprimido es el más costoso. El costo de la nave es aproximadamente 230 MMUS\$. La descarga del CNG requiere de instalaciones que consisten en separadores, depuradores y los calentadores cuya inversión

ascienden a 16 a 20 MMUS\$. La inversión total en CNG puede extenderse a partir de 1000 a 2000 MMUS\$ que dependen principalmente del número de las naves requeridas.

Una planta de HGN con las instalaciones del cargamento incluyendo CSTR, tuberías y compresores, estanques cuesta entre 700 a 900 MMUS\$. Para el transporte de gas a través de HGN el envío del gas comprimido es el más costoso. El costo de la nave es aproximadamente de 120-140 MMUS\$. La descarga del HGN requiere de instalaciones que consisten en calentadores separadores y compresores que alcanzan un costo de 200 a 320 MMUS\$. En resumen el HGN tiene una inversión total que puede extenderse de 1000-1360 MMUS\$ que dependen principalmente del número de las naves requeridas. Se ha mejorado el diseño de NGH. Se estableció en los recientes estudios del, que la temperatura del agua de enfriamiento tiene una influencia importante en los costos de NGH; mucho más tan que en los proyectos de GNL.

Los gasoductos se utilizan para distancias cortas a medias para bajos volúmenes de gas. El costo de inversión está aproximadamente en tierra de 1,2 MMUS\$/Km. y los gasoductos submarinos tienen un costo alrededor de 5,3 MMUS\$/Km. El flujo en gasoductos varía entre los 10 MMsm³/día a 45 MMsm³/día. Por ejemplo una gasoducto que une Rusia con Turquía tiene una inversión sobre los 3400 MMUS\$. La ruta era 840km en tierra y 378km de submarino en el Mar Negro.

El paso siguiente es estimar y comparar el precio unitario del gas entregado como CNG NGH, tuberías o GNL. El precio unitario para el gas natural usado es MMBTU (millón de BTU).

Para el GNL el valor de cadena típico por MMBTU del gas está: Exploración y producción: 0,5-1,0 US\$/MMBTU, licuefacción: 0,8-1,2 US\$/MMBTU, Regasificación y almacenaje: 0,3-0,5 US\$/MMBTU. El envío del GNL esta en función de la distancia del transporte y de los factores de descuento. Si se asume que las naves para transportar el GNL se construyen nuevamente, el costo unitario de enviar estará en el rango de 0,4-1,5 US\$/MMBTU para las distancias a partir del 926 Km. a 9260 Km. (500 a 5000 millas). Así, el coste total de

producir y de transportar el GNL puede extenderse a partir del 2 a 4,2 US\$/MMBTU para las distancias consideradas.

Para CNG, el valor de cadena por MMBTU está: Exploración y producción: 0,5-1,0 US\$/MMBTU, proceso y transporte: 0,88-3,82 US\$/MMBTU. Las distancias del transporte son a partir 926 Km. a 9260 Km. (500 millas a 5000 millas). Esto traduce a un costo unitario de 1,38 a 4,82 US\$/MMBTU.

Para NGH, el valor de cadena por MMBTU está: Exploración y producción: **0,5-1,0 US\$/MMBTU**, proceso y transporte: **0,88-3,82 US\$/MMBTU**. Las distancias del transporte son a partir 500 millas a 5000 millas. Esto traduce a un costo unitario de 2,2 a 3 US\$/MMBTU

Para la tubería el coste de transporte es 1-2 US\$/MMBTU, pero dependen de la distancia. El aumento de la distancia aumenta el costo de transporte y existe un límite que un proyecto de gasoducto, comienza a no a ser económicamente viable. Menos de 1609 Km. (1000 millas) pueden ser viables un proyecto gasoducto. En la tabla 2.16 se muestra los precios unitarios para diversas formas de transporte revisados en la sección.

Tabla 2.16: Precios unitarios en función de la distancia y la tecnología utilizada.

Distance	Distance	CNG	GNL	NGH	Pipe Gas
Km	miles	US\$/MMBTU	US\$/MMBTU	US\$/MMBTU	US\$/MM BTU
800	500	1,65	2,55	2,23	1,04
1600	1000	1,88	2,65	2,33	2,33
2400	1500	2,17	2,75	2,42	3,34
3200	2000	2,43	2,85	2,52	4,06
4000	2500	2,76	2,95	2,61	4,69
5600	3500	3,34	3,25	2,71	6,10
8000	5000	4,25	3,65	2,80	8,00

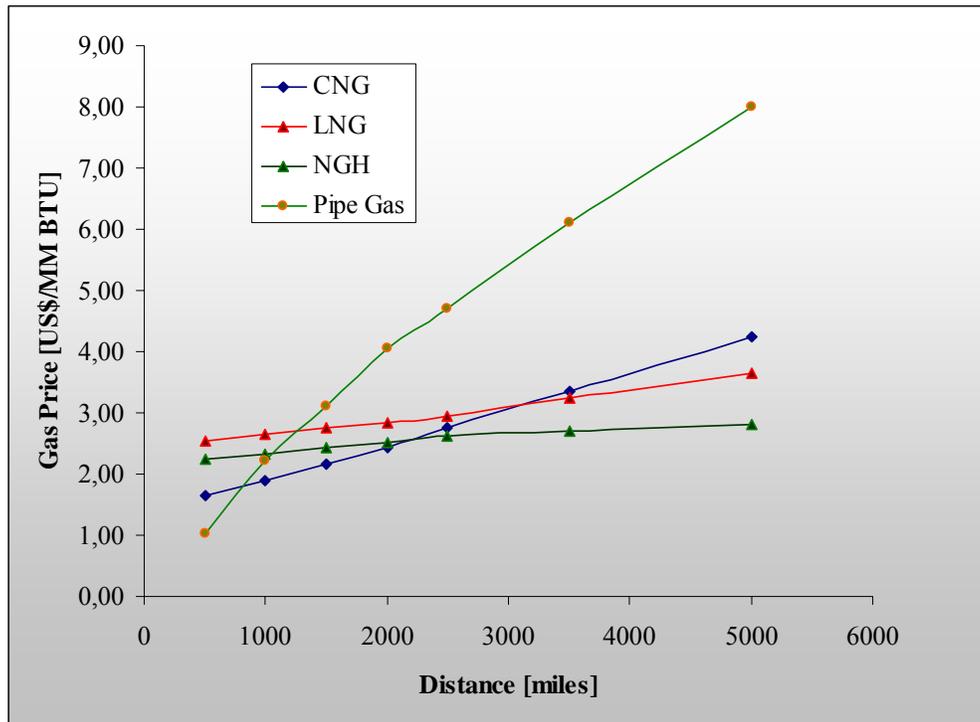


Figura 2.60: Precio del gas respecto al tipo de transporte y distancias de entrega.

La figura 2.60, muestra la comparación de los precios para la diversa forma para transportar el gas natural. Podemos observar que para largas distancias los proyectos de GNL y de GNH son económicamente viables. Sin embargo estos métodos para distancias cortas son costosos y tiene grandes inversiones. La diferencia entre en el GNL y GNH son los flujos que se manejan. En el GNL pueden ser flujos más grandes que en el NGH, ya que este ultimo son para flujos entre medio a bajo. Para la distancia corta los proyectos de gasoductos son viables a menos 1000 millas. Los proyectos de GNC son los competidores de los gasoductos de cortas distancia pero los GNC son para reservas medias a bajas de gas, es decir tiene bajos flujos de gas.

Los NGH tienen dificultades debido a esta tecnología es reciente y pocas infraestructuras alrededor del mundo para el uso este tipo de transporte. Para la distancia corta en alta mar y

bajo flujo de gas, el CNG puede ser la alternativa. En el caso de profundidades no tan bajas los proyectos de gasoductos se hacen mas rentables para los mismos flujos de gas.

2.6.6. Planta de procesamiento de gas natural

El gas natural, utilizado por los consumidores, es diferente del gas natural que se extrae del pozo. Aunque el proceso del gas natural es en muchos aspectos menos complicado que el proceso de refinación de petróleo crudo, este es igualmente necesario antes de su uso final por los usuarios.

El gas natural usado por los consumidores se compone casi enteramente de metano. Sin embargo, el gas natural encontrado en la cabeza del pozo, aunque esta compuesto principalmente de metano, aun tiene que ser purificado para obtener un gas natural seco y de gas metano puro.

El gas natural crudo viene a partir de tres tipos de pozos: pozos de petróleo, pozos de gas, y pozos condensados. El gas natural que viene de pozos de petróleo típicamente se llama “gas asociado”. Este gas puede existir a parte del petróleo en la formación (gas libre), o disuelto en el petróleo crudo (gas disuelto). El gas natural de pozos de gas y de pozos condensados, en los cuales hay poco o nada de petróleo crudo, se llama “gas no asociado”. Los pozos de gas producen típicamente el gas natural crudo por sí mismo, mientras que los pozos condensados producen el gas natural libre junto con hidrocarburo condensados semi líquidos. Cualquiera sea la fuente de gas natural, una vez separada del petróleo crudo (si esta presente), este comúnmente coexiste en mezclas con otros hidrocarburos; principalmente etano, propano, butano, y pentanos. Además, el gas natural crudo contiene

vapor de agua, el sulfuro del hidrógeno (H₂S), mercaptanos, dióxido de carbono, helio, nitrógeno, y otros los compuestos.

El proceso del gas natural consiste en separar todo de los varios hidrocarburos y líquidos del gas natural bruto, para producir lo que se conoce como gas natural seco de calidad de gasoducto. Los gasoductos importantes para el transporte imponen generalmente restricciones para permitir el ingreso de gas natural. Eso significa que antes de que el gas natural pueda ser transportado debe estar purificado. Mientras que el etano, el propano, el butano, y los pentanos se deben quitar del gas natural, éste no significa que sean todos productos de desechos.

De hecho, los hidrocarburos asociados, conocidos como “líquidos del gas natural” (NGL) pueden ser subproductos muy valiosos del proceso de refinación de gas natural. NGLs incluye etano, propano, butano, isobutano, y la gasolina natural. Este NGLs se vende por separado y tiene una variedad de diversas aplicaciones; incluyendo el mejoramiento en la recuperación del crudo en los pozos de petróleo, proporcionando las materias primas para las refinerías de petróleo o las plantas petroquímicas, y como fuentes de la energía.

Mientras que algunos procesos necesarios se puede lograr en o cerca de la cabeza del pozo (campo que procesa), el proceso completo del gas natural ocurre en una planta de procesamiento, situada generalmente en la región donde se está produciendo el gas natural. El gas natural extraído se transporta a estas plantas de procesamiento recolectoras, que son diámetro pequeño, las tuberías de la baja presión. Un sistema de acopio complejo puede consistir en millares de millas de tubos, interconectando la planta de procesamiento con los pozos del área.

Además del proceso hecho en la cabeza del pozo y en las plantas de procesamiento centralizadas, un cierto proceso final también se logra a veces en plantas de extracción de NGL. Estas plantas están situadas en sistemas de gasoductos principales. Aunque el gas natural que llega éstas plantas de la extracción cumple con la calidad de gas de tubería, en ciertos casos, aun se pueden extraer pequeñas cantidades de NGL.

La práctica real del procesamiento de gas natural para obtener niveles de calidad de gas secos puede ser absolutamente compleja, pero implica generalmente cuatro procesos principales para quitar varias impurezas: Remoción de petróleo y condensados, remoción de agua, separación de los líquidos del gas natural y remoción de sulfuros y dióxido de carbono.

Además de los cuatro procesos arriba, los calentadores y los separadores trifásicos o depuradores (scrubbers) están instalados, generalmente en o cerca del pozo. Los separadores sirven sobre todo para quitar la arena y otras impurezas de partícula grande. Los calentadores se aseguran de que la temperatura del gas no caiga demasiado bajo. Con el gas natural que contiene incluso cantidades bajas de agua, los hidratos del gas natural tienen una tendencia a formar cuando las temperaturas caen bajo la temperatura de equilibrio de formación según la presión del gas. Si estos hidratos acumulan, pueden impedir el paso del gas natural a través de las válvulas y los sistemas de la acopio. Para reducir la ocurrencia de hidratos, las unidades de calefacción de gas naturales pequeñas están instaladas típicamente a lo largo de la tubería de acopio dondequiera que sea probable que los hidratos puedan formarse.

Remoción de petróleos y condensados

Para procesar y transportar el gas natural disuelto asociado, debe ser separado del petróleo en el cual se disuelve. Esta separación del gas natural del petróleo se hace lo más a menudo posible usando el equipo instalado en o cerca de la cabeza del pozo.

El proceso real usado para separar el petróleo del gas natural, como tan bien el equipo que se utiliza, puede variar extensamente. Aunque el gas natural seco de calidad de gasoducto es virtualmente idéntico a través de diversas áreas geográficas, el gas natural crudo de diversas regiones puede tener diversas composiciones y requisitos para su separación. En

muchos casos, el gas natural se disuelve en el petróleo sobre todo debido a la presión en que está la formación.

Cuando se produce este gas natural y petróleo, es posible que se separaren, simplemente debido a la disminución de la presión. En estos casos, la separación del aceite y el gas es relativamente fácil, y los dos hidrocarburos se envían las maneras separadas para el proceso posterior. El tipo más básico de separador se conoce como separador convencional. Consiste en un tanque cerrado simple, donde la fuerza de la gravedad sirve para separar los líquidos más pesados como el petróleo, y los gases más ligeros, como el gas natural.

En ciertos casos, sin embargo, el equipo especializado es necesario para separar el aceite y el gas natural. Un ejemplo de este tipo de equipo es el separador a baja temperatura (LTX). Estos son utilizados frecuentemente los pozos produciendo el gas de alta presión junto con el petróleo crudo o condensado ligero. Estos separadores utilizan diferenciales de presión para enfriar el gas natural húmedo para separar el petróleo y el condensado. El gas húmedo entra en el separador, siendo enfriado levemente por un intercambiador de calor. El gas entonces viaja con un líquido de alta presión, que sirve para quitar cualquier líquido en el separador a baja temperatura. El gas entonces fluye en este separador a baja temperatura a través de un mecanismo de estrangulación, que amplía el gas mientras que entra en el separador. Esta extensión rápida del gas permite bajar de la temperatura en el separador. Después del retiro de los líquidos, el gas seco viaja a través del intercambiador de calor y es calentado por el gas húmedo entrante. Variando la presión de gas en las varias secciones del separador, es posible variar la temperatura, que causa el petróleo y un poco de agua que se condensarán fuera de la corriente húmeda del gas. Esta relación básica de la presión-temperatura puede trabajar en reversa también, extraer el gas de una corriente líquida del petróleo. En el caso que el gas natural sea no asociado; el separador se utiliza para separar los líquidos y el fango del agua que pueden traer la corriente del gas.

Remoción de agua

Además de separar el petróleo y un poco de condensado del flujo de gas húmedo, es necesario quitar la mayor parte de el agua asociada. La mayor parte del agua líquida, libre asociada al gas natural extraído es quitada por métodos simples de separación en o cerca de la cabeza del pozo. Sin embargo, el retiro del vapor de agua que existe en la solución en gas natural requiere un tratamiento más complejo. Este tratamiento consiste en el deshidratar el gas natural, que implica generalmente a uno de dos procesos: absorción, o adsorción. La absorción ocurre cuando el vapor de agua es sacado por un deshidratante. La adsorción ocurre cuando el vapor de agua se condensa y se recoge en la superficie.

Deshidratación por glicol

La deshidratación por glicol es un proceso de absorción. En este proceso, un deshidratador desecante líquido sirve para absorber el vapor de agua de la corriente de gas. El glicol, el agente principal en este proceso, tiene una afinidad química para el agua. Esto significa que, cuando entra en contacto con una corriente de gas natural que contiene el agua, el glicol servirá para “robar” el agua fuera de la corriente de gas.

Esencialmente, la deshidratación por glicol implica el usar una solución de glicol, generalmente el dietilenglicol (DEG) o el trietilenglicol (TEG), que se pone en contacto con la corriente húmeda de gas en un equipo de torre de absorción. La solución del glicol absorberá el agua del gas húmedo. Una vez que estén absorbidas, las partículas de glicol se convierten en más pesadas y cae al receptor de fondo de la torre, donde son evacuadas.

El gas natural, siendo liberado de la mayor parte de su contenido en agua, es entonces evacuado del deshidratador. La solución de glicol, que lleva toda el agua extraída de la corriente de gas natural, se pasa a través de una caldera especializada diseñada para vaporizar solamente el agua fuera de la solución, este proceso se denomina regeneración del glicol. Mientras que el agua tiene un punto de ebullición de 100°C, el glicol no hierve hasta 204°C. Este diferencial de punto de ebullición hace relativamente fácil quitar el agua de la solución de glicol, permitiéndola se reutilice en el proceso de la deshidratación.

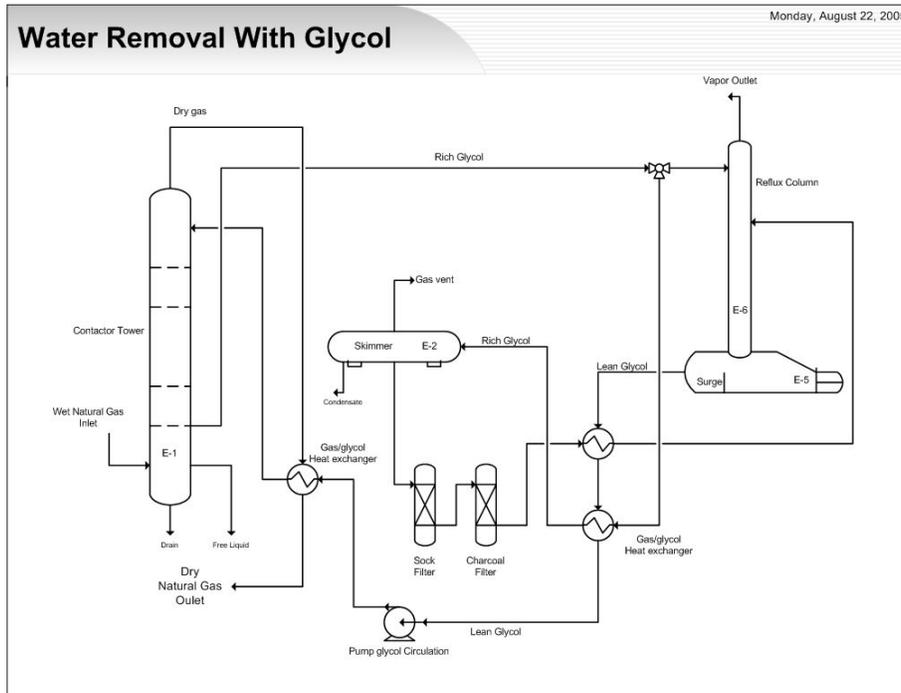


Figura 2.61: Diagrama del proceso de deshidratación por glicol

Una nueva innovación en este proceso ha sido la adición de los separadores-condensadores de estanque de flasheo. Así como también el agua absorbente de la corriente húmeda del gas, la solución de glicol lleva de vez en cuando cantidades pequeñas de metano y de otros compuestos encontrados en el gas húmedo. En el pasado, este metano fue evacuado simplemente fuera de la caldera. Además de perder una porción de gas natural, esta liberación contribuye a la contaminación atmosférica y al efecto de invernadero.

Para disminuir la cantidad de metano y de otros compuestos que se pierden, separadores-condensadores de estanque de flasheo trabajan para quitar estos compuestos antes de que la solución de glicol alcance la caldera. Esencialmente, un separador de estanque de flasheo consiste en un dispositivo que reduce la presión de la corriente de la solución de glicol, permitiendo que el metano y otros hidrocarburos se vaporicen.

La solución de glicol entonces viaja a la caldera, que se puede también contener aire o los condensadores refrigerados por agua, que sirven para capturar cualquier compuesto orgánico restante que pueda permanecer en la solución del glicol. En la práctica, estos sistemas se han demostrado recuperar entre 90% a 99% de metano que serían señalados por medio de luces de otra manera en la atmósfera.

Deshidratación con desecantes sólidos

La deshidratación con desecantes sólidos es la forma primaria de deshidratar el gas natural usando la adsorción, y consiste en generalmente dos o más torres de la adsorción, que se llenan de un desecante sólido. Los desecantes típicos incluyen la alúmina activada o un material granular de gel de silicona. El gas natural húmedo pasa a través de estas torres, entra por el tope y es evacuado seco por el fondo de la torre. Mientras que el gas natural húmedo pasa alrededor de las partículas del material desecante, el agua se conserva en la superficie de estas partículas desecantes. Pasando a través de la cama desecante entera, casi toda el agua se fija por adsorción sobre el material desecante, saliendo el gas seco para salir del fondo de la torre. El diagrama que muestra la figura 2.62, es el bosquejo simple de una planta de deshidratación con dos torres de absorción y con un sistema de regeneración simple.

Los deshidratadores con desecantes sólidos son típicamente más eficaces que los deshidratadores con glicol, y están instalados generalmente como plantas a lo largo de tuberías de gas natural. Estos tipos de sistemas de la deshidratación son más adecuados para los volúmenes grandes de gas y a muy alta presión. Estos están situados generalmente en un gasoducto, a la salida de una estación de compresión. Dos o más torres son requeridas debido al hecho que después de cierto período de uso, el desecante en una torre particular se satura con agua. “Para regenerar” el desecante, un calentador de alta temperatura se utiliza para calentar el gas a una muy alta temperatura. Al pasar este gas calentado a través de una cama desecante saturada, el agua se vaporiza en el desecante y el gas arrastra el agua y queda regenerado el desecante.

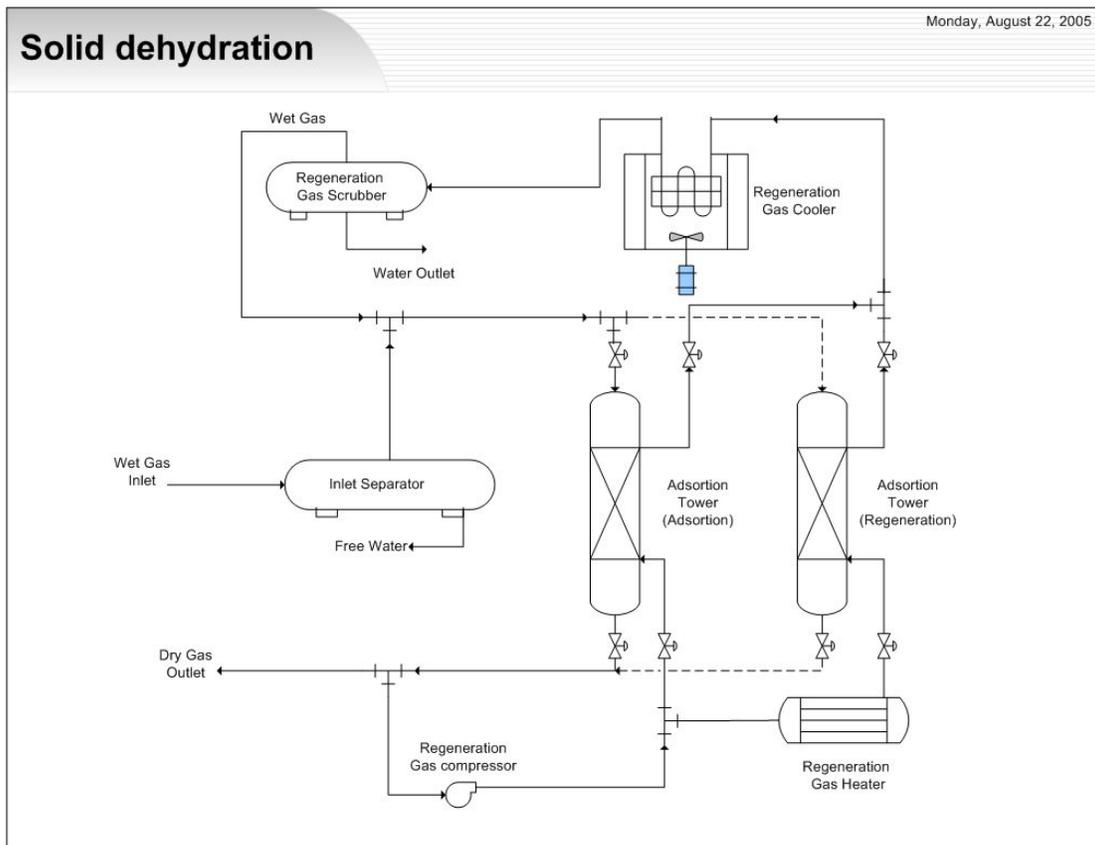


Figura 2.62: Diagrama del proceso de deshidratación con desecantes sólidos.

Separación de los condensados líquidos del gas Natural.

Los líquidos de gas natural (NGLs) como lo mencionamos anteriormente son hidrocarburos de mayor número de carbonos que contiene el gas natural. Hay dos pasos básicos para el tratamiento de los líquidos del gas natural en la corriente de gas natural. Primero, los líquidos deben ser extraídos del gas natural. En segundo lugar, estos líquidos del gas natural deben ser separados en los distintos componentes que lo forman.

Extracción de los hidrocarburos líquidos del gas natural

Hay dos técnicas principales para quitar los NGLs de la corriente del gas natural: el método de la absorción y el proceso criogénico del amplificador. Según la asociación de los

procesadores de gas, estos dos procesos explican alrededor 90 por ciento de producción total de los líquidos del gas natural.

Método de absorción

El método de la absorción de extracción de NGL es muy similar a usar la absorción para la deshidratación. La diferencia principal es el aceite absorbente que se utiliza en comparación con el glicol. Este aceite absorbente tiene una “afinidad” para los NGLs así como el glicol tiene una afinidad con el agua. Antes de que el aceite haya tomado cualquier NGLs, se llama aceite “delgado” de absorción. Mientras que el gas natural se pasa a través de una torre de absorción, se pone en contacto con el aceite de absorción que empapa encima de una parte elevada del NGLs. El aceite “rico” de absorción, ahora conteniendo NGLs, sale de la torre de absorción a través del fondo. Ahora es una mezcla de aceite de absorción, de propano, butanos, pentanos, y de otros hidrocarburos más pesados. El aceite rico se alimenta en las torre de destilación del aceite, donde la mezcla se calienta a una temperatura sobre el punto que hierve del NGLs, pero debajo del aceite. Este proceso permite la recuperación de alrededor 75% de butanos, y 85 – 90% de pentanos y de moléculas más pesadas del gas natural.

El proceso básico de la absorción arriba se puede modificar para mejorar su eficacia, o para apuntar la extracción de NGLs específico. En el método absorción por aceite refrigerado, donde el aceite delgado se enfría con la refrigeración, la recuperación del propano puede ser ascendente de 90%, y alrededor 40% de etano se pueden extraer de la corriente del gas natural. La extracción de otro compuesto, un NGLs más pesado puede estar cerca de 100 por ciento usando este proceso.

Proceso refrigerado

Las plantas frigoríficas son las más simples de cualquier instalación de procesamiento de gas. En el proceso recto de refrigeración, la corriente de gas natural se enfría alrededor de -34°C con un sistema de refrigeración externo de propano. Los líquidos condensados son divididos en un separador de baja temperatura y se estabilizan en una columna del desetanizador. En la mayoría de los casos, los gastos indirectos de la columna del desetanizador son: compresión, enfriamiento y reciclado para la entrada de la corriente del gas. El producto de los fondos son los que contienen los NGL se acarrea típicamente. En la figura 2.63 se muestra el diagrama de flujo para el proceso refrigerado de extracción de hidrocarburos líquidos del gas natural.

Los gases que salen del separador de baja temperatura intercambian energía con los gases de la entrada antes de salir hacia el gasoducto de consumo. Dependiendo de la composición y de la presión del gas, las recuperaciones del propano se extienden a partir del 30 a 50 % [21].

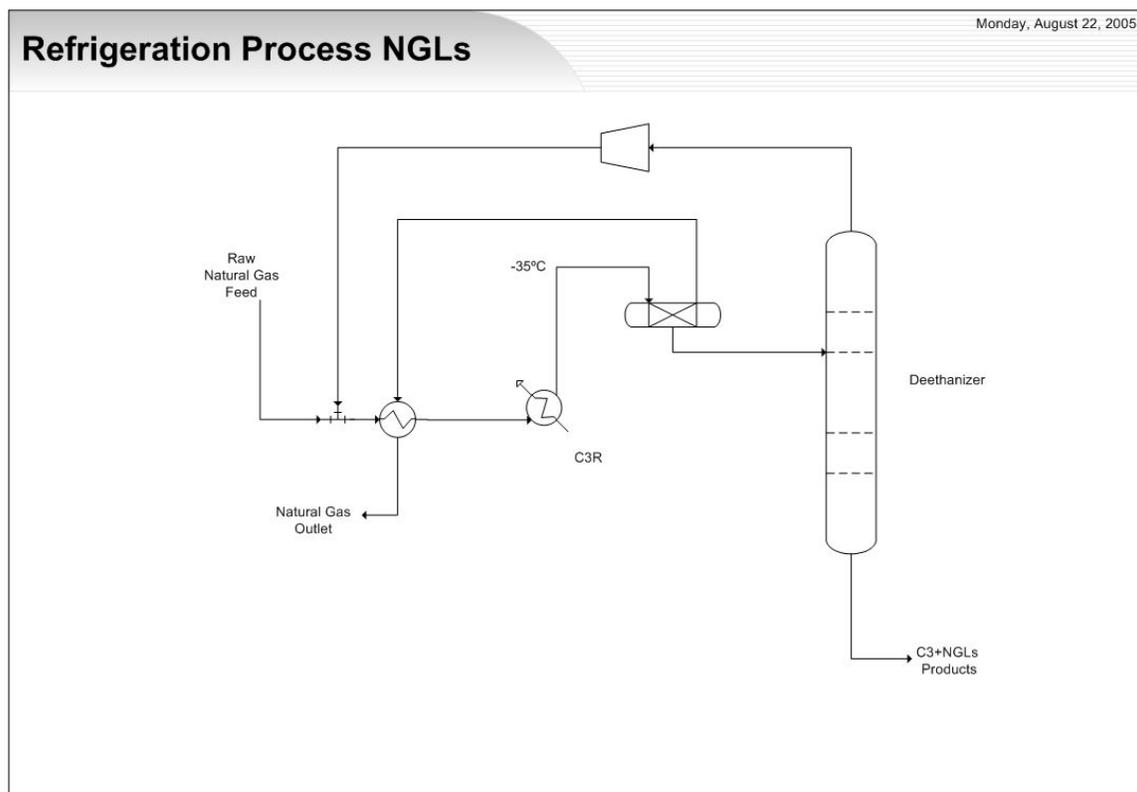


Figura 2.63: Diagrama de flujo para extracción de NGL con refrigeración.

La tecnología de proceso patentada, probada de AET utiliza la absorción no-criogénica para maximizar la producción de NGL y para proporcionar la flexibilidad de componente del mercado. El esquema de proceso básico recupera desde una corriente de gas natural hasta 96% de etano y 99 por ciento de propano. Además, la configuración de proceso AET, véase el figura 2.64, ofrece una flexibilidad en línea de mantención en la recuperación de propano a un nivel del 98% llano sin requerir la recuperación de etano para exceder al 2%.

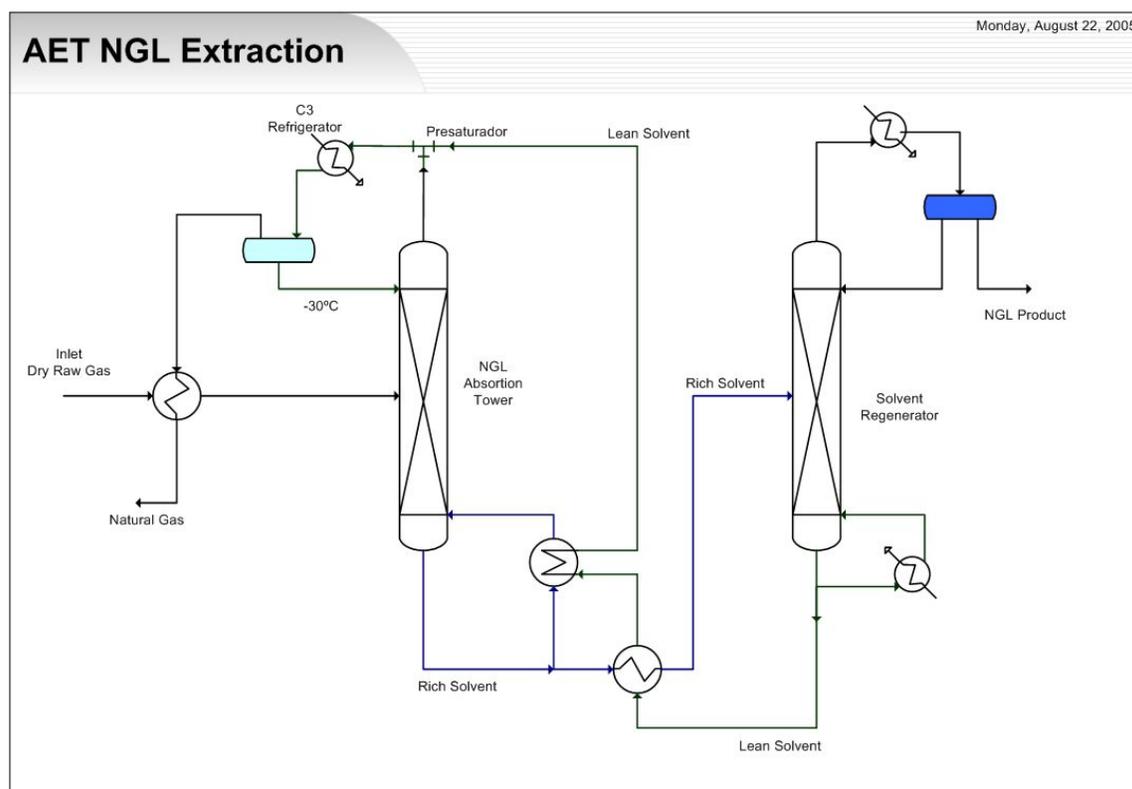


Figura 2.64: Diagrama de flujo de absorción de NGL con oleofinas.

Proceso de expansion criogénica.

Los procesos criogénicos también se utilizan para extraer NGLs del gas natural. Mientras que los métodos de absorción pueden extraer casi todo el NGLs más pesado, los hidrocarburos más ligeros, tales como etano, son a menudo más difíciles de recuperarse de la corriente de gas natural. En ciertos casos, es simplemente más económico dejar el NGLs ligero en la corriente de gas natural. Sin embargo, si es económico extraer el etano y otros

hidrocarburos más ligeros, los procesos criogénicos son primordialmente requeridos para las altas velocidades de recuperación. Esencialmente, los procesos criogénicos consisten en disminuir la temperatura de la corriente de gas a alrededor de -84°C .

Hay un número de diversas maneras de enfriar el gas a estas temperaturas, pero una de la más eficaz se conoce como el proceso de turbo expansión. En este proceso, los refrigerantes externos se utilizan para enfriar la corriente de gas natural. Entonces, una turbina de expansión se utiliza para expandir rápidamente los gases enfriados, lo cual causa una caída en la temperatura significativamente. Esta caída rápida de temperatura condensa el etano y otros hidrocarburos en la corriente de gas, mientras que mantienen el metano en forma gaseosa. Este proceso permite la recuperación de cerca de 90 a 95 % del etano originalmente en la corriente del gas. En la figura 2.65 se muestra el diagrama de flujo básico para el proceso criogénico de extracción de los hidrocarburos ligeros.

Además, la turbina de la expansión puede convertir algo de energía liberada cuando la corriente de gas natural se expande entre recomprimido efluente gaseoso de metano, por lo tanto ahorrando en los costos energéticos asociados con la extracción de etano.

La extracción de NGLs de la corriente de gas natural produce ambos un gas natural más limpio, más puro, así como los hidrocarburos valiosos que son el NGL.

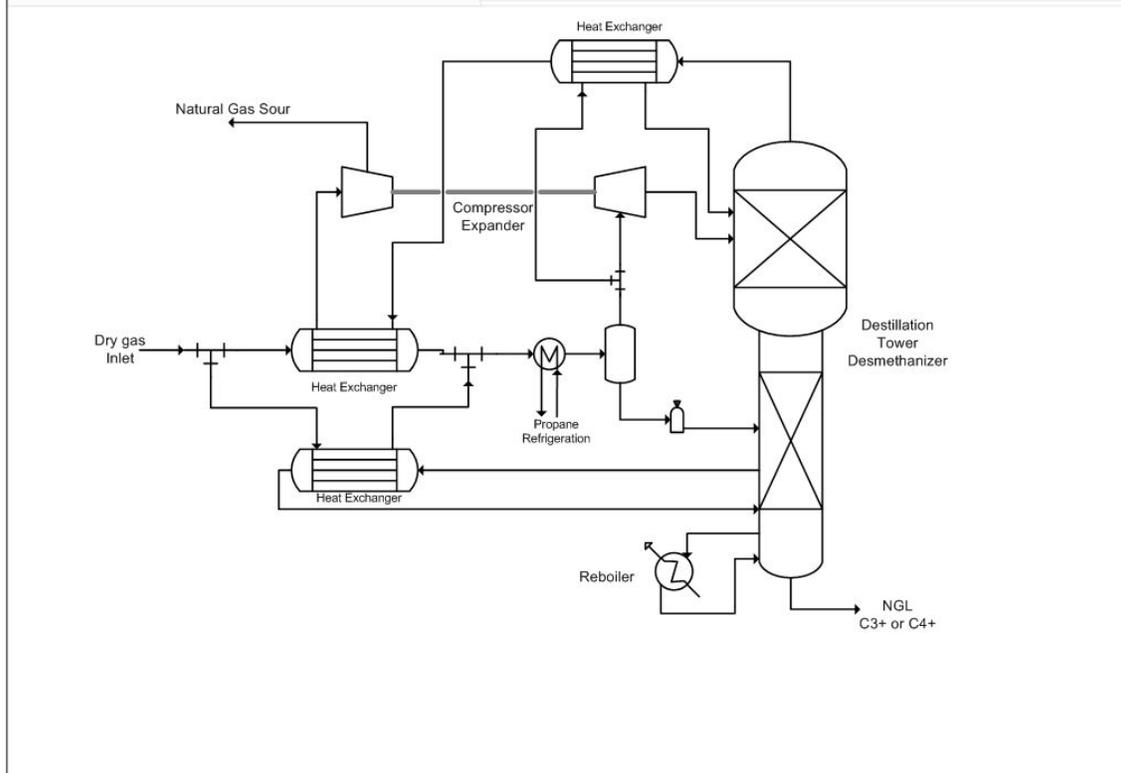


Figura 2.65: Diagrama de flujo para el proceso criogénico de extracción de los NGL.

Fraccionado de gas Natural

Una vez que NGLs se haya quitado de la corriente de gas natural, deben ser analizados en sus componentes bajos para ser útiles. Es decir, la corriente mezclada de diverso NGLs se debe separar. El proceso usado para lograr esta tarea se llama fraccionamiento.

Los trabajos del fraccionamiento basados en los diversos puntos de ebullición de los diversos hidrocarburos que integran la corriente de NGL. Esencialmente, el fraccionamiento ocurre en etapas de ebullición de los hidrocarburos uno por uno. El nombre del fraccionamiento particular da una idea en cuanto a su propósito, pues se nombra convencionalmente por el hidrocarburo que debe ser evaporado. El proceso entero del fraccionamiento se analiza en pasos, comenzando con el retiro del NGLs más ligero de

la corriente. El fraccionamiento particular que se utilizan es en el orden siguiente: Deetanizador, Depropanizador, Debutanizador y Butano Splitter or Deisobutanizador. Estos procesos son destilaciones muy sensibles y en equipos distintos como lo muestra la figura 2.66. El procedimiento de separación es de hidrocarburos más livianos a los más pesados, esto es posible separarlos en forma fácilmente razonable debido a sus temperaturas de ebullición.

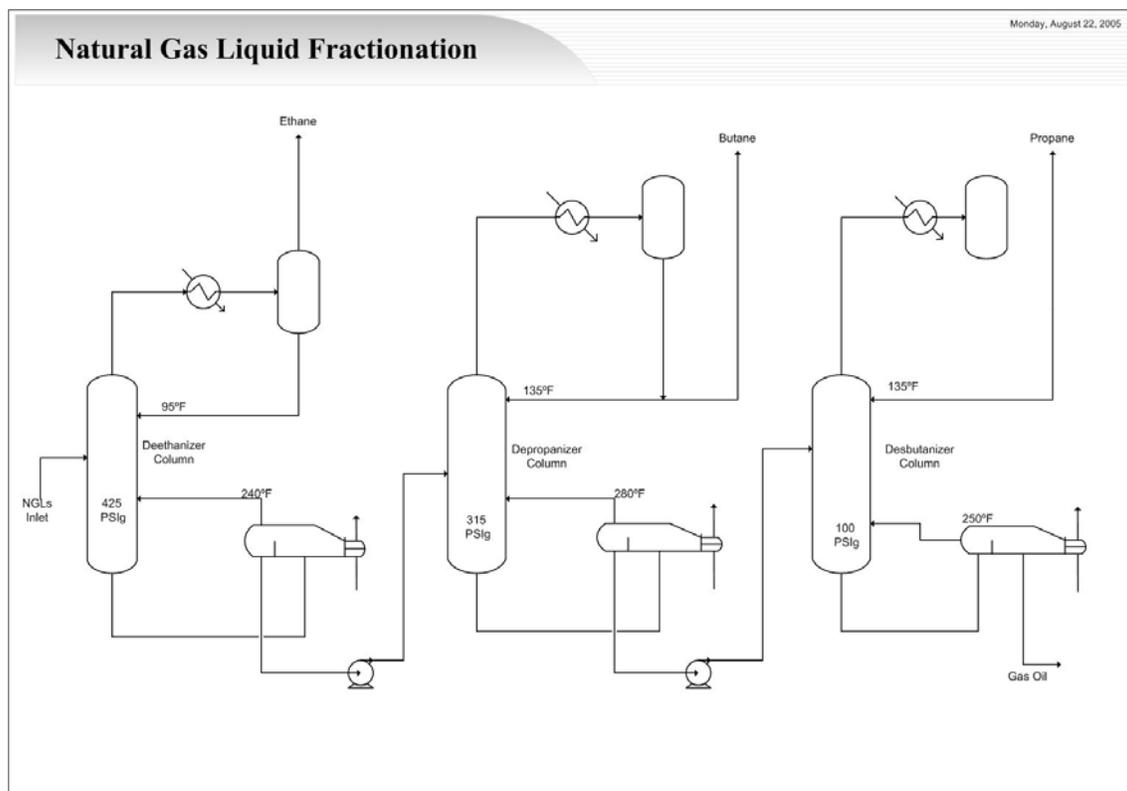


Figura 2.66: Diagrama del proceso de fraccionamiento de los NGL.

Remoción de Mercaptanos, Sulfuros y dióxido de carbono

Además del agua, petróleo, y de los hidrocarburos livianos del gas natural, una de las partes más importantes de proceso del gas implica el retiro del ácido sulfhídrico y de dióxido de carbono. El gas natural de algunos pozos contiene cantidades significativas de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono. Este gas natural, debido al olor putrefacto proporcionado

por su contenido de sulfuro, comúnmente se llama “gas amargo”. El gas amargo es indeseable porque los compuestos de sulfuro que contiene pueden ser extremadamente dañinos, incluso mortal, al ser inhalados. El gas amargo puede también ser extremadamente corrosivo. Además, el sulfuro que existe en la corriente en el gas natural debe ser extraído y almacenado, incluso puede ser vendido a empresas que utilicen sulfuro elemental en sus procesos.

El sulfuro existe en gas natural como sulfuro del hidrógeno o ácido sulfhídrico (H_2S), y el gas generalmente se considera amargo si el contenido de ácido sulfhídrico excede 5,7 miligramos de H_2S por el metro cúbico de gas natural. El proceso para quitar el sulfuro del hidrógeno del gas amargo se refiere comúnmente como “endulzamiento del gas”. Otros compuestos indeseados son los mercaptanos, que son tratados de la misma forma que el ácido sulfhídrico.

Estos requisitos se justifican, puesto que el H_2S es un gas tóxico, y su producto de la combustión es dióxido de sulfuro o trióxido. Además de emitir un mal olor a concentraciones bajas, el H_2S es venenoso y a concentraciones sobre 600 ppm puede ser fatal en apenas tres a cinco minutos. Su toxicidad es comparable al cianuro. Por lo tanto, no puede ser tolerada en el gas que será utilizado como combustible doméstico.

Además, el H_2S es corrosivo a todos los metales asociados normalmente al transporte de gas, al procesamiento y al sistema de manejo, y puede conducir a la falla prematura de la mayoría de los sistemas.

El proceso primario para endulzar el gas natural amargo es absolutamente similar a los procesos de deshidratación con glicol y de absorción de NGL. En este caso, sin embargo, las soluciones de amina se utilizan para quitar el sulfuro del hidrógeno. Este proceso se conoce simplemente como el “proceso de amina”, o alternativamente como proceso de Girdler, y se utiliza en las operaciones de endulzamiento del gas.

El sulfuro puede ser vendido y ser utilizado si está reducido a su forma elemental. El sulfuro elemental es un polvo amarillo brillante como material, y se puede ver a menudo en pilas grandes cerca de las plantas de tratamiento de gas. Para recuperar el sulfuro elemental desde la planta de gas, la descarga con sulfuro desde un proceso de endulzamiento de gas debe ser tratada más a fondo. El proceso usado para recuperar el sulfuro se conoce como proceso Claus, e implica el usar reacciones térmicas y catalíticas para extraer el sulfuro elemental desde la solución de sulfuro del hidrógeno.

El proceso de Claus puede generalmente recuperar 97% del sulfuro que se ha quitado de la corriente de gas natural. Puesto que es una sustancia contaminante y dañina, la filtración adicional, incineración, y gas de desecho, puede llegar a recuperar sobre el 98% de sulfuro.

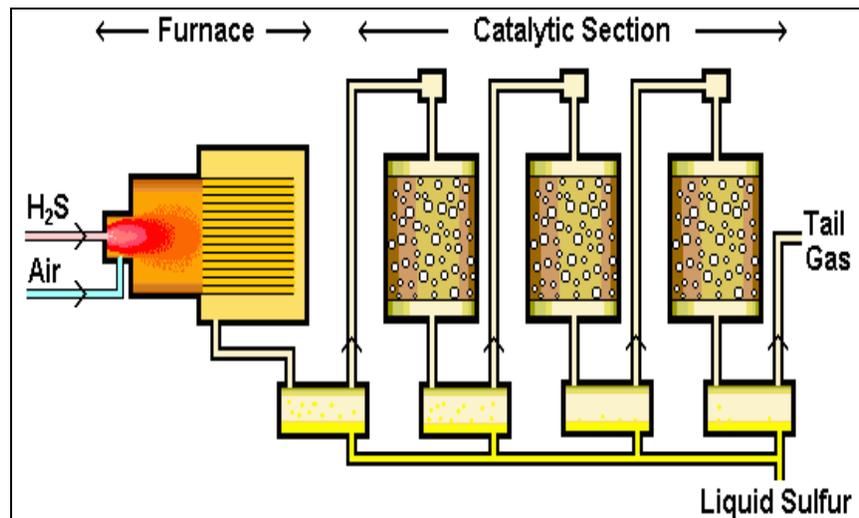


Figura 2.68: Diagrama del proceso Claus.

El gas de sobra y todo el gas ácido son tratados para la recuperación de sulfuro. Este proceso es de oxidación llamado Lo-Cat y el diagrama se muestra en la figura 2.69.

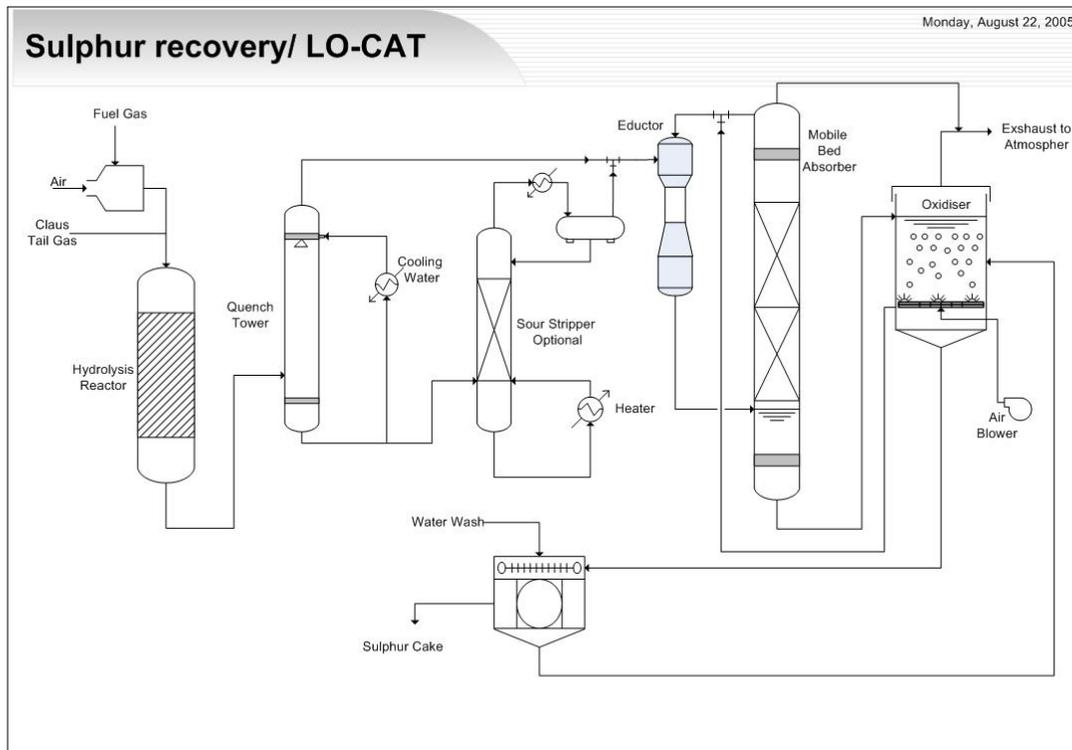


Figura 2.69: Diagrama del proceso de recuperación de sulfuros LO-CAT.

El procesamiento del gas es una pieza fundamental de la cadena de valor del gas natural. Es importante asegurarse de que el gas natural previsto para el uso, sea tan limpio y puro como sea posible, produciendo un gas que al quemarse sea limpio y ambientalmente una opción sana de energía. Una vez que el gas natural haya sido enteramente tratado, y este listo para ser consumido, debe ser transportado de esas áreas que produzcan el gas natural, a las áreas que lo requieran.

2.7. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO GENERAL DE EXTRACCIÓN

En las distintas posibilidades para desarrollar la extracción de gas natural a partir de hidratos de gas, se tienen una diferencia fundamental, en la selección del método de desestabilización y el tipo de transporte que se utilizara para el envío de gas a la costa.

La selección del transporte dependerá de la distancia de los pozos a la costa, la batimetría del camino, las cantidades que existen de gas y del flujo de extracción del depósito. Las alternativas a elegir son GNL, GNC HGN y Gasoductos. El factor más influyente es la distancia para seleccionar una alternativa.

La selección del método de la desestabilización dependerá de la fracción de hidratos presente en el sedimento, presión del pozo, temperatura del reservorio, estructura geológica, porosidad, tipo de sedimento y de las características del suelo marino. La morfología del depósito es importante para estimar el comportamiento del pozo. Suponiendo que el trabajo del método de la desestabilización funciona eficientemente y es económicamente viable, la etapa siguiente es la selección de la cadena de producción del gas natural.

Suponiendo cualquier método de desestabilización, sólo será variable el transporte y su implicación en el desarrollo de la alternativa del transporte que fue seleccionada. Así las cadenas de producción tienen costos diferentes en inversión. Ahora se pueden definir las diversas maneras que existen para elegir la cadena para obtener una producción continua de gas natural desde hidrato de gas.

El concepto general de la extracción es muy similar al gas natural. El proceso consiste en: perforar, construcción del pozo, tratamiento del pozo, desestabilización controlada de los hidratos de gas, recuperación de el gas, tratamiento inicial del gas, transporte a la costa, tratamiento final, y transporte a los centros de la consumo.

Entonces la diferencia de los proyectos posibles de la extracción será el transporte, que implica cambios en el lugar de tratamiento del gas. La composición del gas, específicamente la cantidad de mercaptanos presentes, marcará el nivel de tratamiento necesario que debe sufrir el gas.

El primer diseño de la extracción podría contar en transportes vía gasoductos de gas y el segundo transporte vía tanque contenedores de gas natural en barcos especializados, que es dividido en tres tipos de transportes y un tercer diseño son las sistemas de producción flotantes (FPSO). Los diagramas las posibilidades serán revisadas a continuación.

2.7.1. Extracción de gas natural vía gasoductos.

La plataforma para perforación es una semisubmersible con un sistema submarino de extracción. La profundidad de la perforación será un factor de selección del tipo de plataforma a utilizar. Sin embargo por los tipos de instalaciones se visualiza una necesidad de tener una plataforma semisubmersible, que albergue todas las instalaciones necesarias para la desestabilización del hidrato como el tratamiento primario y secundario del gas extraído.

La instalación del pozo es muy similar al proceso de gas natural, sin embargo para aumentar el área de contacto, el diseño del pozo variara según el método de desestabilización. El gas extraído deberá ser secado y luego endulzado en el caso que sea necesario (si su contenido de sulfuros sobrepasa a los 57 miligramos por m³ es un gas amargo).

El procesamiento del gas natural se hará en dos partes, una inicial de separación primaria y secado para poder ser enviado por gasoducto submarino hacia la costa. Luego se necesitará un tratamiento secundario para su endulzamiento y esto deberá ser hecho en el continente.

Entonces el método de transporte que se postula en esta cadena de producción, es el envío de gas natural a la costa a través de gasoductos submarinos que deberán ser instalados a gran profundidad. El esquema de esta forma de extracción se muestra en la figura 2.70.

Es importante mencionar que para la instalación de los gasoductos submarinos, se debe conocer muy bien la batimetría del sector y tener un conocimiento de la estabilidad del suelo marino, a través de un estudio de geotecnia. El trazado del gasoducto será un pilar fundamental para una instalación lo mas segura posible.

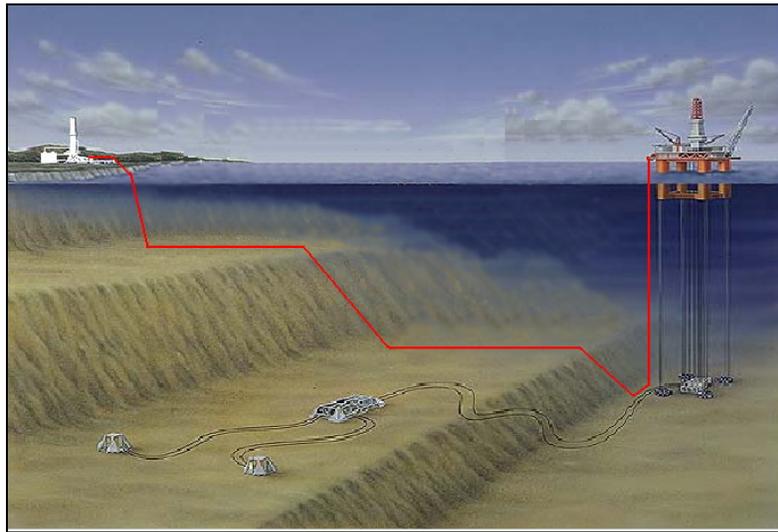


Figura 2.70: Cadena de proceso para un sistema de extracción con gasoducto como medio de transporte.

2.7.2. Transporte vía barcos contenedores de gas.

En el caso de transporte con las naves, este puede realizarse de tres formas: gas natural comprimido (GNC), gas natural licuado (GNL), hidratos del gas natural (HGN). Estas tres posibilidades pueden ser ejecutadas, dependiendo de las cantidades de gas extraídas y la continuidad del flujo de gas. En el caso de la desestabilización no variara, debido a que es un factor común.

Hay las compañías que trabajan en el transporte de gas usando estos métodos. Por lo tanto existen los procesos para utilizar tales tecnologías, sin embargo los factores que influirán en la toma de decisiones son las cantidades de gas extraído, cumplimiento de flujos de entregas de gas y las distancias que deberán recorrer los barcos.

En las plataformas se deberá disponer de un espacio lo suficientemente grande para instalar las plantas de conversión al tipo de tratamiento, esto quiere decir; ya que el GNC y el GNL necesitan gases libres de agua, no tanto como el HGN, deberá existir obligatoriamente una planta de limpieza primaria y secundaria para endulzar los gases amargos. Además, deberá estar la planta que comprime (GNC) licua (GNL) o produce hidratos (HGN) instalada sobre la plataforma, esto implica tener una plataforma de grandes dimensiones para soportar las distintas instalaciones necesarias para cada forma de transporte.



Figure 2.1478: Diagram to production of gas using ships to transport

2.7.3. Sistema FPSO

Otra posibilidad es la utilización de barcos fábricas que se equipan la maquinaria de perforación y de instalaciones de planta pequeña de proceso y de almacenaje de gas.

Estos barcos fábricas perforan y extraen cantidades de gas suficientes para llenar las instalaciones de almacenaje dispuestas en el barco. El barco debe ser lo suficientemente amplio para tener un soporte de las pequeñas plantas que están en el barco.

Esta idea puede ser considerada para pequeños volúmenes de gas en los reservorios y por lo tanto no justifica inversiones grandes en plataformas. Como las reservas no son grandes se debe tener un amplio conocimiento del sector donde se va a implementar el sistema, ya que es necesario cambiar de pozo cada cierto tiempo y así mantener una entrega constante de gas natural a los consumidores.

El proceso llamado por sus siglas en inglés FPSO (Floating Production and Storage Units), es actualmente utilizado para algunos pozos de petróleo que no merecen grandes inversiones en plataformas. Pero resultan económicamente viables con este tipo de producción por lotes.

El sistema de FPSO consiste en una embarcación que tiene un sistema de perforación y una torrecilla desconectable de la canalización vertical que permita la desconexión rápida de una gran cantidad de canalizaciones verticales, cuando está es requerida. La figura 2.71 provee de una imagen de la producción esquemática del sistema de FPSO.



Figura 2.71: Esquema de producción del sistema FPSO.

La viabilidad técnica a todos los proyectos es posible, pero la viabilidad económica puede saber solamente cuándo tenemos la cantidad de gas que puede producir, los montos de inversión que estas significan, cantidad de gas en el depósito y los costos del proceso de la desestabilización. Una vez respondidas estas preguntas se realizan evaluaciones económicas para la toma de decisiones.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de síntesis de hidratos de metano [2].....	154
Figura 2.2: Diagrama de producción de hidratos de metano en un reactor batch [3].	155
Figura 2.3: Datos históricos de P vs. T en la síntesis de hidratos [1].....	156
Figura 2.4: Datos históricos de temperatura y tiempo para la síntesis de hidratos de gas [1].	157
Figura 2.5: Proceso Batch para producción de hidrato de metano usado en la Universidad de Hawaii, en el laboratorio HNEI, EEUU.....	165
Figura 2.6: Flujo de señales de entrada y salida del computador.....	167
Figura 2.7: Esquema de McGuire para la recuperación de gas desde hidratos de gas.	171
Figura 2.8: Perfiles típicos de presión y temperatura para disociación térmica de limite móvil $[X(t)]$ Modelo a temperatura externa fija (T_o) y a presión (P_o) (Selim y Sloan, 1987).....	173
Figura 2.9: Zona de producción de gas la cual es rellenada por la disociación de los hidratos de gas.....	176
Figura 2.10: Curvas de Equilibrio de hidratos de gas con metanol (Datos de [29])	185
Figura 2.11: Test típico de disociación de hidratos por inyección de Metanol.....	187
Figura 2.12: Disminución de la fuerza impulsora de temperatura.	188
Figura 2.13: Efectos de la velocidad de inyección de inhibidor sobre el gas producido acumulado con un 30% en peso de Metanol. (Figura basada en datos de Sira [29]).	188
Figura 2.14: Efecto de la velocidad de inyección de metanol en la velocidad de disociación del hidrato. (Figura basada en datos de Sira [29]).	189
Figura 2.15: Efecto de la concentración de metanol en la producción acumulada de gas (Flujo de inyección 26,67 cm ³ /s). (Figura basada en datos de Sira [29]).	190
Figura 2.16: Correlación de disociación de hidratos de metano por inyección de metanol. (Figura basada en datos de Sira [29]).	191

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Índices Importantes sobre el metanol y límites explosión dados por la NFPA (Asociación Nacional de Protección contra incendios por sus siglas en inglés).....	179
Tabla 2.2: Principales propiedades físicas y químicas del metanol	180
Tabla 2.3: Velocidades de inyección de inhibidores con sus parámetros para correlaciones de la ecuación 2.1	182

3 CAPITULO 3

MERCADO DEL GAS NATURAL

TABLA DE CONTENIDOS

3.0	MERCADO DEL GAS NATURAL.....	317
3.1.	Aplicaciones del gas natural.....	318
3.1.1.	Usuarios domésticos.....	318
3.1.2.	Aplicaciones comerciales.....	318
3.1.3.	Generación de electricidad.....	318
3.1.4.	Industrial.....	319
3.1.5.	Vehículos de gas natural.....	322
3.1.6.	Pilas de combustible.....	322
3.2.	Análisis de la demanda.....	323
3.2.1.	Consumo nacional de gas natural.....	323
3.2.2.	Capacities of NG production of some countries.....	327
3.2.3.	Proyecciones de Consumo Nacional.....	332
3.2.4.	Proyección de la demanda de gas natural.....	335
3.2.5.	Análisis del déficit proyectado de gas natural.....	335
3.3.	Análisis de la oferta.....	338
3.3.1.	Consumidores de gas natural para generación eléctrica.....	338
3.3.2.	Principales consumidores y su localización geográfica en Chile.....	338
3.3.3.	Consumidores de gas natural para procesos petroquímicos.....	340
3.4.	Análisis de precios de GN.....	340
3.4.1.	Datos de los precios del gas natural.....	340
3.4.2.	Proyecciones de precios.....	341
3.5.	Conclusión.....	343
	Índice de figuras.....	344
	Índice de Tablas.....	344
	Tabla de contenidos.....	317

3.1. APLICACIONES DEL GAS NATURAL

El gas natural es una fuente de energía versátil que puede ser utilizada en ámbitos muy variados. La producción de calefacción y la generación de electricidad son sus principales usos tradicionales. En el futuro, la problemática de la protección del medio ambiente podría conducir a una mayor utilización del gas natural en el sector transporte.

Las aplicaciones del gas natural son: **Usuarios domésticos, Aplicaciones comerciales, Generación de electricidad, Industrial Vehículos de gas natural y Pilas de combustibles.**

3.1.1. Usuarios domésticos

Las aplicaciones domésticas son los usos del gas natural más comúnmente conocido. Se puede utilizar para cocinar, lavar, secar, calentar el agua, calentar una casa o climatizarla. Además, los electrodomésticos se mejoran día a día con el fin de utilizar el gas natural de forma más económica y segura. Los costos de mantenimiento del material que funciona con gas son generalmente más bajos que los de otras fuentes de energía.

3.1.2. Aplicaciones comerciales

Los principales usuarios comerciales de gas natural son los proveedores de servicios de comida, los hoteles, los equipamientos de servicios médicos y los edificios de oficinas. Las aplicaciones comerciales de gas natural incluyen la climatización (aire acondicionado y refrigeración), la cocina o la calefacción.

3.1.3. Generación de electricidad

Las compañías de electricidad y los proveedores independientes de energía emplean cada vez más el gas natural para alimentar sus centrales eléctricas. Generalmente, las

centrales que funcionan con gas natural tienen menores costes de capital, se construyen más rápidamente, funcionan con mayor eficacia y emiten menos polución atmosférica que las centrales que utilizan otros combustibles fósiles. Los avances tecnológicos en materia de diseño, eficacia y utilización de turbinas de ciclo combinado, así como en los procesos de cogeneración, fomentan el empleo de gas natural en la generación de energía. Las centrales de ciclos combinados (CCGT) utilizan el calor perdido para producir más electricidad, mientras que la cogeneración del gas natural produce al mismo tiempo potencia y calor que son útiles tanto para las industrias como para los usuarios comerciales. Esta cogeneración reduce muy fuertemente las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

3.1.4. Industrial

Las aplicaciones industriales comunes de gas natural son muchas: estas incluyen las mismas aplicaciones encontradas en las áreas residenciales y comerciales - calefacción, aire acondicionado y cocina. El gas natural también se utiliza para el tratamiento de desperdicios e incineración, la fusión de metales (particularmente el hierro y acero), para secar y para deshumedecer, para la producción de cristal, el procesamiento de alimentos y como combustible de calderas industriales.

También se puede utilizar la energía del gas natural como materia prima para la fabricación de un gran número de químicos y otros productos, como plásticos, anticongelantes y telas. Los gases tales como el butano, etano, y propano que se pueden extraer del gas natural, se utilizan como base para fertilizantes y productos farmacéuticos.

El gas natural como materia prima es una pieza fundamental para producir **metanol**, el cual a su vez tiene muchas aplicaciones industriales. El gas natural se convierte en lo que se conoce como gas de síntesis, que es una mezcla de óxido de hidrógeno y de carbono formados en un proceso conocido como reforma del vapor. En este proceso, el gas natural es expuesto a un catalizador que causa la oxidación del gas natural cuando éste entra en contacto con el vapor. Este gas de síntesis, una vez formado, se puede utilizar para producir el **metanol** (o alcohol metílico), que se utiliza para producir sustancias tales como el

formaldehído, el ácido acético, y MTBE (éter butílico terciario metílico) que se usa como aditivo para una gasolina más limpia. El metanol también se puede utilizar como fuente de combustible para las "celdas de combustible".

Además de estas aplicaciones, hay un número de usos industriales específicos e innovadores para el gas natural.

Los sistemas deshidratantes del gas natural, que se utilizan para deshumedecer, son cada vez más populares en las siguientes áreas: los plásticos, área farmacéutica, la industria de los caramelos y en las industrias de reciclaje. Además, los sistemas deshidratantes de gas natural para el secado del medioambiente permiten a los usuarios industriales regular más precisamente la cantidad de humedad en el aire, principalmente para darle una mayor consistencia y mejor calidad al producto.

Los sistemas de absorción de gas natural también se están utilizando extensivamente en la industria para calentar y refrescar el agua de una manera eficiente, económica y sana para el medio ambiente. Estos sistemas industriales de absorción son muy similares a los usados en áreas comerciales.

Unidades de calefacción infrarrojas. Las unidades de calefacción infrarrojas constituyen una forma innovadora y económica de usar gas natural en la industria. Son particularmente prácticas en la industria metalúrgica, en la que proveen una forma nueva de aumentar la eficiencia de procesos, en los que hace recubrimiento epóxico de superficies (powder-coatine). Los calentadores infrarrojos que utilizan gas natural calientan más eficiente y rápidamente los materiales usados en este proceso. El gas natural se combina con un panel de fibras de cerámica que contienen un catalizador de platino, desencadenando una reacción con oxígeno que aumenta dramáticamente la temperatura, sin siquiera producir llama. Usar el gas natural de este modo ha permitido que la industria aumente la rapidez de su proceso de fabricación. Además, proporciona una alternativa más económica a los calentadores eléctricos.

Calentadores de agua de contacto directo. La calefacción de agua de contacto directo se realiza a través de la energía generada por la combustión del gas natural transferida directamente de la llama al agua. Estos sistemas son increíblemente eficientes en la calefacción del agua. Los calentadores de agua industriales normales funcionan en un 60 a 70 por ciento en el rango de eficiencia energética. Sin embargo, los calentadores de agua de contacto directo pueden alcanzar una eficacia de hasta 99.7 por ciento. Obviamente, esto conduce a enormes ahorros de costos para industrias donde es esencial el agua caliente.

Calor y Energía combinados en la industria. Los clientes industriales pueden obtener grandes beneficios de operar sistemas de cogeneración, en alguna de sus dos versiones: - Generación de calor y energía eléctrica (o "C P según sus siglas en inglés, la aplicación más común de la cogeneración) y - Generación de calor, frío y energía eléctrica (o "COHP", según sus siglas en inglés), de manera similar a aquellos que se usan en aplicaciones comerciales.

El exceso de vapor y calor producido en los procesos de cogeneración se pueden utilizar para satisfacer otros usos industriales, incluyendo la calefacción de espacios, la calefacción de agua y el accionar de las calderas industriales. Dado que la industria usa grandes cantidades de energía y particularmente consume electricidad, el uso de una alternativa de gas natural puede ahorrarle grandes cantidades de dinero. El sector industrial también valora el que este combustible alternativo ayude a cumplir con exigentes regulaciones medioambientales, reduciendo sus emisiones contaminantes.

Encendido industrial. Las tecnologías de encendido de gas natural también están ayudando a aumentar la eficiencia de la energía industrial y reduciendo las emisiones atmosféricas dañinas.

Co-encender es el proceso en que se usa el gas natural como un combustible complementario en la combustión junto a otros combustibles, como carbón, madera, y energía proveniente de la biomasa. Por ejemplo, en la industria tradicional que usa calderas a leña, se quemaría simplemente madera para generar la energía. Sin embargo, en este tipo de caldera, se pierde una cantidad significativa de energía. El gas natural agregado a la

mezcla de la combustión puede tener un efecto de ahorro energético. Además, emite menos sustancias dañinas al aire que un combustible como la madera.

Además, la operación de una caldera, incluyendo una mayor eficacia en el uso de su energía, puede mejorarse complementando otros combustibles con el gas natural. Por ejemplo, en calderas de madera combustible, el agregar gas natural facilita una combustión más rápida y completa. Este tipo de encendido también puede usarse en la generación de electricidad en una planta generadora de energía.

3.1.5. Vehículos de gas natural

El gas natural puede ser utilizado como combustible por los vehículos a motor de dos maneras: como gas natural comprimido (GNC), la forma más utilizada, o como gas licuado. El parque automotriz que funciona con gas natural es aproximadamente de 1.5 millones de vehículos en todo el mundo (según la Asociación Internacional de Vehículos de Gas Natural). Las preocupaciones respecto de la calidad del aire en la mayor parte de las regiones del mundo refuerzan el interés por la utilización del gas natural en este sector. Se estima que los vehículos que utilizan este tipo de combustible emiten un 20% menos de gas con efecto de invernadero que los vehículos que funcionan con gasolina o con diesel. Contrariamente a lo que se piensa comúnmente, el empleo de gas natural en los vehículos motorizados no es una novedad, puesto que ya se utilizaban en los años 30. En muchos países, este tipo de vehículos es presentado como una alternativa a los autobuses, taxis y otros transportes públicos. El gas natural en vehículos es a la vez barato y práctico.

3.1.6. Pilas de combustible

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico que permite combinar el hidrógeno y el oxígeno contenidos en el aire con el fin de producir electricidad, calor y agua. Las pilas de combustible funcionan sin combustión, por lo que casi no contaminan. Una pila de combustible puede ser utilizada con rendimientos muchos más elevados que los motores de explosión pues el combustible es directamente transformado en electricidad y

produce más energía a partir de la misma cantidad de combustible. La pila de combustible no posee ninguna pieza móvil, lo que la convierte en una fuente de energía relativamente silenciosa y segura. El gas natural es uno de los múltiples combustibles a partir del cual las pilas de combustible pueden funcionar.

3.2. ANÁLISIS DE LA DEMANDA

En la próxima sección revisaremos el consumo de gas natural de Chile. El consumo nacional es importante para ver la visión general del mercado y el potencial de nuestro producto de participar en el negocio. Debido a que Chile no exporta gas natural, el consumo nacional, es la producción nacional más las importaciones de gas natural. Entonces revisaremos la producción nacional y las importaciones.

3.2.1. Consumo nacional de gas natural.

Producción de nacional de gas natural

La producción nacional de gas natural se encuentra principalmente en la zona sur, Zona de Magallanes (Punta Arenas, Puerto Natales y Porvenir). Enap es la encargada de exploración y extracción de petróleo y/o gas natural que se encuentre en el territorio Chileno. Del consumo total de gas natural en el 2001, el 35% correspondieron a producción nacional. En el 2003-2004 cuando hubo crisis del gas argentino, la producción nacional cayó en un 18,5 % aproximadamente con respecto a años anteriores. Déficit que se acumuló a los que produjo el racionamiento de gas desde Argentina. Se utilizará el mismo segmento de tiempo para revisar la producción como las importaciones. En la Tabla 3.1 se muestra las producciones de gas desde los años 1999 al 2004.

Tabla 3.1: Comportamiento de la producción Nacional de GN.

(Fuente: Balances CNE y Enap 1999-2008)

PERIODO	Producción Gas natural	
	MM m ³ /año	MM m ³ /día
1999	2246	6,15
2000	2436	6,67
2001	2582	7,07
2002	2539	6,96
2003	2180	5,97
2004	2105,6	5,77
2005	2031,2	5,56
2006	2050	5,62
2007	2140	5,86
2008	2200	

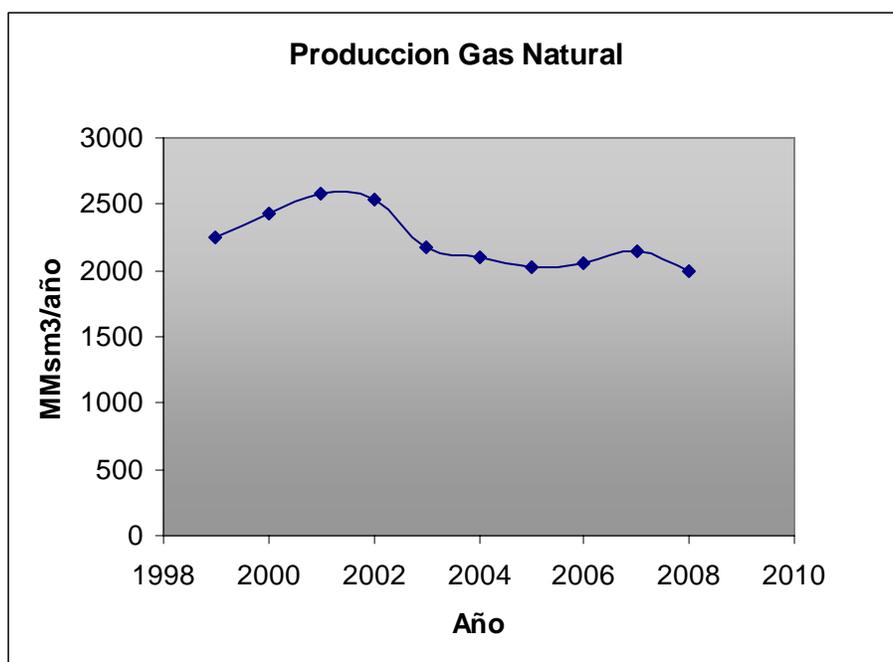


Figura 3.1: Grafico de la producción chilena de gas natural en los últimos años.

En la Figura 3.1 muestra la producción chilena de gas natural en el tiempo. Se aprecia que comenzó una época de desgaste de las reservas en las zonas de extracción. La producción seguirá bajando si no se hacen más exploraciones en zonas gasíferas chilenas. Esto influirá en las crisis de gas en el futuro, las exploraciones y la cuantificación de las reservas, nos aportaran en la dimensión del déficit de gas que se debe apalear en el futuro.

Según la cuantificación de las reservas de gas chilenas se tiene una reserva de 99110 MMsm³. Estas reservas comprobadas podrán tener una vida útil de 38 años, suponiendo una producción anual de 2500 MMsm³. Por lo que después de esta baja de producción se deberá utilizar estas reservas para aportar al déficit y al aumento del consumo de GN.

Importaciones a Chile de Gas Natural

Argentina es el único país que nos aprovisiona de gas natural, esto produce una dependencia a las variables socio-económicas que este enfrente dicho país. Las importaciones de gas natural son hechas a través de gasoductos

Los gasoductos que existen para el transporte de gas desde argentina a chile tienen como máximo una capacidad de 10 MMsm³/día. Existen 3 zonas de gasoductos: Norte, centro y región Magallanes. (Ver Anexo 3: Mapa gasoductos y especificaciones de gasoductos). Como importación total a chile no superan los 22 MMsm³/día.

Chile Importa el 65% del consumo nacional desde argentina, esto es alrededor de los 5600 MMsm³ anuales. Diariamente a chile se transportan unos 15 MMm³/día, como promedio. Las importaciones en los diferentes periodos se muestran en la Tabla 3.2. Puede reconocer que las épocas de crisis del gas año 2004 se vio un periodo de disminución de las importaciones por el desabastecimiento de gas natural en la argentina.

Tabla 3.2: Importaciones de GN desde Argentina.

Periodo	MMsm ³ /Año	MMsm ³ /día
1999	3.791,35	10,39
2000	4.460,84	12,22
2001	5.227,76	14,32
2002	5.272,74	14,45
2003	6.002,23	16,44
2004	5.592,50	15,32
2005	6.471,00	17,73
2006	6.105,00	16,73
2007	5.450,00	14,93
2008	5.100,00	13,97

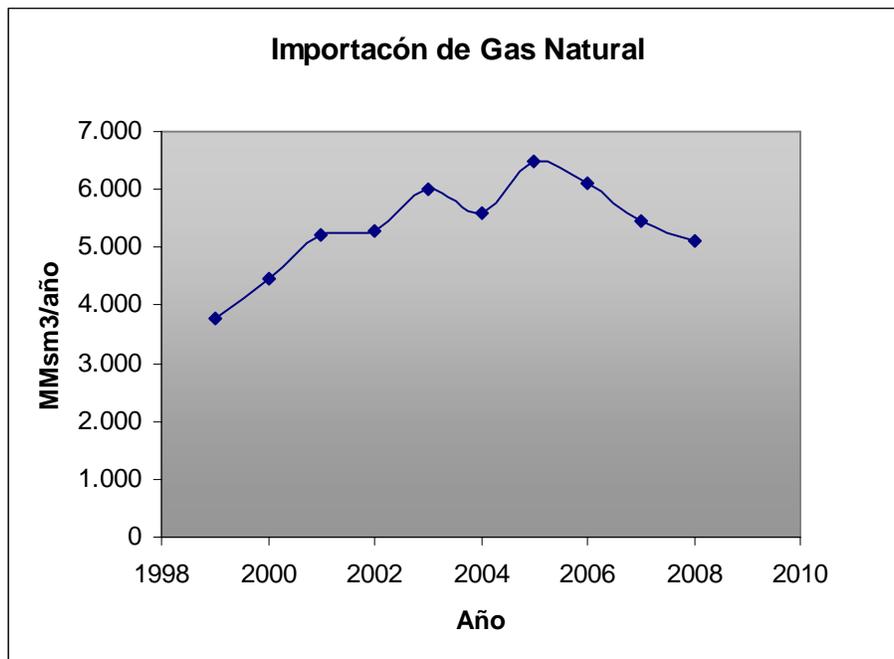


Figura 3.2: Comportamiento de las importaciones de gas natural.

En los periodos 2003 -2004 se ve una disminución de las importaciones lo cual no lleva a pensar que las importaciones irán bajando o manteniéndose para cumplir con los contratos de venta.

3.2.2. Capacidad de producción de gas natural de algunos países

En general el abastecimiento de gas natural viene desde Argentina, sin embargo existen posibilidades de importar gas desde Bolivia, Brasil, Malasia o Indonesia. Los dos primeros serían vía gasoductos y los segundos por LNG.

Respecto al LNG, doce países tienen equipos para licuar el gas: Abu Dhabi, Argelia, Australia, Brunei, Indonesia, Libia, Malasia, Nigeria, Omán, Qatar, Trinidad y Tobago y los Estados Unidos.

Treinta y ocho terminales de recepción funcionan en 10 países entre los cuales 23 en Japón, 3 en España, 3 en los Estados Unidos, 2 en Corea, 2 en Francia y 1 en Bélgica, 1 Grecia, 1 Italia, 1 en China y 1 en Turquía.

Las reservas probadas en países que mayor posibilidad tienen de exportar gas a Chile se muestran en la Tabla 3.3. Se definen a estos países con la mayor posibilidad debido a las reservas que estos poseen, la cercanía o por las conversaciones realizadas por el estado de Chile con dichos productores de gas.

Tabla 3.3: Reservas probadas de países, año 2004.

País	Reservas Comprobadas (MMsm³)
Indonesia	2.619.322
Malasia	2.123.775
Bolivia	781.549
Argentina	594.657
Brasil	249.190
Chile	99.100

Argentina Principal fuente de GN para Chile.

Producción Argentina de GN

La mayoría de las reservas de gas en Argentina han sido descubiertas como resultado de la exploración de yacimientos de petróleo. La Argentina posee grandes reservas de gas natural en cuatro cuencas hidrocarburíferas que producen en grandes volúmenes y que parte se inyectan al sistema de transporte troncal Estas son:

Cuenca Noroeste (15,7%)

Cuenca Neuquina (60%)

Cuenca San Jorge (5,8%)

Cuenca Austral (18,45)

Cuenca Cuyana (0,14%)

En cuanto al gas natural, la Argentina no sólo abastece el creciente consumo del país (es uno de los cinco países que más utiliza el gas como fuente de energía), sino que también se ha convertido en exportador a países vecinos, lo que se ha transformado en una importante fuente de ingresos para su economía. Durante el período 1988-2003, la producción de gas natural totalizó 402.184 millones de metros cúbicos mientras que las reservas comprobadas han comenzado a disminuir, si comparamos los años extremos del período considerado (en 1988, 773.016 MM de m³ y en 2004, 594.657 MM de m³) lo que ha llevado a una fuerte reducción del horizonte de reservas de 34 a 15 años.

Es importante revisar las reservas de nuestro principal proveedor de gas natural. Los datos entregados en la Tabla 3.5 muestran que las reservas comprobadas están disminuyendo ya que no se han hecho más exploraciones de pozos, debido que el negocio se volvió muy inestable en plena crisis energética de Argentina 2002-2004. La Tabla 3.5 resume el comportamiento de las reservas argentinas de gas natural, se ve claro que a partir de la crisis de los años 2003-2004, debido al cambio de divisa, la situación comenzó a quedar estancada. Los proyectos de gas en Argentina no eran viables al precio fijado por el estado, ni tampoco por la convertibilidad del peso al dólar. Figura 3.3 muestra el comportamiento del gas, inevitablemente en caída de reservas comprobadas por falta de exploraciones.

Tabla 3.4: Reservas comprobadas de gas en Argentina.

Reservas GN Argentino	
Año	MM sm ³
1999	748.133
2000	777.609
2001	763.526
2002	793.004
2003	611.000
2004	594.657

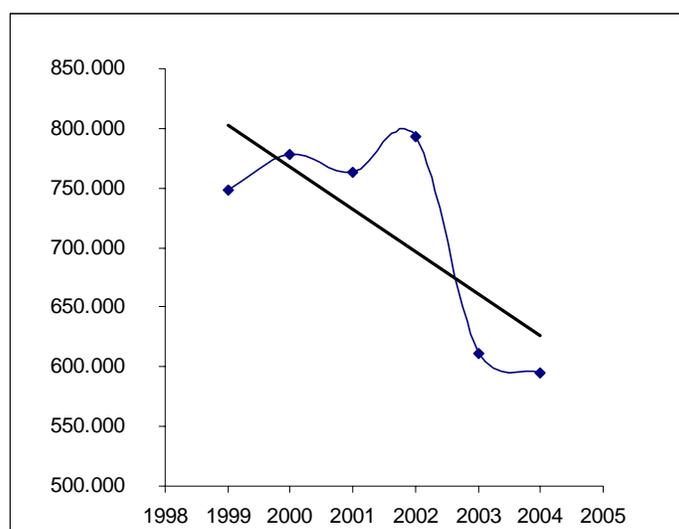


Figura 3.3: Reservas de gas natural Argentino.

Posibles importaciones de GN desde Indonesia o Malasia

El caso de Indonesia

Indonesia ha probado las reservas del gas natural de 2.619.322 MMsm³. La mayoría de las reservas del gas natural del país están situadas cerca del campo de Arun en Aceh, alrededor del campo de Badak en Kalimantan del este, en campos más pequeños Java costa afuera, el bloque Java del este costa afuera de Kangean, un número de bloques en Irian Jaya, y el campo de la D-Alfa de Natuna, el más grande de Asia suroriental.

A pesar de sus reservas significativas del gas natural y su posición como el exportador más grande del mundo de gas natural licuado (LNG), Indonesia todavía confía en el petróleo para proveer sobre la mitad de sus propias necesidades energéticas. Los cerca de 70% de las exportaciones del LNG de Indonesia van a Japón, los 20% a Corea del sur, y el resto a Taiwán. Mientras que la producción petrolífera de Indonesia ha nivelado apagado en años recientes, el país ha intentado cambiar de puesto hacia usar sus recursos del gas natural para la generación de energía. Sin embargo, la infraestructura doméstica de la distribución del gas natural es inadecuada. Los clientes domésticos principales para el gas natural son plantas del fertilizante y plantas petroquímicas, seguidas por los generadores de la energía.

El caso de Malasia

Malasia contiene 2.123.775 MMsm³ de reservas probadas del gas natural. La producción del gas natural se ha estado levantando constantemente en los años recientes, alcanzando 48168,35 MMsm³ en 2002. El consumo de gas natural en 2002 fue estimado en 28316,65 MMsm³, con las exportaciones del LNG de alrededor 19821,8 MMsm³ (sobre todo a Japón, a Corea del sur, y a Taiwán).

Una de las áreas más activas de Malasia para la exploración y el desarrollo del gas es el área común del desarrollo de Malasia-Tailandia (JDA), situada en la parte más inferior del golfo de Tailandia y gobernada por la autoridad común de Malasia-Tailandia (MTJA). Malasia aportó aproximadamente 14% de exportaciones totales del LNG del mundo en 2003.

El LNG podría ser para Chile un muy buen suministro de GN, ya que estos países tienen grandes reservas. Las variables que se deben manejar son el precio cif (En Puerto Chileno) del gas de Indonesia o de Malasia y también las cantidades de gas natural de los contratos.

Bolivia Posible suministro de gas para Chile

A partir de 1994, Bolivia comenzó la privatización de sus yacimientos de petróleo. Desde 1997, ha priorizado el desarrollo de reservas adicionales de gas natural, para satisfacer la demanda interna y para exportar a Brasil. Las refinadoras y la compañía de transporte de combustibles fueron privatizadas en 1997. A partir de esa fecha y producto de la incorporación de inversiones privadas brasileras, argentinas y coreanas, las reservas probadas de ese país han aumentado de 169.901,10 MMsm³ a fines de 1999 a 781.549 MMsm³ en 2004. Ello ha permitido a Bolivia ubicarse como el segundo país con mayores reservas probadas y probables de gas natural en Latinoamérica en el año 2004.

Sin embargo, la situación socio-política de Bolivia pone en duda la posibilidad de desarrollar un proyecto de importación de GN de Bolivia a Chile. Los constantes roces entre estos países y vergonzosas rivalidades pasadas hacen que los capitales de inversión sean de alto riesgo y no den una tranquilidad en el suministro.

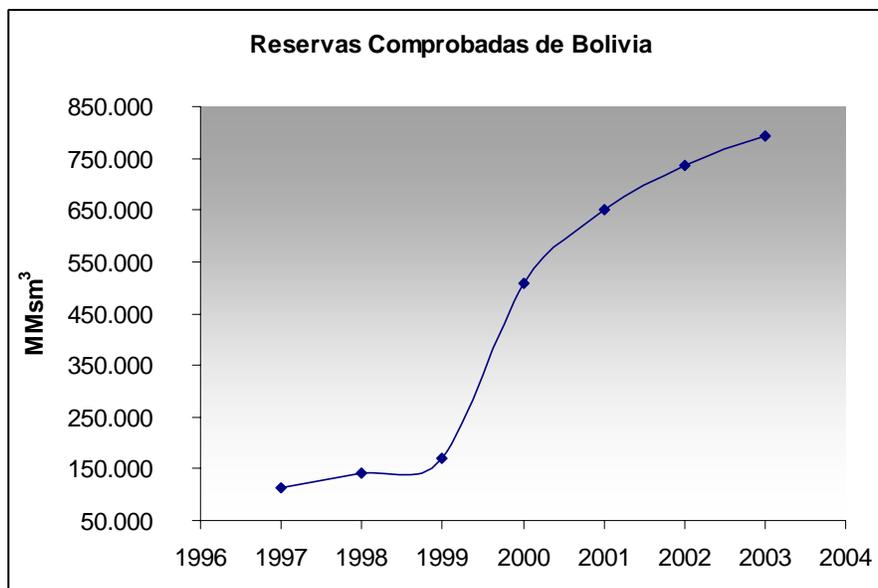


Figura 3.4: Grafica del aumento de las reservas comprobadas de Bolivia.

3.2.3. Proyecciones de Consumo Nacional

Proyección de producción nacional

La producción creció al 6.7% en el periodo 1999-2001. Hubo una baja considerable de la producción en el periodo 2002-2004, por lo que se prefiere desechar una idea de crecimiento de la producción como lo fue en los años 1999-2001, ni tampoco de disminución cercana al 8% en los años 2002-2004.

Considerando que el aumento y disminución fueron abruptos, se estimara un crecimiento de la producción moderado, alrededor de un 2.2%. Cabe destacar que este es un aumento conservador.

El propósito de esta estimación es mantener y proyectar las reservas del producto a 40 años, debido a las bajas reservas que Chile posee de gas natural. La tendencia se observa en el Figura 3.5.

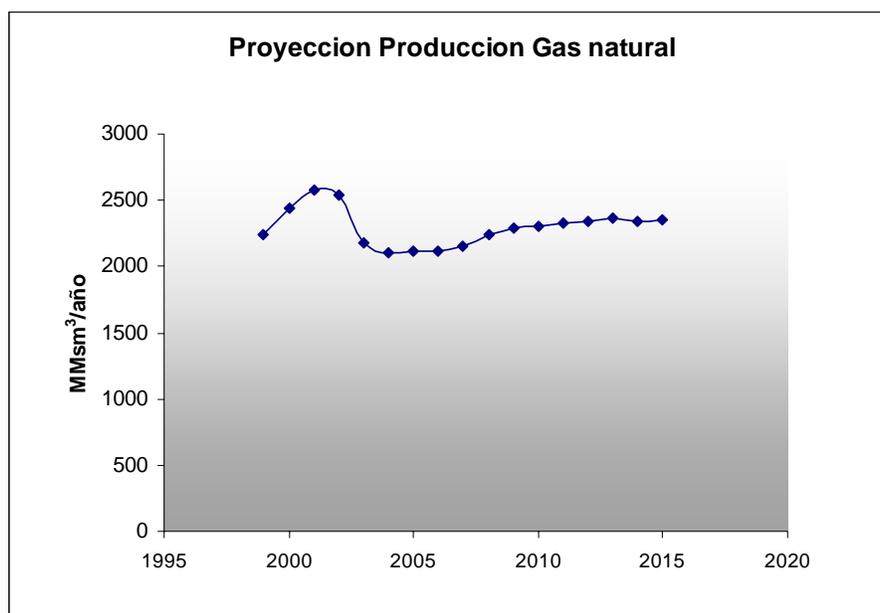


Figura 3.5: Proyección de la producción de Gas natural en Chile. 1999-2016.

(Fuente: CNE.)

Proyección de Importaciones

La importación creció 12.3% promedio en el periodo 1999-2003. Apreciándose una disminución considerable al 2004 producto de la crisis evidenciada del gas natural en Argentina. Tras la ruptura de la convertibilidad y el dictado de la ley de emergencia económicas (Ley N° 25561, Arg), debido a que tantos los precios del gas de boca de pozo, como las tarifas de transporte y distribución han sido “pesificados” temporalmente, lo que ha significado una reducción de ingresos en términos de divisas. En consecuencia las empresas han reclamado por la seguridad jurídica, acusando al gobierno de la ruptura unilateral de las reglas de juego establecidas inicialmente.

Por su parte, en tanto la producción de gas se halla fuera del ámbito de los servicios públicos, los productores se han hallado en condiciones de restringir la oferta como modo de forzar al gobierno argentino a otorgar los solicitados aumentos. De este modo la crisis de abastecimiento de gas ha sido presentada como secuencia de la ausencia de inversiones, por el nivel de rentabilidad post-convertibilidad, que no permitirá a las empresas invertir para asegurar os mercado internos y externos. Sin embargo, su gravedad real no fue la magnitud pronosticada, disminuyendo en un 14% aproximadamente las importaciones de gas natural desde argentina.

A partir del 2005 se estimara una tendencia a la mantención de las importaciones, al regular los envíos de gas. Bajo esta suposición, se estima que los envíos hasta el 2008 no crecerán, se mantendrán o fluctuarán dentro del rango +/- 0.27% aprox., hasta cambiar el trato de los precios en los contratos de venta de gas, debido a los términos de estos en dicho año.

La proyección del 2008 en adelante, crecerá a ritmos de un 5%, una cifra más conservadora comparada al crecimiento del periodo 2000-2001 antes de la crisis de abastecimiento. Basado en lo anterior se estima la proyección de la importación del gas natural 2005-2016, como lo muestra en la Figura 3.6.

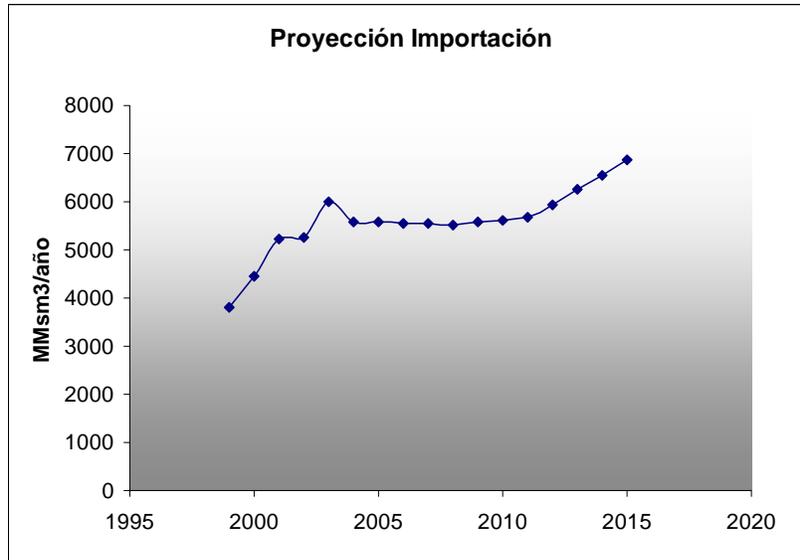


Figura 3.6: Proyección de la importación de gas natural desde argentina. 2005-2016
(Fuente: CNE)

Proyección del consumo Nacional de gas natural

La proyección del consumo, se basa en las 2 proyecciones anteriores, obteniendo, de la suma de ellas, la tendencia mostrada en la Figura 3.7, apreciando una tendencia moderada al aumento.



Figura 3.7: Proyección del consumo Nacional
(Importaciones + Producción Nacional) 2006-2016

3.2.4. Proyección de la demanda de gas natural

Esta proyección fue hecha por la comisión nacional de energía, se nota una tendencia del 5% como promedio. La Figura 3.8 muestra los MMsm³ de gas natural que demandara Chile para cubrir sus requerimientos energéticos y petroquímicos futuros.

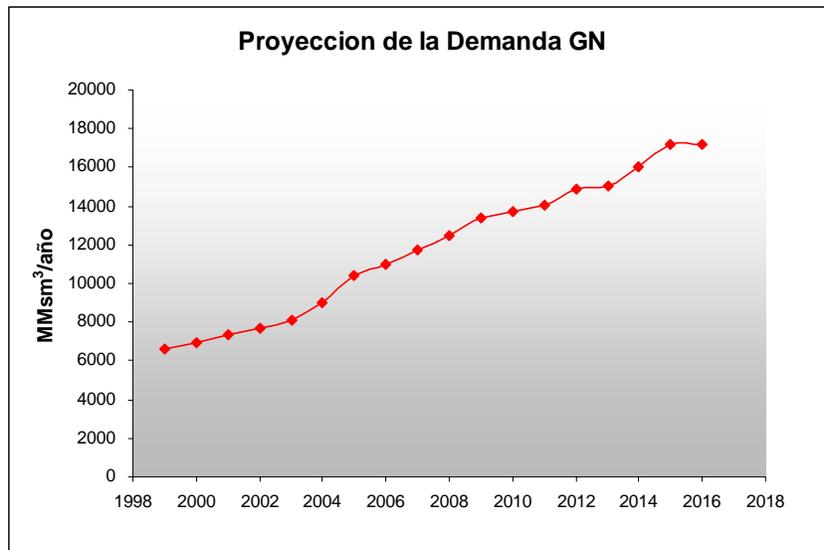


Figura 3.8: Proyección de la demanda de GN 2006-2016
(Fuente: Comisión Nacional Energía)

3.2.5. Análisis del déficit proyectado de gas natural

En la Figura 3.9 se observa ambas proyecciones. Existirá una necesidad de gas natural considerable, para lo cual el gas natural sacado desde hidrato supliría una parte de este déficit. Otro que supliría sería el gas natural de Indonesia o Malasia, transportado como LNG.

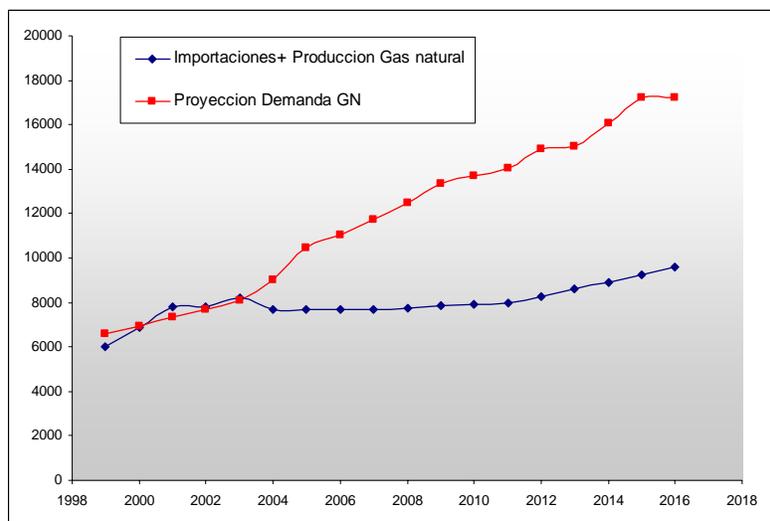


Figura 3.9: Proyección del Déficit de GN 2006-2016

Basados en los datos obtenidos, se realizó una diferencia entre la proyección de la demanda entregada por la comisión de energía para Chile y la proyección de consumo nacional. Dicha diferencia será el déficit que afrontará el país en el futuro. El déficit de gas natural se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Cantidades proyectadas del Déficit de GN 2006-2016.

PERIODO	MMsm ³ /año
2006	3336,39
2007	4039,32
2008	4730,13
2009	5513,79
2010	5792,35
2011	6040,03
2012	6601,38
2013	6406,81
2014	7176,92
2015	7957,00
2016	8000,00

Luego suponiendo que se aportará en un 23% del déficit para el 2016, se estimó un flujo de gas de 5 MMsm³/día. Las reservas de los pozos deben superar los 18.000 MMsm³ de gas natural. Suponiendo que el proyecto parte el 2006, se estima una proyección de la producción de gas natural a medida que avanza el proyecto como se muestra en la Tabla 3.6.

Respecto a las reservas de gas natural proveniente de hidratos de gas, superan ampliamente la reserva mínima requerida según las suposiciones. Las reservas se han estimado en 10.000.000 MMsm³. Si se recuperara tan solo el 1%, se obtendría una reserva de gas de 100.000 MMsm³, cumpliendo con la cantidad de gas necesaria en 10 años.

Tabla 3.6: Proyección de las capacidades de producción anuales y sus porcentajes de aporte al déficit de GN. 2006-2016.

Periodo Proyecto	MMsm ³ /año	MMsm ³ /día	% a suplir del déficit
2006	0	0,0	0%
2007	365	1,0	9%
2008	449	1,2	9%
2009	552	1,5	10%
2010	679	1,9	12%
2011	835	2,3	14%
2012	1028	2,8	16%
2013	1264	3,5	20%
2014	1555	4,3	22%
2015	1825	5,0	23%
2016	1825	5,0	23%

3.3. ANÁLISIS DE LA OFERTA

3.3.1. Consumidores de gas natural para generación eléctrica

En Chile los mayores consumidores de gas natural son las plantas termoeléctricas para generación de energía secundaria. Las plantas petroquímicas y medianas a pequeñas industrias cumplen un rol secundario pero importante en el consumo nacional de GN.

3.3.2. Principales consumidores y su localización geográfica en Chile

Las plantas termoeléctricas son las principales consumidoras del recurso. Los consumos de estas dependen de la potencia generada. En la Tabla 3.7 se muestra una lista con las termoeléctricas con ciclo de turbo gas, son plantas generadoras de medio a alto consumo de gas natural.

Tabla 3.7: Plantas termoeléctricas con gas natural como combustible.

Región	Empresa	Localidad
II Región	EDELNOR S.A	Mejillones
II Región	ENDESA	Mejillones
II Región	AES.GENER	Salta TG 11,12,131
Región Metropolitana	COLBUN	Nehuenco
Región Metropolitana	Endesa	San Isidro
Región Metropolitana	AES GENER	Nueva Renca
XII Región	EDELMAG S.A	Puerto Natales y Punta Arenas

La potencia generada para cada una de las plantas depende de la demanda energética, en el SIGN la oferta eléctrica es elevada. Esto se debe a la gran capacidad instalada de las plantas en el norte, cercano a los centros mineros. En la zona central existe poca capacidad instalada y dentro de unos años habrá un déficit energético si no se toman

medidas de aumentar la potencia instalada en la zona centro. La demanda energética esta aumentando cerca del 7% anual.

Dentro de las termoeléctricas que poseen las diferentes empresas generadoras se puede estimar los consumos de cada planta por su potencia generada según los datos entregados de consumo específico de energía por Kwh. Producido. El mercado objetivo va a ser aquellas plantas que estén en la zona centro.

Edelnor posee una planta generadora en Mejillones. Endesa cuenta con tres plantas generadoras de electricidad a gas natural. Estas plantas son: Taltal, San Isidro y Atacama. Colbún S.A cuenta con cuatro plantas que utilizan gas natural, Estas son Nehuenco I, Nehuenco II, Nehuenco III y Candelaria. AES Gener cuenta con una planta en Chile, que utiliza gas natural, esta es Nueva Renca. La localización, capacidades y consumos de estas plantas se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Principales plantas de generación eléctrica que utilizan gas natural

Fuente: Empresas generadoras

Nombre	Potencia MW	Generación Media GWh Anual	Consumo Combustible MMsm ³ /día	Localización Planta
Mejillones	591	2324	1,50	II Región
Atacama	781	2802	2,13	II Región.
Taltal	243	403	0,35	III Región.
Candelaria	250	594	0,40	IV Región
San Isidro	379	1646	1,00	V Región
Nehuenco I	360	1327	0,85	V Región
Nehuenco II	384	1457	0,80	V Región
Nehuenco III	108	381	0,30	V Región
Nueva renca	379	1431	0,80	ME Región

3.3.3. Consumidores de gas natural para procesos petroquímicos

Methanex es el principal consumidor de gas natural para procesos petroquímicos. Su proceso de producción de metanol utiliza gas natural como materia prima. Esta empresa se localiza en la XII región. Methanex consume alrededor de 2 MMsm³/día. El gas es suministrado desde argentina y de algunos pozos de ENAP (Empresa Nacional de Petróleo) Chile. En nuestro caso el precio del GN para fines petroquímicos es barato, por lo que nos enfocaremos al mercado energético, es decir venderemos nuestro gas a precio de gas natural térmico. Sin embargo en la zona centro hay empresas pequeñas que utilizan gas natural para sus procesos, en las que se encuentran principalmente Codelco/fundición Ventanas, Oxiquim, SQM, Corpora tres montes, Plantas metalurgicas, etc.

3.4. ANÁLISIS DE PRECIOS DE GN

3.4.1. Datos de los precios del gas natural.

Los datos históricos de los precios del gas natural fueron obtenidos de la comisión Nacional de energía (CNE) y de la secretaria de electricidad y combustibles (SEC).

Tabla 3.9: Datos de precios del GN. Fuente: CNE.

PRECIO MEDIO CIF Gas Natural	Térmico	Petroquímico	Promedio
	US\$/MMBTU	US\$/MMBTU	US\$/MMBTU
1999	2,08	0,82	1,45
2000	2,11	0,76	1,44
2001	2,28	1,16	1,72
2002	2,21	0,81	1,51
2003	2,21	1,17	1,69
2004	2,27	0,94	1,61
2005	2,93	1,29	2,11
2006	3,41	1,43	2,42
2007	3,75	1,96	2,85
2008	4,83	2,17	3,50

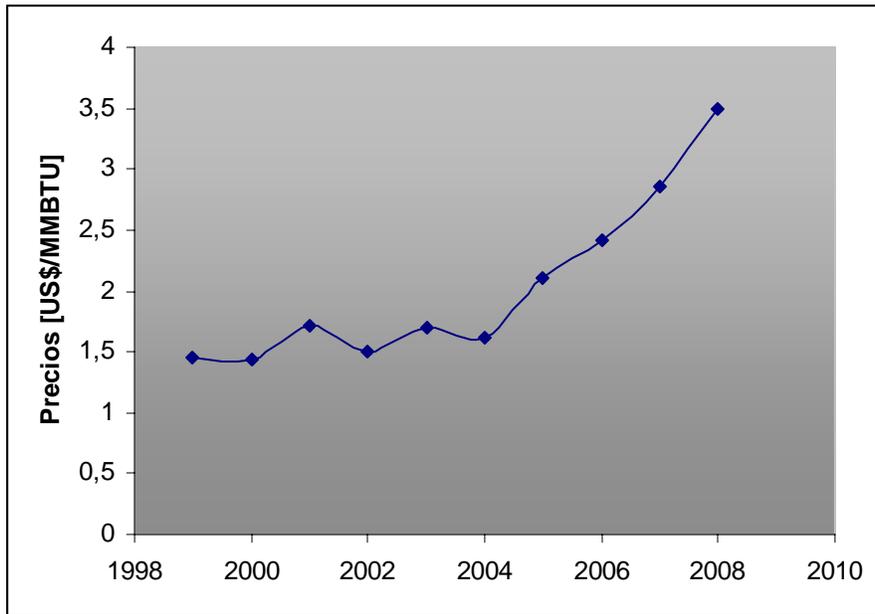


Figura 3.10: Tendencia de aumento de precios del gas natural.

3.4.2. Proyecciones de precios

La influencia del LNG es fundamental revisar porque será un factor clave para fijar los precios del gas y aportar al déficit energético proyectado.

Indonesia y malasia podrían ayudar a suplir las necesidades de gas natural chilenas pero la distancia y la comparación de precios entre los nuevos contratos de gas con argentina marcaran la diferencia de desarrollar un proyecto de regasificación de LNG en Chile.

Tabla 3.10: Datos de precios del GN provenientes de LNG según distancia.

Distancia	LNG
miles	US\$/MMBTU
500	2,55
1000	2,65
1500	2,75
2000	2,85
2500	2,95
3500	3,25
5000	3,65

Chile se encuentra a 9518.62 millas hasta Indonesia, por lo que el precio que se estima para el gas natural, esta sobre los 4.29 US\$/MMBTU. Este dato fue calculado con una regresión lineal obtenida de los datos de la Tabla 3.10. Enap, estima que para el año 2006 estén hechos los estudios ingeniería básica, para ver la posibilidad de instalar una planta regasificadora de LNG en Chile. RPC y Enap trabajan en conjunto para llevar a cabo este proyecto, con meta año 2006-2008.

Otro factor muy importante es que el año 2008 se acaban los contratos de venta del gas argentino con Chile. Esto quiere decir que el 2008 se producirá un quiebre en el precio del gas, pudiendo aumentar fácilmente el doble del precio. Se estima que el precio que serán acordados en los contratos con Argentina no podrá ser mayor que el precio del LNG.

Por lo tanto Argentina se verá obligada a tranzar precios un poco menores que los que se estiman para el LNG, es decir redondearan los 4.20 US\$/MMBTU. En la Figura 3.10 se ve la estimación de los precios en el periodo 2006-2016, basados en los datos 1998-2004, evidenciando un quiebre el año 2008 debido a el cambio de contratos.

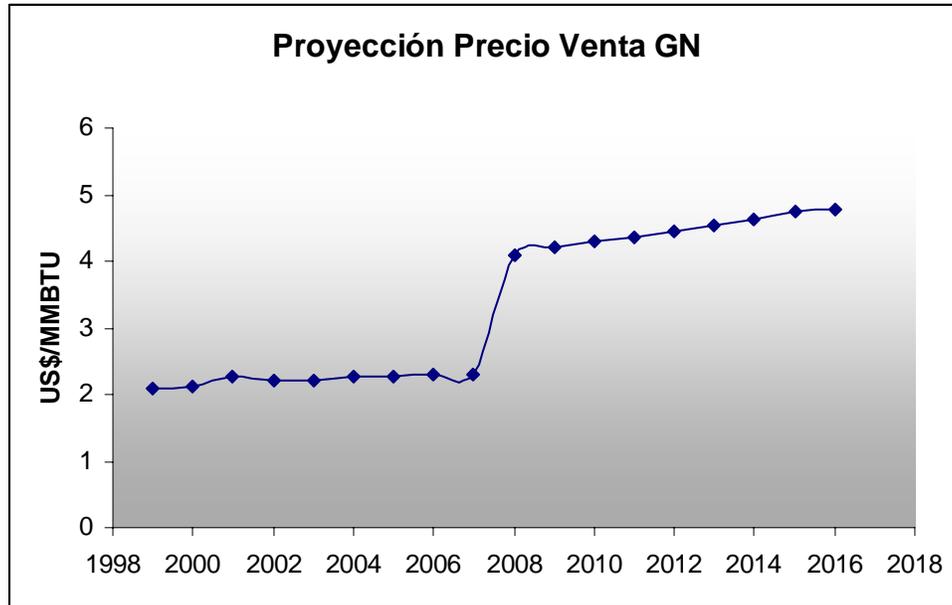


Figura 3.11: Estimación de los precios en el periodo 2006-2016.

3.5. CONCLUSIÓN

La dimensión de la planta se ha fijado en 5 MMsm³/día, esto aportara al déficit de gas en un 23 % para el año 2015-2016, en los cuales la planta trabajará a su máxima capacidad.

El precio estimado del gas producido variara desde un 2,29 US\$/MMBTU antes del término de contratos con argentina hasta un 4,1 a 4,78 US\$/MMBTU, para los años 2008-2016. Los consumidores de gas natural serán principalmente las plantas generadoras de energía que usan gas natural como combustible. Se definirán aquellas que se encuentran en la zona centro-sur, ya que hay sobreoferta de energía en el SING.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Grafico de la producción chilena de gas natural en los últimos años.	324
Figura 3.2: Comportamiento de las importaciones de gas natural.	326
Figura 3.3: Reservas de gas natural Argentino.....	329
Figura 3.4: Grafica del aumento de las reservas comprobadas de Bolivia.....	331
Figura 3.5: Proyección de la producción de Gas natural en Chile. 1999-2016.....	332
Figura 3.6: Proyección de la importación de gas natural desde argentina. 2005-2016	334
Figura 3.7: Proyección del consumo Nacional.....	334
Figura 3.8: Proyección de la demanda de GN 2006-2016.....	335
Figura 3.9: Proyección del Déficit de GN 2006-2016.....	336
Figura 3.10: Tendencia de aumento de precios del gas natural.....	341
Figura 3.11: Estimación de los precios en el periodo 2006-2016.	343

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Comportamiento de la producción Nacional de GN.	324
Tabla 3.2: Importaciones de GN desde Argentina.	326
Tabla 3.3: Reservas probadas de países, año 2004.....	327
Tabla 3.4: Reservas comprobadas de gas en Argentina.	329
Tabla 3.5: Cantidades proyectadas del Déficit de GN 2006-2016.	336
Tabla 3.6: Proyección de las capacidades de producción anuales.....	337
Tabla 3.7: Plantas termoeléctricas con gas natural como combustible.	338
Tabla 3.8: Principales plantas de generación eléctrica que utilizan gas natural.....	339
Tabla 3.9: Datos de precios del GN. Fuente: CNE.....	340
Tabla 3.10: Datos de precios del GN provenientes de LNG según distancia Proveedor – Consumidor Fuente: **.....	342

4 CAPÍTULO 4

INGENIERÍA CONCEPTUAL PARA EXTRAER EL GAS NATURAL DEL HIDRATO DEL GAS

TABLA DE CONTENIDOS

4	CAPÍTULO 4.....	345
	Tabla de contenidos.....	345
4.1	INTRODUCCIÓN.....	346
4.2.	LOCALIZACION GEOGRAFICA DE UN DEPOSITO PROTOTIPO.....	347
4.2.1.	Selección de un punto de exploración y lugar de producción.....	347
4.2.2.	Morfología del suelo marino a la costa.....	350
4.2.3.	Distancia de los pozos a la costa.....	351
4.3.	GEOLOGIA DE LOS DEPOSITOS.....	352
4.3.1.	Estratigrafía and morfología estructural.....	353
4.4.	ESTUDIO GEOQUIMICO DEL LUGAR.....	354
4.4.1.	Composición de los Sedimentos.....	354
4.4.2.	Estimación de la composición del hidratos de gas.....	356
4.5.	PROCESO GENERAL DE EXTRACCION.....	361
4.5.1.	Estimación del gas producido por la inyección de inhibidor.....	361
4.6.	DESCRIPCION GENERAL PARA EXTRACCION DE HIDRATOS DE GAS.....	364
4.6.1.	Especificación del tipo de plataforma.....	366
4.6.2.	Método de perforación adaptado.....	370
4.6.3.	Diseño de los pozo de producción.....	372
4.6.4.	Diseño conceptual del sistema de inyección de metanol.....	380
4.6.5.	Escalamiento de la planta de procesamiento de gas in-situ y en la costa.....	383
4.6.6.	Especificación del transporte del gas.....	390
4.6.7.	General Layout of process.....	391
	Índice de Figuras.....	393

4.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo revisaremos varios asuntos; el primer será la localización geográfica de un depósito prototipo. La profundidad del depósito es una estimación importante para decidir la plataforma y la tecnología de perforación a utilizar. La distancia a la costa será estimada para decidir el método de transporte del gas natural. La morfología del suelo marino a la costa será primordial para decidir cual es la mejor ruta para instalar el gasoducto submarino del gas.

La geología de los depósitos será necesaria estimar cómo serán las estructuras de las trampas que atrapan el gas. La morfología estructural nos dará la selección del método de perforación y la forma de perforar.

El estudio geoquímico del lugar, como la composición del sedimento, composición del hidrato de gas y la porosidad del sedimento con el hidrato del gas, será un factor principal para estimar más adelante una producción de gas y los gastos del inhibidor a utilizar en su inyección en el pozo.

Obtenidos estos parámetros el proceso general de la extracción será seleccionado. La producción de gas estimada con inyección de inhibidor metanol, junto con la correlación repasada en el capítulo 2. Será escala al flujo específico de gas natural elegido en el capítulo 3.

La descripción general para extracción de gas natural desde hidrato de gas contiene el tipo de plataformas a utilizar, el método de perforación adaptado, el diseño del pozo para inyección de inhibidor, diseño del sistema de inyección, transporte de gas a la costa, escalamiento de la planta procesadora de gas que procesa "in-situ" o en la costa. Además se obtendrá la disposición de las instalaciones y los diagramas de flujos para los procesos de producción de gas.

4.2. LOCALIZACION GEOGRAFICA DE UN DEPOSITO PROTOTIPO

4.2.1. Selección de un punto de exploración y lugar de producción.

Basado en la adquisición de datos obtenidas por la ODP, la posición elegida para el desarrollo de pozos de extracción de gas natural es el sitio 1235 que está situado en $36^{\circ}9.594'S$, $73^{\circ}33.983'W$ en una terraza suavemente inclinada en la pendiente continental superior, a la profundidad de agua de 489 m, ± 67 km. de la fosa de Chile y ± 60 km. costa afuera. La base es probablemente corteza continental. La plataforma continental aquí tiene un ancho de 60 km.

Mediciones de perforaciones exploratorias indica que existe una sedimentación hemipelagica en el sitio según lo indicado por los testigos y los datos sísmicos. La parte más suprema del perfil sísmico muestra la estratificación de pozos, capas delgadas planas, reflectores fuertes. Más abajo, existen capas deformadas pero continuas de reflexión moderada. Este sitio fue elegido para aprovecharse las altas velocidades previstas de sedimentación para descifrar la última historia cuaternaria del clima continental y de la oceanografía pacífica sur oriental en los calendarios centenarios. Las barrancas pequeñas al norte y al sur del sitio aparecen acanalar la mayoría de las corrientes de la turbiedad lejos de este lavabo bajo [1].

El pozo 1235 se muestra en la figura 4.1, al noroeste de Concepción. Esta localización tiene ventajas porque está cercano el centro de la consumo y la infraestructura de tuberías ya está instalada en la zona.



Figura 4.1: Distancia desde los pozos de producción hasta el puerto de recepción.

Pozos perforados en el sitio 1235

Los pozos exploratorios considerados son los pozos 1235A. La zona de los pozos para la producción serán 1235A, 1235B, y 1235C. Esta zona era estudio para la ODP, los detalles a continuación:

Pozo de exploración 1235A.

El pozo 1235A fue iniciado con un muestreador de pistón avanzado por sus siglas en ingles “Advanced Piston Corer” (APC), con la broca a 494,0 metros bajo la plataforma (mbp). El testigo 1H recuperó barro de la línea (mudline), indicando una profundidad de suelo marino de 500,7 mbp, 1,7 m más baja que la estimación corregida de la profundidad.

El muestreador de pistón profundizó el agujero hasta que el testigo 20H no pudo alcanzar un movimiento completo a 181.3 metros bajo el suelo marino (mbsm). La recuperación fue

a 182.8 mbsm y los testigos fueron orientados comenzando con el testigo 4H.

Las mediciones de la temperatura abajo en la perforación fueron tomadas con la herramienta de temperatura del APC (APCT). La mayoría de los testigos fueron afectados por la diferencia de presión, por lo tanto el gas se expandió durante el proceso de la recuperación. Los agujeros fueron perforados en los trazadores de líneas de la base para liberar algo de presión de gas antes de que los testigos fueran procesados en el camino.

Pozo de exploración 1235B.

La embarcación fue posicionada a 10 m al este respecto al pozo 1235A. Una medición de la temperatura del agua en el fondo fue obtenida por primera vez con la herramienta del APCT y la broca alcanzó los 497 mbp. Ésta fue también la profundidad de la broca para lograr el traslapo estratigráfico deseado con el primer agujero.

El agujero 1235B fue iniciado con el APC. El mudline fue recuperado otra vez, indicando una profundidad de 499,5 mbp. El APC llegó a la profundidad de 176,2 mbsm. El último testigo (testigo 19H) sufrió daños del trazador de líneas resultado de las fuerzas de la desaceleración incurridas en cuando la formación previno un movimiento completo del testigo. Los testigos fueron orientados comenzando con la base 3H. De los 176.2 m de sedimento obtenidos como testigo, 178.5 m fueron recuperados.

Cuando el trazador de líneas de la base 16H era cortado en secciones, hizo fragmentos repentinamente en pedazos incontables y el sedimento estalló como resultado de la presión de gas. El testigo fue destruido totalmente. Después de este incidente, se usaron los protectores faciales plásticos y utilizaron las mantas de Kevlar mientras que llevaban el testigo a la plataforma como precaución contra lesiones posible.

Pozo de exploración 1235C.

La embarcación estuvo ubicada a 10 m al este del agujero 1235B. Una segunda medición de la temperatura del agua del fondo fue tomada antes de extraer el testigo del agujero 1235C. Combinado con todas las medidas de temperatura en los agujeros anteriores, un gradiente termal de $\pm 3.8^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ fue determinado para este sitio. La broca alcanzó una profundidad del 500 mbp.

La profundidad deducida del suelo marino en el agujero 1235C fue estimada en 499,5 mbp. La profundidad máxima de penetración del APC fueron 152,5 mbsm cuando las operaciones habían concluido.

4.2.2. Morfología del suelo marino a la costa

La inclinación en la zona del pozo se logró una estimación de 5° respecto al eje de x. Podemos revisar y trazar en forma conceptual la mejor ruta, sobre el suelo marino hacia la costa. Con la batimetría y un mapa de pendientes podemos trazar la ruta.

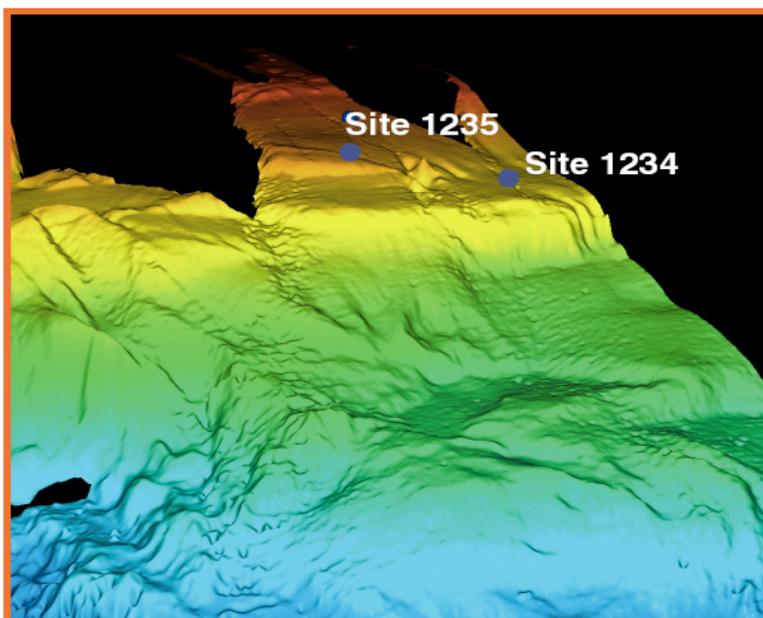


Figura 4.2: Imagen tridimensional de la batimetría de los sitios 1234 y 1235.

4.2.3. Distancia de los pozos a la costa

La distancia depende de la localización del terminal de gas natural en la costa y del método de transporte del producto. En el caso que se utilicen gasoductos submarinos para transportar, el terminal será instalado en la zona llamada “coliumo de Bahía” y si el transporte con método del LNG o de CNG el terminal está cerca de Talcahuano o en el mismo terminal del proyecto del LNG en Quintero.

El terminal será instalado en la zona llamada “Bahía de coliumo”. La figura 4.1 muestra la localización de este terminal (terminal gasoducto submarino 1). La distancia sobre la superficie del mar es de 68 kilómetros aproximadamente. La distancia bajo del mar, sobre el suelo marino, puede aumentar tres veces la distancia superficial, debido a la morfología del suelo marino por lo tanto que estimaremos 180 kilómetros de recorrido submarino.

El transporte con método del GNL o de GNC, el terminal estará cerca de Talcahuano o en el mismo terminal del proyecto de GNL en Quintero. La distancia que deben recorrer los cargueros de gas desde los pozos a Talcahuano, se estima en 74 kilómetros. Esta alternativa tiene una nueva inversión asociada, una planta de la regasificación. La diferencia con el terminal en Quintero es que pueda utilizar la misma planta de la regasificación del nuevo proyecto de ENAP para proveer el gas natural en la zona centro. La distancia aumentará a 430 kilómetros de los pozos a la bahía de Quintero. La figura 4.4 muestra la distancia de pozos a Talcahuano donde será necesario la construcción de una planta de regasificación para utilizar este método de transporte. El otro factor importante mencionar es el flujo de máximo de gas cuya producción elegida es de 5 MMsm³/día.



Figura 4.3: Distancia desde los pozo al terminal de regasificación de GNL o GNC.

Sin embargo el transporte elegido para el desarrollo del proceso productivo será el gasoducto submarino, debido a la distancia, flujos de gas y profundidades. Un gasoducto es técnicamente posible para estas profundidades y distancias a la costa. También es económicamente factible comparándolo con los otros métodos de trasporte. En el capítulo 2, podemos ver que bajo los 500 kilómetros de gasoducto submarino, su utilización es económicamente conveniente para el envío de gas a la costa. Por lo tanto utilizaremos gasoductos submarinos como medio de trasporte plataforma de producción a centro de recepción en la costa.

4.3. GEOLOGIA DE LOS DEPOSITOS

Es importante considerar la geología para visualizar las diferentes fracturas, formaciones sellos y trampas que forman la estratigrafía del lugar del pozo de producción, Lo anterior será la base para diseñar, perforar y construir los pozos.

4.3.1. Estratigrafía y morfología estructural

El pozo esta compuesto por diversas capas de sedimento medio. El sedimento con los hidratos de gas comienza a aparecer alrededor de los 20 mbsm hasta los 200 mbsm. Por lo tanto, los pozos tienen 180 m de profundidad para producir gas. Bajo los 200 mbsm en los medios porosos el hidrato del gas tiene bajas concentraciones, pero puede ser extraído indirectamente, por la acción del metanol o por la extracción del gas libre.

En este estudio consideramos que todos los pozos son similares y tienen 180 m de una capa de sedimento con hidrato. El área de contacto del pozo son superficies cilíndricas que pueden ser aumentadas por el diseño de un pozo radial en un 50%.

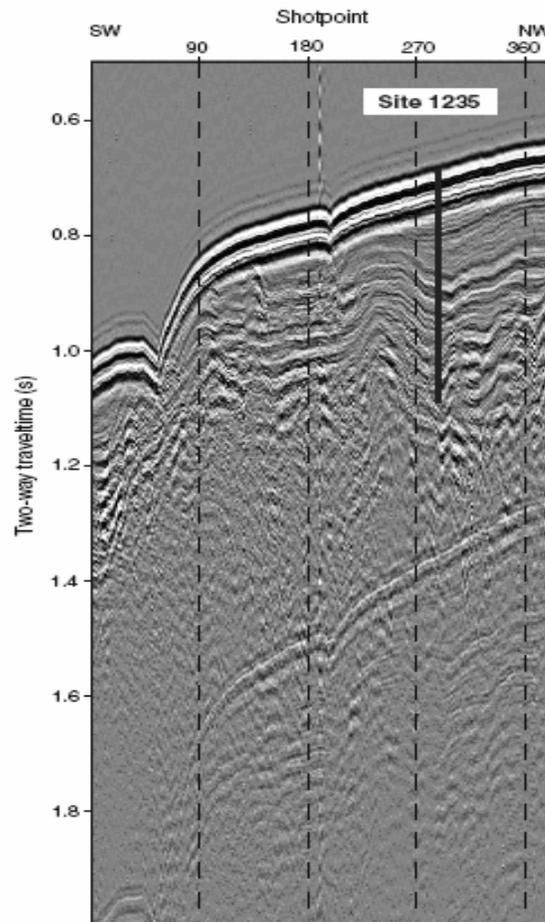


Figura 4.4: Seismic data of site 1235. Shot 295
Survey CBA Line 15 0948-105z Mar 14, 1997

4.4. ESTUDIO GEOQUIMICO DEL LUGAR

4.4.1. Composición de los Sedimentos

La composición del sedimento es necesaria repasar, porque el suelo marino no puede contener cantidades grandes de arcilla mezcladas con el hidrato, debido a la impermeabilidad que estas poseen. La fracción de hidrato de gas en el sedimento es un factor importante para repasar y analizar la correlación que se utilizara para estimar el gas total producido con el método de la desestabilización elegido.

La sedimentación hemipelágica es dominada por materiales siliciclásticos que contienen feldespato en forma abundante, cantidades pequeñas de cuarzo, piroxenos y cristal volcánico, indicando una fuente andina dominante para el material siliciclásticos. Esta composición es típica para los sedimentos superficiales del margen de Chile entre 25° y 43°S [2].

La dominación del componente siliciclásticos y los índices extremadamente altos de sedimentación de >800 m/miles de años. sugieren una contribución fluvial significativa por los ríos próximos (Bío-Bío e Itata). Aunque los turbiditas se acanalán lejos del sitio 1235 en cañones grandes, la presencia de capas muy finas ricas de lécamo podría ser asociado con las turbiditas distal o a los depósitos dilatados por desbordamiento.

La única capa de ceniza volcánica, compuesta primariamente de cristal volcánico y rastros de labradorita plagioclasa, es intermedia en composición y se deriva probablemente del volcanismo que origina en la cordillera de los Andes.

El sitio 1235 actualmente es una zona costera altamente productiva de Chile. Los porcentajes relativamente bajos de componentes biogénicos junto con valores bajos de TOC (Total Organic Carbon) indican que la señal de aguas superficiales altamente productivas es diluida fuertemente por los componentes terrígenos. La evidencia para la

alta productividad del agua superficial incluye la presencia común de una población activa del macro fauna.

Las grietas y vacíos producidos por la penetración del gas también son consistentes con la interpretación que existen componentes biogénicos abundantes, incluyendo el carbón orgánico, están alcanzando el sedimento, aunque estos no estén bien preservado y/o se diluidos.

La disminución de componentes biogénicos puede reflejar la dilución creciente por el sedimento terrígeno o una disminución de la preservación o de la deposición de componentes biogénicos. No encontramos ninguna tendencia sistemática en los valores del lúgamo (cieno+arcilla) o en presencia de capas de cieno. Sin embargo, la presencia creciente de los opacos (pirita) y del carbonato autigénico en intervalos discretos es constante con la diagénesis y la disminución de la preservación biogénica del carbonato. Estos intervalos representan probablemente épocas de productividad realzada, con el carbón orgánico y los flujos de carbonato conduciendo a la disolución biogénica intensa del carbonato, reducción del sulfato, y precipitación del carbonato autigénico. La reducción del sulfato se requiere para generar el sulfuro reducido y aumentar la alcalinidad suficientes para conducir la formación de pirita y carbonato autigénico, respectivamente.

El carbón orgánico es la fuente de energía primaria para conducir estas reacciones dentro del sedimento. La variabilidad en las características inferiores del oxígeno del agua podía también conducir el sistema sedimentario hacia la reducción creciente del sulfato, produciendo estos procesos diagenéticos sin una intensificación de la productividad.

La presencia de la hematita y del goetita exige la preservación de las zonas oxic anteriores que ponen sobre los sedimentos verdes fuertemente reducidos que contienen el carbonato y la pirita autigénico.

La mineralogía y el color son constantes con zonas de gradientes redox fuertes que son típicos por períodos de cambio drástico en velocidades de sedimentación. Podemos estimar

que la fracción del hidrato de gas en el depósito es proporcional a la cantidad de material obtenida de la base con el gas metano del contenedor al vacío. La fracción del hidrato de gas en el sedimento será el 30%.

4.4.2. Estimación de la composición del hidratos de gas

Composición de hidratos de gas

Las concentraciones de los gases del espacio libre y del contenedor a vacío fueron supervisadas rutinariamente en sedimentos del agujero 1235A según consideraciones de la prevención de seguridad y de contaminación del crucero. Las altas presiones de gas en los testigos requirieron la perforación con trazadores de líneas para prevenir la expansión excesiva del testigo. Las concentraciones del metano aumentaron rápidamente 55,648 ppmv a 19,6 mcd (meters compose depth), y las muestras del contenedor al vacío tenían altas concentraciones de metano (>95% por volumen) en todas las profundidades muestreadas (43,2 a 208,6 mcd). Las concentraciones bajas del etano (C2) fueron detectadas en las muestras de espacio libre y del contenedor al vacío. Los valores del etano aumentan gradualmente con la profundidad alcanzando 105ppmv a 208,6 mcd.

No se observó cantidades significativas de hidrocarburos de peso molecular más altos. Las altas concentraciones de metano, concentraciones bajas del etano, indican que el metano se origina en formación in situ (metanogénesis) de la materia orgánica sedimentaria. Un origen biogénico para el metano es apoyado por la desaparición del sulfato disuelto a 19.6 mcd, coincidente con el aumento en metano. [3]

Por lo tanto la composición final del gas que viene del hidrato del gas está contiene: el 95% de metano, de etano del 2%, agua 2%, 1% de H₂S e impurezas (CO₂, N₂ y mercaptanos). Por esta razón se debe realizar una deshidratación y limpieza del gas para su transporte y utilización.

Agua intersticial

Muestras de agua intersticiales del agujero 1235A. Los gradientes químicos en este sitio reflejan la presencia probable de hidratos de gas, la influencia del diagénesis de la materia orgánica por reacciones microbianas mediadas por la oxidación, un grado limitado de disolución del ópalo biogénico y los efectos de las reacciones autigénico de la mineralización sobre la composición del fluido.

La clorinidad disminuye por más del 12%, a partir de 553 mM a 1.5 mcd a 483 mM a 210 mcd. El gradiente del clorinidad con profundidad no es tan escarpado son a partir del ± 75 a 100 mcd. La salinidad, medida por refracción como sólidos disueltos totales, se extiende a partir del 35 a 28, disminuyendo en un 20% con el aumento de la profundidad.

Las concentraciones de sodio medido por espectrofotometría de plasma-atómico inducido (ICP) típicamente esta dentro del <1% de los estimados por balance de carga. Las concentraciones de sodio disminuyen en ~20% con profundidad, desde valores altos como 483 mM a 41,7 mcd hasta 381 mM a 210.0 mcd.

La descomposición de los hidratos de gas en sedimentos del sitio 1235 se podría explicar al observar el gradiente de cloruro en agua intersticial como resultado de la dilución, con la descomposición in situ en profundidad en la columna de sedimento o durante la recuperación del sedimento. Otras explicaciones posibles para el gradiente del cloruro incluyen reacciones mineral de la deshidratación en profundidad, las reacciones de la filtración del ion de la membrana de la arcilla en profundidad, y advección de un en profundidad fluido más fresco [4]

El diagénesis de la materia orgánica, conducido por reacciones microbianas de oxidación, domina muchos de los perfiles intersticiales del agua. El contenido orgánico relativamente bajo de carbón es contrapesado al parecer por altas velocidades totales de sedimentación y resulta en pronunciadas variaciones de profundidad en la química intersticial del agua,

según lo observado típicamente en configuraciones de margen continentales más ricos en carbón orgánicos.

La descomposición de la materia orgánica genera aumentos en fósforo y amonio en agua intersticial. Las concentraciones del fósforo son el $>200 \mu\text{M}$ a partir de 19.6 a 41.7 mcd entonces declina agudamente al $62 \mu\text{M}$ a 108.2, mcd y a $4 \mu\text{M}$ a 210.0 mcd.

Concentraciones sedimentarias de carbón orgánico, inorgánico, nitrógeno y sulfuros

El carbón inorgánico (IC), el carbón total (TC), el nitrógeno total (TN), y las concentraciones totales del sulfuro (TS), fueron determinados en muestras de sedimento de los pozos 1235A y 1235B. Los cocientes de carbón/nitrógeno de la materia orgánica y la pirólisis de Roca-Eval fueron empleados para caracterizar la materia orgánica. Las concentraciones del carbonato de calcio son bajas, extendiéndose entre 0,3 y 15,5 % peso (promedio = 2,4 % peso).

Las concentraciones del carbón orgánico total (TOC) se extienden entre 0,4 y 1,5 % peso (promedio = 0,6 % peso). La muestra más baja a 0,7 mcd tiene la concentración más alta medida en el sitio. Debajo de esta muestra superficial, sigue habiendo el contenido del TOC y variaciones pequeñas a través del expediente sedimentario. Dos intervalos tienen concentraciones levemente más altas de TOC, entre el 27,4 - 65,1 mcd y entre el 78,9 - 84,3 mcd.

Los datos obtenidos para el nitrógeno total (TN) contienen tendencias muy similares. Deducimos que las variaciones de TOC son conducidas por la interacción entre la dilución siliciclásticas y exportamos productividad de las aguas sobrepuestas. Pues estaba para el carbonato de calcio, el efecto de la dilución sobre el TOC es más pronunciado en el sitio más bajo 1235 que en el sitio más profundo 1234. Una fuente tan grande de siliciclásticos no es típica para las regiones sobre los pozos.

Las concentraciones de sulfuros totales (TS) son altas a través de la obtención de datos, variando entre 0,3 y 2,1 % peso, con una tendencia a largo plazo para un contenido más alto hacia el fondo de los datos sedimentario adquiridos. Los cocientes de TOC/TN se extienden típicamente entre 5 y 10, que indican un origen predominante de material orgánico marino. Un cociente más bajo del TOC/TN se asocia a concentraciones más bajas del TOC que indican una fuente creciente de preservación terrígena de l a materia orgánica y/o del diferencial durante diagénesis.

El plancton marino fresco tiene el contenido relativamente alto del lípido y así altos cocientes de H/C. Por lo tanto, la materia orgánica bien-preserveda del origen algas marina rinde altos valores del índice de hidrógeno (HI) cuando está sujeta a la pirolisis. El suyo medido en estas muestras es bajo, extendiéndose a partir del 220 a 289. Esto indica una degradación significativa de la materia orgánica.

4.4.3. Estimación de la porosidad del sedimento con hidratos de gas.

La densidad a granel (con GRA), la humedad y la densidad (MAD) fueron medidas con una compensación variable de $\sim 0,1$ a $0,3 \text{ g/cm}^3$. Los datos de GRA* son ruidosos, probablemente porque esta relacionado el gas con los vacíos y grietas. Los aumentos leves de las mediciones en el pozo de las densidades a granel GRA y MAD y la disminución de la porosidad se atribuyen generalmente a la compactación y a la deshidratación. (* Gamma Ray Attenuation)

La densidad a granel y la porosidad pueden ser afectadas por la diagénesis local bajo ~ 180 mcd a través de las modificaciones de textura y la cementación. Los ~ 50 m más altos de sedimentos exhiben la densidad a granel baja y alta porosidad que se podrían relacionar con un contenido creciente de la sílica biogénica, que tiende para mantener espacios de poro abiertos con una estructura más rígida.

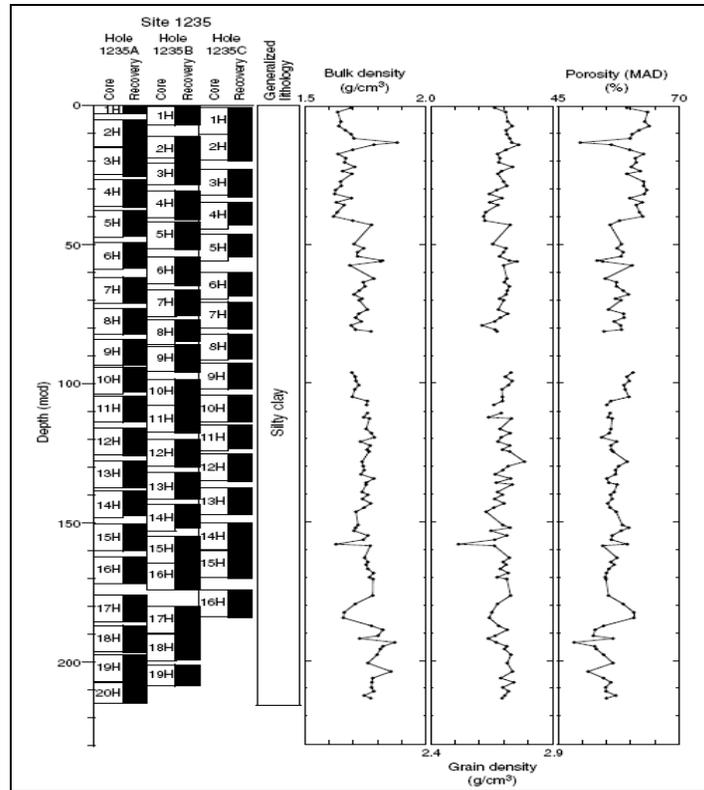


Figura 4.5: Diagrama de datos de la densidad a granel, densidad de grano y porosidad de los pozos: 1235A, 1235B y 1235C.

Estimando la densidad a granel de la figura 4.5, obtenemos $1,71 \text{ g/cm}^3$ y la porosidad promedio de pozo fue alrededor del 58,5%. Estos parámetros son necesarios para estimar el flujo de gas en la sección siguiente. La porosidad es un factor principal para revisar las posibilidades de flujo total intersticial en el sedimento. En este caso la porosidad no causa problema para la difusión de masa.

4.5. PROCESO GENERAL DE EXTRACCION

4.5.1. Estimación del gas producido por la inyección de inhibidor.

Basado en el capítulo 2, estimaremos el flujo de gas y flujo de la inyección de metanol. La fracción de hidrato, el área de contacto del pozo, la velocidad de inyección, la concentración de metanol y temperatura del inhibidor son los factores principales para estimar el flujo del gas.

Factor del pozo

Suponiendo que la masa total de hidrato de gas es bastante para producir el gas natural. Las reservas en esta zona necesitan ser 182500 sMMm³. Si extraemos el 10% de estas supuestas reservas, es aproximadamente 18250 sMMm³ de gas natural y respecto a la duración del proyecto de extracción de este recurso supongamos 10 años de desarrollo.

El área de contacto será estimada con una gran presencia de hidrato y grandes diámetros de pozo. Más adelante con un diseño del método inyección, el área de contacto final puede aumentar en 50% al área de contacto de solo la pared del pozo. El diseño básico del pozo es similar un área cilíndrica. La dimensión será 12 pulgadas de diámetros y de 590,6 pies de largo. El área de contacto inicial será 1723553 cm². El aumento del 50% debido al diseño finalmente será 2585329 cm².

La temperatura estimada en los pozos se basa en los datos obtenidos por la ODP. El gradiente termal era calculado en 3.8°C/100m. Basado en la TSM (Temperatura superficial marina) datos entregados por el SHOA (Servicio Hidrográfico Oceanográfico de la Armada, Chile), el promedio de la temperatura es aproximadamente 15°C. Por lo tanto la temperatura en el pozo es -3°C.

Respecto a la fracción del hidrato de gas en el sedimento podemos suponer que es de 30%. El hidrato de gas se encuentra a un rango de profundidad estimado de 20mbsm el y

200mbsm. Éste es la profundidad inicial de extracción, a los 20 m se debera construir el pozo hasta los 200 metros. Lo anterior quiere decir que el pozo tiene 180 metros para encamisar e instalar el sistema de inyección.

Factor del inhibidor

La temperatura del inhibidor en el piso de la plataforma es a la temperatura ambiental, aproximadamente 20°C. Más adelante habrá una disminución de la temperatura del inhibidor en el recorrido por la canalización vertical. Se asume que la temperatura del inhibidor alcanza los 4°C antes de entrar en contacto en la superficie de contacto de un pozo. La concentración del metanol será de 50%. El índice de la inyección será 100 g/min y el tiempo depende del flujo de gas necesitado, por lo tanto la masa total inyectada depende del tiempo de la inyección.

Correlaciones a utilizar

El efecto del área interfacial del inhibidor con el hidrato es considerado debido a la definición de la velocidad de disociación del hidrato como:

$$Q_{ea} = \frac{Q_e}{\Phi_H \cdot A}$$

Está velocidad de producción de gas natural a partir de los hidratos de gas es en gmol por cm² de la interfaz de hidratos por cada segundo transcurrido, donde Φ_H , es la fracción de hidratos en volumen y A es el área interfacial del pozo o testigo.

La correlación de Sira para la velocidad de disociación del hidrato de gas por inyección de metanol que es dada por la ecuación 2.8. Con esta correlación obtenemos 0,6165 [grmol/cm²·hr], esto es equivalente a la condición estándar a 0,36 [sm³/cm²·dia]. El porcentaje de error absoluto medio de esta correlación es de 13.9%.

$$\frac{Q_g}{\Phi_H \cdot A} = 4,557 \times 10^{-7} \cdot (\Delta T)^{1,668} \quad (2.8)$$

Los datos experimentales de Lobos, Masutani, Kuraski, se pueden obtener la ecuación siguiente que su factor es área de contacto, la fracción del hidrato del gas, la temperatura del inhibidor y temperatura del pozo. La velocidad de disociación del hidrato del gas por área estimada en $0,28 \text{ [sm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{dia} \cdot \phi]$. La inyección será de $3,56 \text{ [cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}]$ de metanol. El error absoluto medio del porcentaje en esta correlación es del 10%.

4.5.2. Escalamiento del proceso de producción a un flujo específico de gas natural.

La estimación de consumo de metanol, será calculada para satisfacer el flujo de gas seleccionado por el estudio de mercado. Éste flujo se supuso en $5 \text{ MMm}^3/\text{dia}$. Por lo tanto para escalar el proceso, utilizaremos el promedio de las correlaciones de Sira y datos experimentales de Lobos, Masutani, Kuraski (2005-2006).

El número de pozos necesarios para satisfacer este flujo de gas depende de la fracción de hidrato de gas en el sedimento y del área de contacto hidrato inhibidor. La fuerza impulsora del metanol se calcula con la temperatura del inhibidor, la temperatura del pozo y las condiciones de equilibrio.

Si utilizamos la estimación de $0,32 \text{ [sm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{dia} \cdot \phi]$ de gas natural, con los siguientes parámetros: fracción del hidrato de gas = $0,3$ la, un área de contacto de $2.585.329 \text{ cm}^2$. Por pozo podemos obtener $248.192 \text{ [sm}^3/\text{día}]$. Esto significa que para alcanzar el flujo de $5 \text{ MMsm}^3/\text{día}$ se necesitan 21 pozos.

Supuesto que la estimación del flujo de la solución de metanol es $0,03 \text{ [cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{minuto}]$ por pozo. La solución del metanol consume aproximadamente $88 \text{ m}^3/\text{día}$ y puede ser recupera el 50% de los pozos que se reutilizarán. Por lo tanto el verdadero consumo de metanol es de $22 \text{ m}^3/\text{día}$ por pozo, debido a la concentración de metanol es alrededor del

50%. El total consumo está alrededor de 462 m³/día. El uso del agua para preparar la solución de metanol está alrededor de 462 m³/ día. El metanol que es agotado en el pozo puede ser recuperado y almacenado para recuperar el metanol por destilación, sin embargo se supondrá que el metanol consumido es enviado como ventas secundarias del proceso, sin ser significativas las cantidades de las ventas en el flujo de caja.

4.6. DESCRIPCION GENERAL PARA EXTRACCION DE HIDRATOS DE GAS

El proceso consistirá en cuatro etapas principales: desestabilización in situ del hidrato de gas, limpieza primaria, transporte a la costa, limpieza secundaria y distribución. El concepto general se puede revisar en la **Figura 4.6**, que muestra el concepto general de la extracción de gas del pozo 1235 específicamente. Debido a la distancia y profundidad elegimos la alternativa de gasoducto submarino.

La plataforma seleccionada para perforar es una semisubmersible con sistema submarino para el control de pozos. El gas extraído es secado y luego enviado a la costa vía la tubería submarina para el tratamiento final del gas.

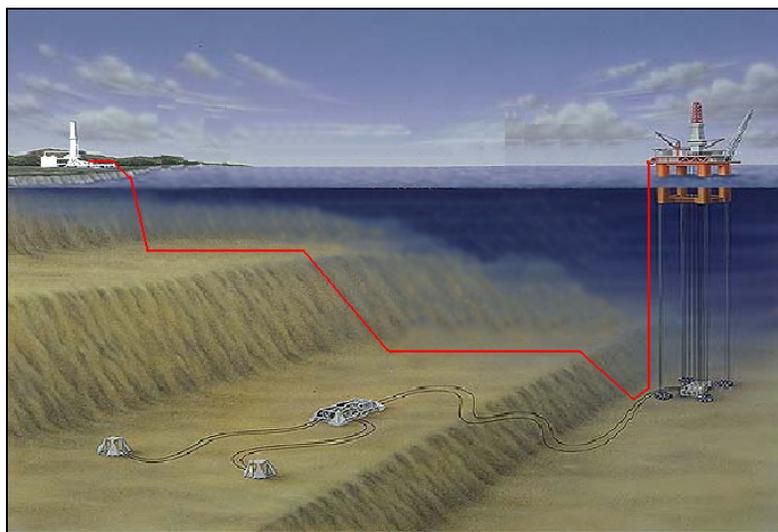


Figura 4.6: Cadena de proceso con gasoducto submarino.

La batimetría aclara la morfología del suelo marino, se revisa con esta la presencia de grandes fallas o dificultades estructurales de la ruta para el transporte a la costa. No obstante nosotros no consideraremos las corrientes submarinas y el oleaje, debido al carácter conceptual de este documento.

El concepto para extraer se basa en el sistema de FPSO. El sistema de FPSO consiste en el casco (hull) y las instalaciones sobre la plataforma, un sistema de mantención de estación y una torre desconectable de tubos de elevación vertical que permita la desconexión rápida de una gran cantidad de canalizaciones verticales, cuando sea requerido. Definimos un GH FPS como un sistema de producción flotante de hidrato de gas. Los campos para extracción de hidrato de gas en el suelo marino tendrán un sistema submarino, que tiene cabezas de pozo y controladores de la producción. Los componentes principales del sistema del GH FPS son:

El GH FPS necesita un estanque de almacenamiento de 2000m^3 para el metanol, limpieza primaria con capacidad de $5\text{MMm}^3/\text{día}$. Para inyectar el metanol, es necesario un sistema de inyección de metanol (IMS) junto con el estanque de almacenaje.

El GH FPS tiene un sistema de transporte submarino de tubería para conectar el flujo de gas con la tubería submarina. El sistema de manejo submarino de gas esta diseñado para permitir la desconexión rápida de las plataformas y para hacer pausas para nuevas conexiones.

Torre: Permite la transferencia de fluidos entre el sistema de canalización vertical y la limpieza primaria. La torre se diseña para permitir la desconexión rápida del sistema de la canalización vertical, proporcionando la capacidad de navegar a zona de protección en caso de mal tiempo. Esto también proporciona los medios de desconectar del sistema de la canalización vertical en caso de un apagón o de mantenimiento programado en un astillero.

Sistema de la canalización vertical: El sistema de la canalización vertical proporciona la transferencia del producto desde las cabezas de pozo a la plataforma (GH FPS). Esta diseñado específicamente para el uso junto con el concepto de sistema de torre desconectable desarrollado.

El transporte del gas natural seco a las refinerías terrestres será con tuberías submarinas actualmente convencionales. La capacidad de aproximadamente 5,4 MMsm³/día se considera en este estudio.

En tierra se realizará la limpieza secundaria y endulzamiento del gas natural. Esta planta tiene una capacidad de 5 MMsm³/día y puede ser ampliada hasta 7-8 MMsm³/día.

4.6.1. Especificación del tipo de plataforma

Las plataformas semisubmersibles son el tipo más común de plataformas de perforación mar adentro. Elegimos este tipo de plataforma debido a la profundidad de agua, área superficial disponible para instalaciones y a la capacidad de desplazamiento. Necesitamos que nuestros equipos de perforación superen una profundidad de 500 m de agua. Podemos mover la plataforma para perforar más pozos alrededor del mismo sector. Esto es necesario porque utilizaremos una red de sistemas submarinos para aumentar el área abarcada por los pozos. La plataforma se ha diseñado o ideado como un FPS (sistemas de producción flotantes). Con este sistema, una vez que se haya terminado la perforación, las cabezas de pozo que están en el suelo marino, estarán predisuestas a ser conectadas o desconectadas directamente a la plataforma o un sistema de acopio manejado por el sistema submarino de control de gas. El gas extraído se transporta vía canalizaciones verticales desde estos manantiales o sistemas de acopio a las instalaciones de producción en la misma plataforma semisubmersible. Estos sistemas de producción pueden funcionar en profundidades de agua de hasta 1828 metros.

En la plataforma se debe tener equipos necesarios para perforar e instalar completamente los pozos, desestabilizar los hidratos de gas, y tratar el gas de pozo para producir un gas

natural apto para el transporte. La disposición de la plataforma será conceptualmente compuesta de: Área del sistema de inyección, área primaria de la depuración de gases, utilitarios, área de perforación, panel de control central, puente de mando, patio de maniobras, grúas, helipuerto, torre de perforación, dormitorios y aparejo.

La selección del tipo de plataforma semisubmersibles será similar a las plataformas construida por “Diamond Offshore Drilling Inc.”. El diseño se basa en la clase “Odyssey”. La construcción puede ser realizada por Scott Lithgow, en Greenoch, Escocia. Esta clase de plataforma tiene un funcionamiento de la profundidad del agua de 6.000 pies y tiene un radio de acción de perforación de 25000 pies bsf (Before Sea Floor). La dimensión del casco es 410 pies por 250 pies. La carga variable es 4200 toneladas, tiene 1 helipuerto con la dimensión de 91 pies por 60 pies. La masa total de la plataforma es alrededor de 45000 toneladas.

El sistema de la amarradura es de ocho anclas de 45000 lb con 5000 pies de cadena de 3 ¼ pulgada. La plataforma tiene tres grúas NATI 435 con 120 pies de auge. La torre de perforación será un Branham 185 pies con 1.800.000 libras de capacidad.

Debido al uso del concepto de GH FPS, es necesario que la plataforma tenga un sistema de torre y de tubos de elevación desconectables, para poder mover la embarcación perforadora a otras áreas, para así poder abarcar más superficie de producción.

El sistema de torrecilla y de canalización vertical desconectable es un componente muy importante del concepto de GH FPS. La torrecilla permite que la embarcación ante cualquier clima en un punto, reduzca al mínimo las cargas y los movimientos ambientales de la embarcación en función de la intensidad y de la duración. Se puede tener una visión de la torre o torrecilla en la figura 4.9.

Esto permite la optimización de los sistemas propulsores, consumo de energía, y los movimientos de la embarcación. La torrecilla también permite la transferencia de fluido desde plataforma área de producción al sistema de limpieza final en tierra. Otro elemento

importante del sistema de la torrecilla-canalización vertical es la capacidad de desconectar rápidamente el recipiente del sistema de canalización vertical cuando este sea requerido.

El sistema de la torrecilla es diseñado para desconectar el sistema de la canalización vertical de una manera controlada con todas las canalizaciones verticales despresurizadas y limpias con agua como máximo en cuatro horas y con una desconexión de emergencia en menos de quince minutos.

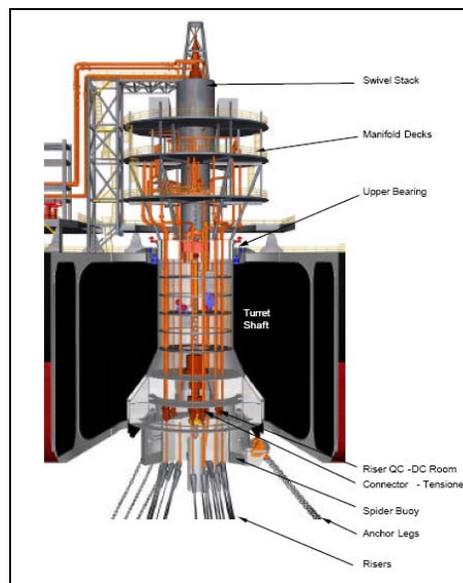


Figura 4.7: Sistema esquemático de una torre Terra Nova (Ref: Howell et al. [2000]).

Una disposición del espacio en la plataforma es aproximadamente a lo mostrado en la figura 4.8, el módulo que compone la estructura total se basa en una disposición general de las plataformas. La disposición de nuestra plataforma tiene 6 módulo, uno más por un modulo de almacenaje de metanol y para los tubos de perforación para los pozos.

Las torres de perforación y los mástiles portátiles proporcionan la separación y el soporte estructural necesarias para levantar y bajar el tubo de perforación, cubierta, cadena de barra, etc., durante las operaciones de perforación y de mantenimiento. Las torres de perforación estándares se fijan juntas al sitio del pozo, y se consideran no- portátiles. Las torres de

perforación portátiles, las cuales no requieren un desmontaje completo para el transporte, se llaman termed mástiles.

La torre de perforación o el mástil se debe diseñar para llevar con seguridad todas las cargas que sean probables a ser utilizadas durante la vida útil de la estructura. La carga muerta vertical más grande que será impuesta probablemente ante la estructura es la secuencia más pesada de la cadena de encamisado en la construcción del pozo.

Sin embargo, la carga vertical más grande impuesta ante la estructura resultará en el empuje de equipo, cadena del taladro o el encajonamiento de la cadena de encamisado en la perforación. El método más aceptado es diseñar una torre de perforación o mástil que pueda llevar una carga muerta del pozo más allá de la carga del encamisado máximo esperado. Esto puede ser logrado utilizando un factor de seguridad. En este documento no se considerará el diseño de la torre de perforación.

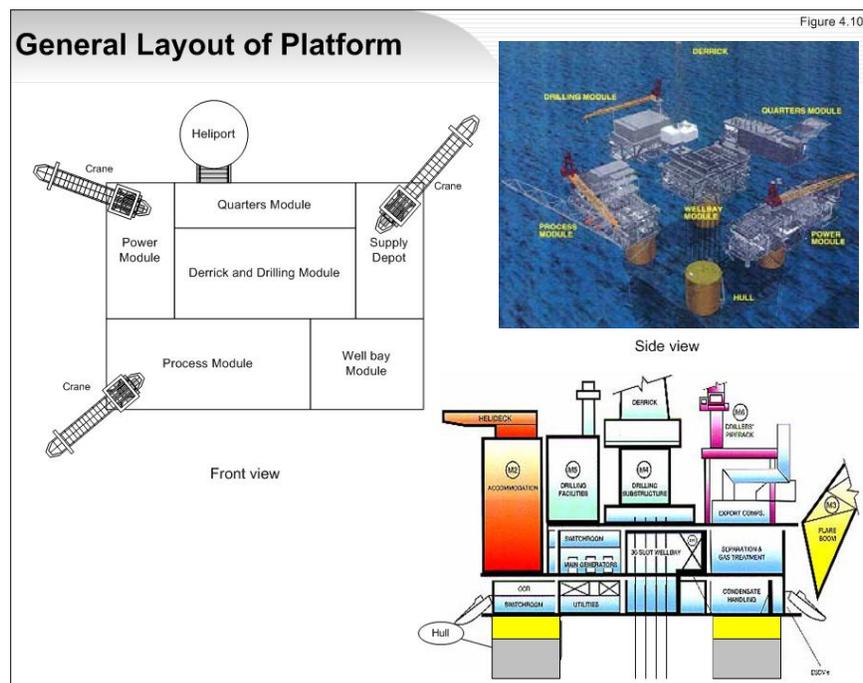


Figura 4.8: Layout General conceptual de la plataforma semisubmersible.

El módulo de energía necesita ser levemente sobredimensionado del potencial requerido total. El módulo es compuesto por unos tres generadores en paralelo y tiene un cuarto de controles. Las utilidades serán energía hidráulica, aire comprimido, sistema de agua y sistema de vapor. Además, las plataformas necesitan la energía de llenar y de vaciar el casco grande en procedido de la posición del cambio. Este módulo da la energía a las operaciones de perforación. En la figura 4.9 se muestra una disposición general del módulo de la energía en las plataformas.

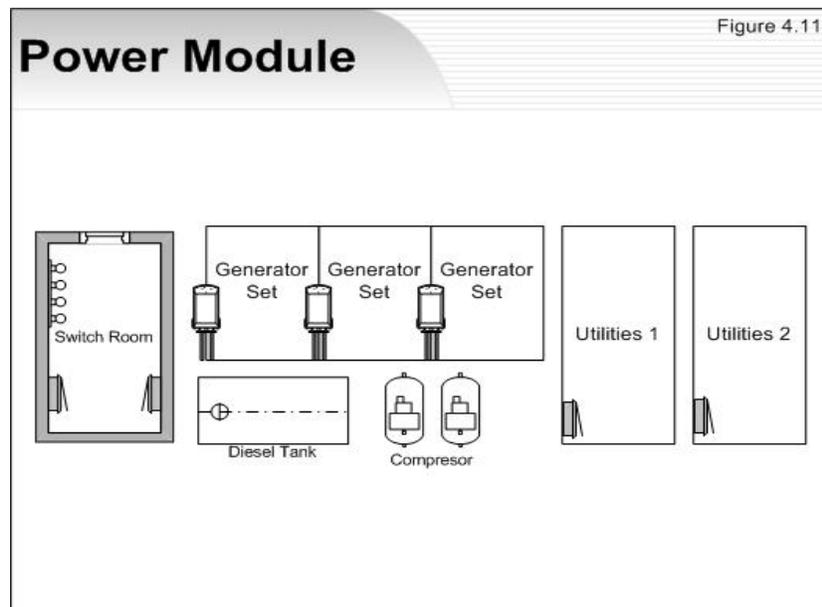


Figura 4.9: Layout general del modulo de energía de la plataforma.

4.6.2. Método de perforación adaptado.

En este caso el sedimento es de dureza media, el taladro rotatorio cumple con las necesidades mínimas para perforar. La mejor manera de perforar actualmente es el método de perforación rotatorio.

La perforación horizontal será utilizada para aumentar el área de contacto de inhibidor con los sedimentos con hidratos de gas. Los equipos del sistema de circulación están diseñados para hacer circular diferentes mezclas de agua con etilen glicol para lubricar la broca. Utilizaremos un sistema jet de perforación asistido para aumentar la velocidad. Las velocidades de perforación también dependerán del tipo de sedimento.

El sistema de prevención de explosiones (BOP) se podría considerar dos Shaffer esféricos que soportan 10000 psi; y el otro Shaffer SL 18 de 15000 psi con control secundario.

La diferencia con la extracción de gas natural convencional será que cada 10 metros tendrán una perforación horizontal, para ampliar el área de contacto. Además, se deberán realizar fracturas hidráulicas para ayudar a canalizar los flujos de gas en los sedimentos.

En el módulo de perforación, las piezas principales se muestran en la figura 4.10. El laboratorio de fangos es para preparar el fluido de perforación adecuado y realizar el análisis al sedimento o a los testigos. Los otros módulos secundarios son estanque, estanques de almacenaje de arena, agua y solución.

La casa del perro es un cuarto acero-echado a un lado adyacente al piso de la plataforma, generalmente teniendo una puerta de acceso cerca de los controles de la taladradora. Este abrigo de uso general es una vertiente para la combinación de herramienta, oficina, centro de comunicaciones, cuarto del café, comedor y un lugar de reunión general para el personal de perforación. Está al mismo nivel que el piso de la plataforma, generalmente al nivel de la subestructura principal que apoya el aparejo.

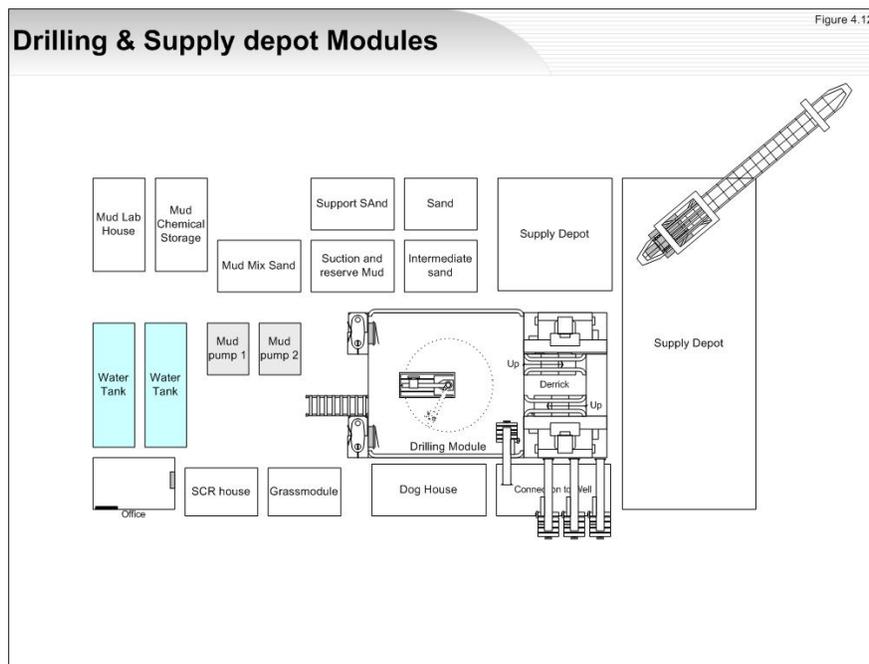


Figura 4.10: layout general del modulo de perforación y abastecimiento.

Este módulo está conectando con el módulo del pozo y tienen un múltiple conector (manifold) unido al módulo del proceso. Hay una grúa para ayudar en la operación con los tubos de perforación.

La operación de perforación debe tener: elevador del sistema, equipo rotatorio, sistema de bombas de fango, fangos de perforación y los líquidos de terminación, cadenas de perforación: Composición y diseño, taladros y herramientas de las perforaciones, hidráulica del fango de perforación, aire y gas de perforación, motores de pozo. No consideraremos todo el diseño de este sistema y equipo debido a que este documento es solamente ingeniería conceptual.

4.6.3. Diseño de los pozo de producción.

El numero de pozos esta dado por la producción que se obtiene del wildcat definitivo o pozo de exploración que resulto productivo. Luego según los cálculos hechos la cantidad de pozos necesarios para producir 5 MMsm³/día, se estiman en 22 pozos de producción incluidos 2 wildcat. El campo de extracción tendrá una configuración como la mostrada en la Figura 4.11. Dicha formación esta pensada para lograr una máxima extensión de superficie y una mejor utilización del inhibidor inyectado. El concepto general de la configuración de los pozos en el campo de extracción se puede visualizar en forma parcial en la figura 4.12.

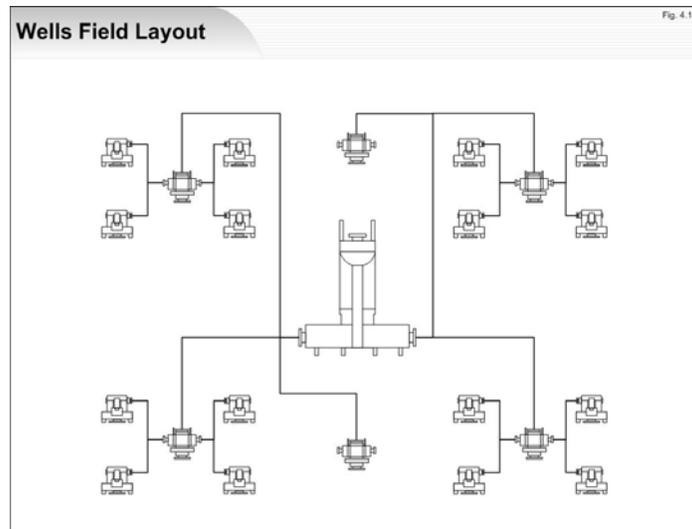


Figura 4.11: Configuración de la instalaciones de los pozos.

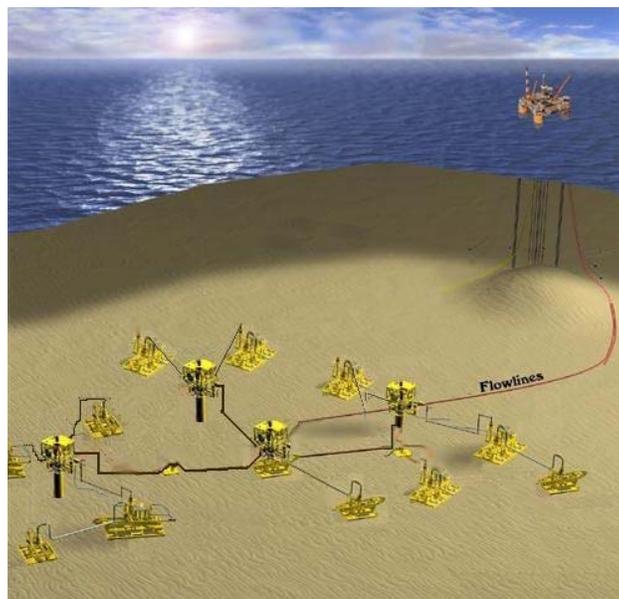


Figura 4.12: Concepto general de los campos gasíferos desde hidratos.

Sistema submarino

El sistema submarino contendrá la cabeza del pozo con el componente principal como el BOP prevención de explosiones, el árbol de navidad, conectadores para los ROV, múltiples conectores o manifolds y sistema de control. La figura 4.13 muestra el concepto

de la configuración del sistema submarino que debería tener la extracción de gas natural desde hidratos de gas.

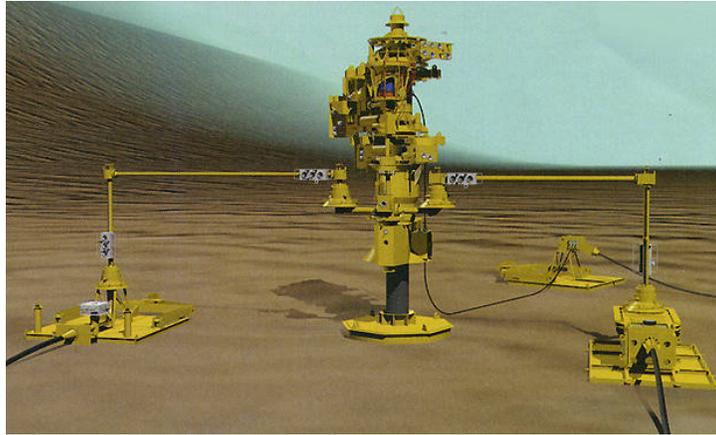


Figura 4.13: Configuración conceptual general del sistema submarino de control y operaciones.

Los árboles de navidad de los sistemas submarinos de aguas profundas pueden ser verticales o horizontal dependiendo de la pendiente del área de producción donde serán instalados. El encamisado y la terminación del pozo son muy semejantes a los pozos de gas natural convencional.



Figura 4.14: Árbol de navidad horizontal a gran profundidad de agua.

Encamisado del pozo

La instalación del encamisado es una parte importante del proceso de perforación y de terminación. La cubierta del pozo consiste en una serie de tubos del metal instalados en el agujero recientemente perforado. Los tipos de cubierta usados dependen de las características sub-superficiales del pozo, incluyendo diámetro del pozo, presiones y temperaturas experimentadas a través del pozo.

Programa de diseño del encamisado

El diseño del programa de cubierta o encamisado es logrado por dos pasos. En el primer paso, los tamaños de cubierta y tamaños de las brocas correspondientes deben ser determinados. En el segundo paso, la profundidad que fija las secuencias individuales de la cubierta debe ser evaluada. Antes de comenzar el diseño del programa de cubierta, el diseñador debe saber la información básica siguiente:

- El propósito del pozo (exploratorio o de desarrollo);
- Secciones geológicas y tipo de formación que debería esperarse
- Problemas de pozo, poros y presiones de las fracturas de las formaciones numero y profundidad de agua, hidrato de gas, horizonte de gas, disponibilidad de brocas para roca y tamaño de las camisas a instalar.
- Capacidad de carga máxima de la torre o mástil, si este ya ha sido seleccionado.

Antes de comenzar el diseño, debe ser asumido que el tamaño de la cubierta de producción y la profundidad del pozo han sido establecidos por el ingeniero del petróleo en cooperación con un geólogo, para poder seleccionar el tamaño del agujero para la cubierta.

Considerando el diámetro de agujero, una separación suficiente más allá del diámetro exterior del acoplador se debe proporcionar para permitir un buen trabajo para la torta de fango y también para la cementación. La experiencia del campo muestra que la separación de la cubierta debe extenderse cerca de 1,0 pulgada a 3,5 pulgada. Grandes tamaños de cubiertas requiere mayores valores en la separación de las cubiertas.

Una vez que el tamaño de agujero para la cadena de producción se haya seleccionado, la camisa más pequeña a través de la cual un pedacito dado pasará se determina después. El diámetro de la broca debe ser poco menos (0.05 pulg.) que el diámetro del mandril de la cubierta. Después de elegir la cubierta con el diámetro de mandril apropiado, el diámetro exterior del acoplador de esta cubierta puede ser encontrado. Después, el tamaño apropiado de la broca debe ser determinado y el procedimiento debe ser repetido.

El encamisado debe instalar 4 a 5 camisas de diferentes diámetros y profundidades dejando un espacio calculado y bien diseñado para hacer un buen trabajo de cementación. Las figuras 4.15 y figuras 4.16 muestran el concepto del encamisado de un pozo. La figura 4.16 es un ejemplo con las dimensiones de un pozo común.

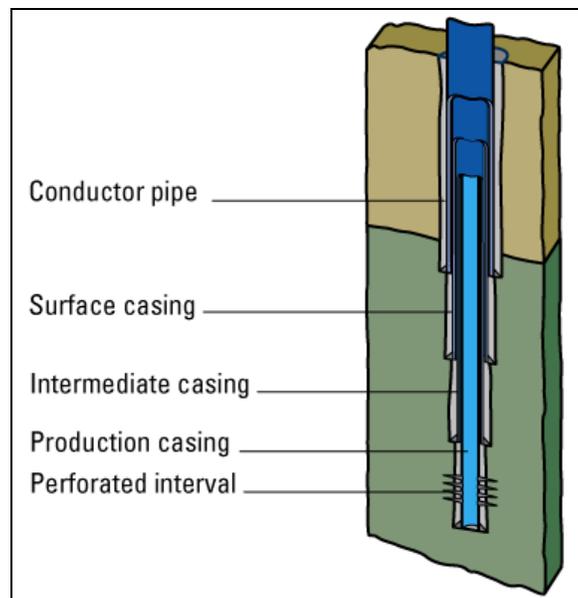


Figura 4.15: Diagrama conceptual de un encamisado de pozo.

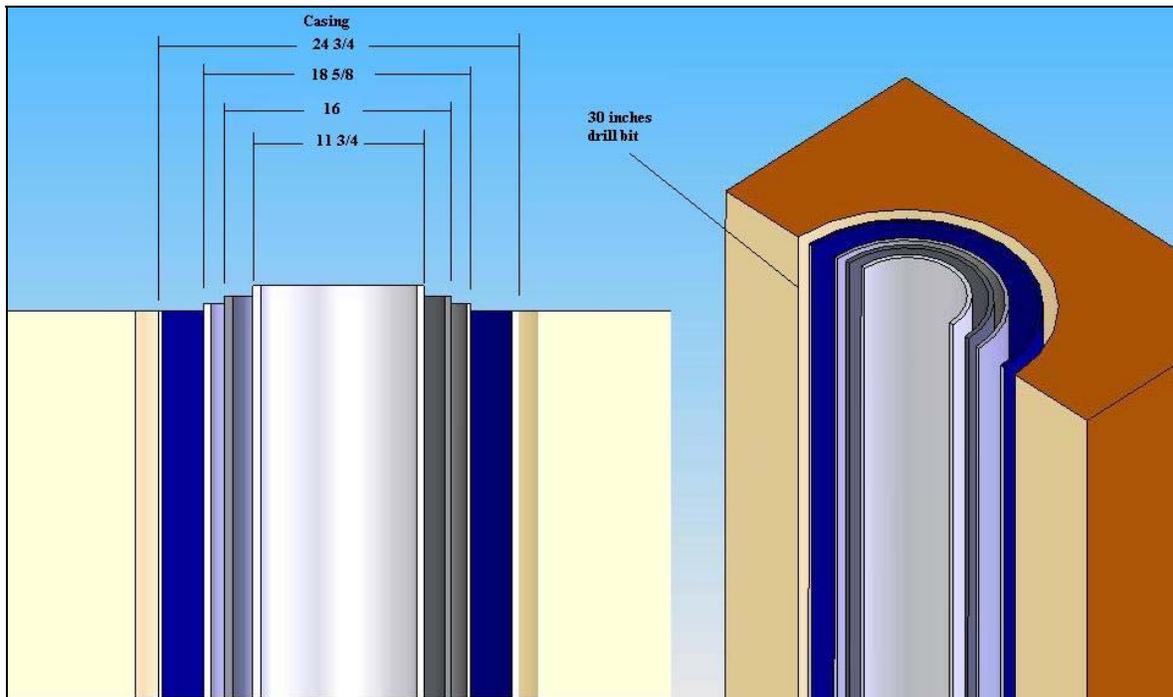


Figura 4.16: Diseño de un encamisado con diseño de 11 3/4 pulgadas para una cubierta de producción.

Cementación del pozo

Cementando las camisas y la cementación del trazador lineal (llamado cementación primaria) son probablemente las operaciones más importantes del desarrollo de un pozo. El grupo que perfora es generalmente responsable de cementar la cubierta y el trazador de lineal. La calidad de estas operaciones de cementación afectará al éxito de los esfuerzos de la perforación, terminación, producción y del trabajo posterior en el pozo. Además de la cementación primaria de la cubierta y del trazador de líneas, hay otras operaciones de cementación del pozo importante. Éstos son apretón que cementa y cementación del enchufe. Tales operaciones se llaman a menudo cementación secundaria o remediadora.

La cementación primaria refiere a la necesidad de fijar la cubierta o el trazador de líneas de acero a las formaciones circundantes adyacente a la cubierta o al trazador de líneas. Los propósitos de la cementación primaria son los siguientes:

1. Apoyar las cargas verticales y radiales aplicadas a la cubierta;
2. Aislar las formaciones porosas de zonas de formaciones de producción;
3. Excluir los líquidos sub-superficies indeseados del intervalo de producción;
4. Proteger la cubierta contra la corrosión;
5. Resistir la deterioración química del cemento;
6. Confinar las presiones anormales de la formación.

La cadena de cubierta de conductora se cementa para evitar que el líquido de perforación pueda escaparse y circular fuera de la cubierta. La secuencia de la cubierta superficial se debe cementar para proteger formaciones de aguas dulces cerca de la superficie y para proporcionar una conexión estructural entre la cubierta y las formaciones de roca competentes sub-superficiales. Esta conexión estructural sub-superficiales permitirá la prevención del escape este puesto a la tapa de esta cubierta para evitar que los líquidos de alta presión sean expulsados a la superficie.

Además, esta conexión estructural dará el soporte para cadenas más profundas de encamisados. Las cadenas de encamisado intermedio se cementan para aislar formaciones anormales de presión y para cubrir cualquier formación incompetente, que podrían excavar o mudar, y formaciones de circulación perdidas.

La cadena de cubierta de producción se cementa para evitar que los fluidos producidos emigren a formaciones que no son productivas y para excluir otros fluidos del intervalo de producción.

Las operaciones de cementación se realizan con el equipo superficial diseñado especialmente para realizar las operaciones de cementación primaria y secundaria en pozos de petróleo o gas. El elemento dominante en cualquier operación de cementación de pozo es el mezclador circulatorio. El mezclador circulatorio ha substituido a la tolva mezcladora. El mezclador circulatorio proporciona un peso específico de la mezcla constante del cemento que se podría nunca alcanzar por el equipo más viejo. Un control muy cuidadoso

del peso de la mezcla es crítico a una operación de cementación acertada. El mezclador que recircula está conectado con una bomba del cemento que alternadamente bombee el cemento en las tarifas bajas de la circulación (y las altas presiones en caso de necesidad) a la cabeza de cementación en la tapa de la secuencia de la cubierta.

La cantidad apropiada de agua se debe mezclar con el cemento seco para asegurar solamente la suficiente agua para la hidratación del cemento. Exceso de agua sobre la cantidad requerida para la hidratación reducirá la fuerza final del cemento en el sistema y dejara vacíos en la columna del cemento, la cual se llenara de fluidos.

Se debe poner mucha atención a la viscosidad que alcanza a tomar el cemento a la hora del transporte hacia el pozo. El cemento es generalmente mezclado seco con los añadidos que se agregan generalmente para un uso de cementación particular. Dependiendo del uso del cemento, hay una variedad de aditivos que se puedan utilizar para diseñar las características de la mezcla del cemento. Éstos son aceleradores, retardadores, dispersores, suplementos, agentes que cargan, gelificadores, formadores y aditivos de disminución de la caída de presión por características del fluido. Con estos añadidos la mezcla del cemento y el cemento del sistema se puede diseñar en última instancia para la operación de cementación particular. Es necesario que el ingeniero a cargo del pozo realice el diseño de ingeniería necesario de las mezclas que se utilizarán en el pozo. Además, el ingeniero debe asegurarse de que el trabajo esté realizado de acuerdo a las especificaciones del diseño. Esta actividad crítica no se debe dejar a los técnicos de la compañía de servicio.

La terminación del pozo es similar a la operación de los pozos de gas pero la diferencia es el aumento del área del contacto con las perforaciones horizontales y fracturar hidráulico. El diseño del pozo será desarrollado junto con el sistema de inyección.

4.6.4. Diseño conceptual del sistema de inyección de metanol

La velocidad de flujo de metanol será de 100g/min. Los inyectoros serán a alta presión y utilizaremos fractura hidráulica para abrir el camino a través de la pared de los túneles del pozo para que exista mayor contacto con el hidrato. La idea conceptual del sistema de inyección puede ser revisada en la figura 4.17. El sistema de inyección consiste en dos bombas de alta presión y de un acoplamiento de inyección con la tubería. El flujo total será 918 m³/día por lo tanto las bombas deben estar diseñadas para este tipo de requerimiento de flujo.

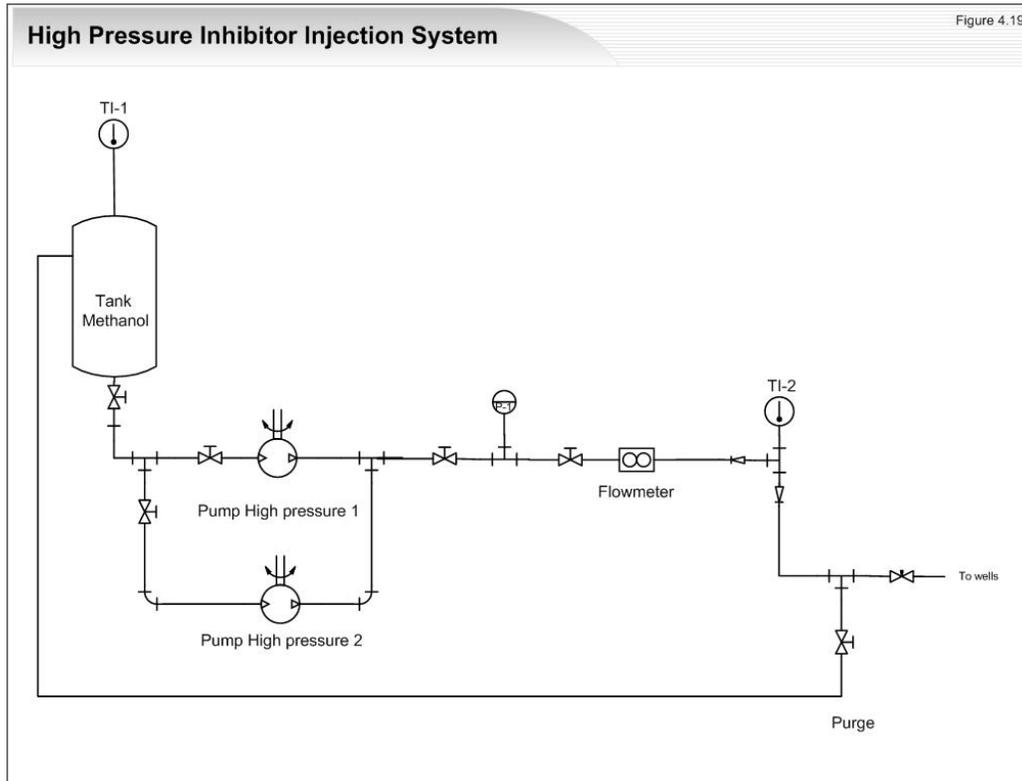


Figura 4.17: Diagrama de flujo preliminar del sistema de inyección de metanol a alta presión.

Una bomba para estos requerimientos con ciertas características del diseño con una válvula de entrada mecánicamente actuada que proporciona un flujo fluido delantero continuo y una fuerte succión, tiene un precio de alrededor de 2911 US\$.

El tanque es necesario para proveer de metanol a la operación de desestabilización. Basado en el consumo total del metanol para 21 pozos es 918 m³/día es necesario calcular en una semana la cantidad total para proveer por una semana la plataforma de este inhibidor, no obstante la concentración disminuye en 50% el volumen del estanque de metanol. Si se recupera el 50% del metanol inyectado y tenemos una concentración del 50% necesitamos consumir 459 m³/día.

El diseño del tanque del metanol basado en una semana de consumo, se divide en dos recipientes en condiciones atmosféricas pero estanques cerrados. El primer metanol del tanque tiene un volumen de 4000 m³ y el segundo tanque auxiliar de metanol debe tener una capacidad de 500 m³. Las dimensiones se muestran en la figura 4.18 para el estanque de metanol N°1. El estanque auxiliar de metanol tiene los 28.5ft de diámetro y de 84.675 pies de altura con 0.25 pulgadas de grueso. Los suministros de metanol deben ser substituido cada 10 días.

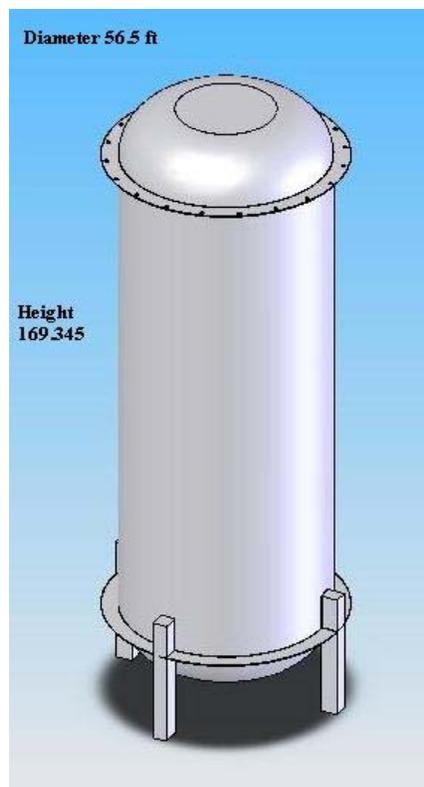


Figura 4.18: Estanque de metanol de almacenaje.

En diseño conceptual de los pozos se representa en la figura 4.19 que muestra la idea conceptual el diseño la forma y método de inyección en los pozos. Lo más importantes es aumentar el área del contacto, por esta razón utilizaremos fracturar hidráulico y una penetración horizontal por las paredes de la cubierta de producción. Una serie de tuberías pequeñas traerá el metanol de la plataforma a las paredes de pozos. Los primeros brazos horizontales perforados deben ser más extensos para inyectar grandes cantidad de metanol para que estas fluyan hacia las siguientes capas inferiores con hidrato de gas. Una tubería existirá más abajo en la última etapa del pozo, esta será una succión para recuperar la solución del metanol.

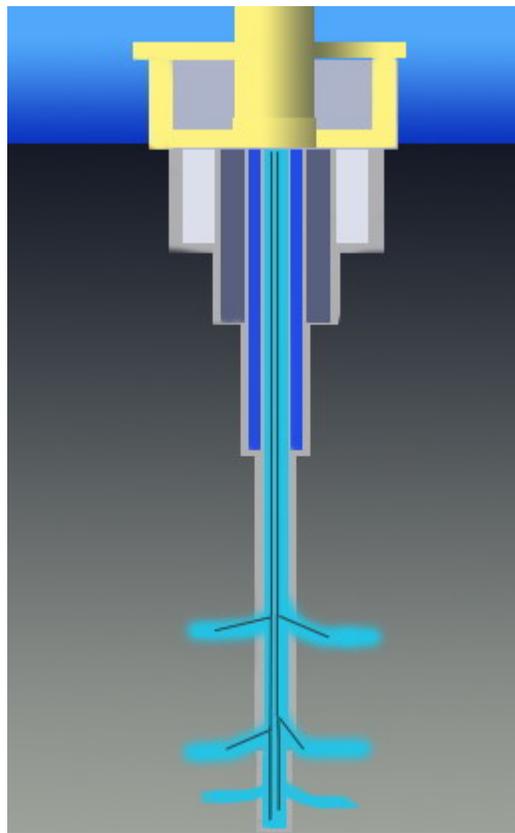


Figura 4.19: Diseño conceptual de un pozo de producción e inyección de inhibidor.

4.6.5. Escalamiento de la planta de procesamiento de gas in-situ y en la costa.

Para escalar la planta de tratamiento de gas natural a 5 MMm³/día, consideraremos una planta completa escalada al flujo y a través de costos indexados podremos estimar costos totales de la planta.

Separador de recuperación inicial

La cantidad de agua que tenga el gas natural es del 2% de un flujo total de gas de 5 MMsm³/día. El fluido de perforación se estima en 5000 m³/día. Por lo tanto el separador era calculado en 5 MMsm³/día de gas natural mojado con el fluido de perforación de 5000 m³/day. La presión de la operación es 600 psig y 25°C. El tiempo de residencia es 5 minutos y el volumen total era estimado en el aprox 20 m³. El diseño del separador conceptualmente es mostrado en el Figura 4.20, en este ejemplo el diámetro es 1,67 m y la altura es los 8,31m., la razón de la altura/de los diámetros es 5. El espesor de la pared del separador es de alrededor de 1,5cm con acero AISI-316.

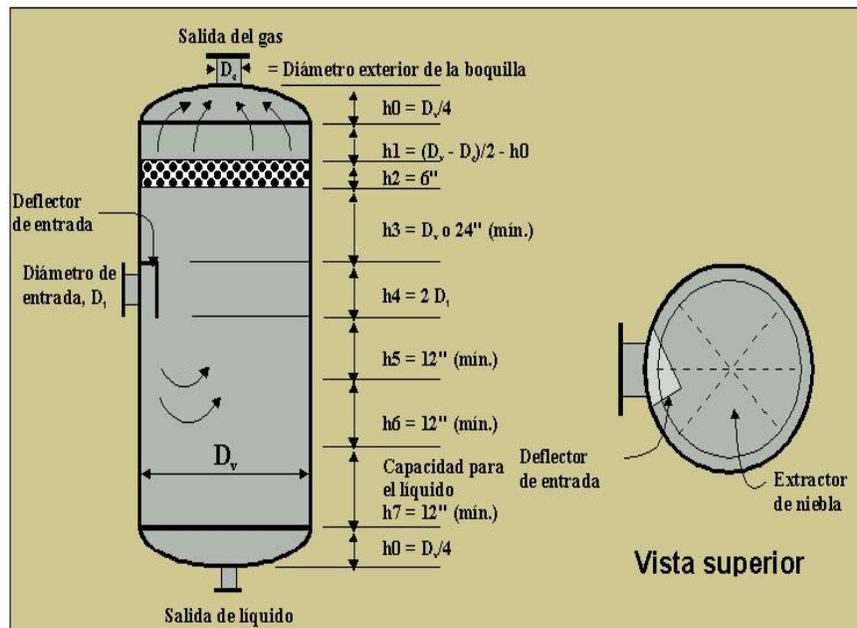


Figura 4.20: Dimensiones comúnmente vistas en un separador primario.

Selección del proceso de deshidratación

Para realizar el secado del gas natural es necesario implementar una planta de deshidratación de glicol. Este de la planta generalmente usa di-etilen-glicol (DEG) o tri-etilen-glicol (TEG), que se pone en contacto con la corriente húmeda de gas en el sector llamado “contactor”. La solución del glicol absorberá el agua del gas húmedo, arrastrando el glicol el agua contenida en el gas.

Una vez que las moléculas de agua estén absorbidas en las partículas de glicol, estas últimas aumentan de tamaño, poniéndose de mayor tamaño, aumentando su masa y por ende caerán al fregadero del fondo de la torre de absorción, donde finalmente esta solución de glicol que se ha diluido se evacua por fondo y el gas saldrá por tope.

El gas natural, siendo desposeído de la mayor parte de su contenido en agua, es evacuado de la torre por la parte superior de la torre. La solución de glicol, que lleva toda el agua extraída del gas natural, se pasa a través de una caldera especializada diseñada para vaporizar solamente el agua de la solución. Este proceso se llama regeneración de glicol, el cual es una destilación binaria.

Mientras que el agua tiene un punto de ebullición de 100°C, el glicol no hierve hasta los 204 °C. Este diferencial del punto de ebullición hace relativamente fácil quitar el agua de la solución del glicol, permitiendo la reutilización de la solución de glicol en el proceso de deshidratación.

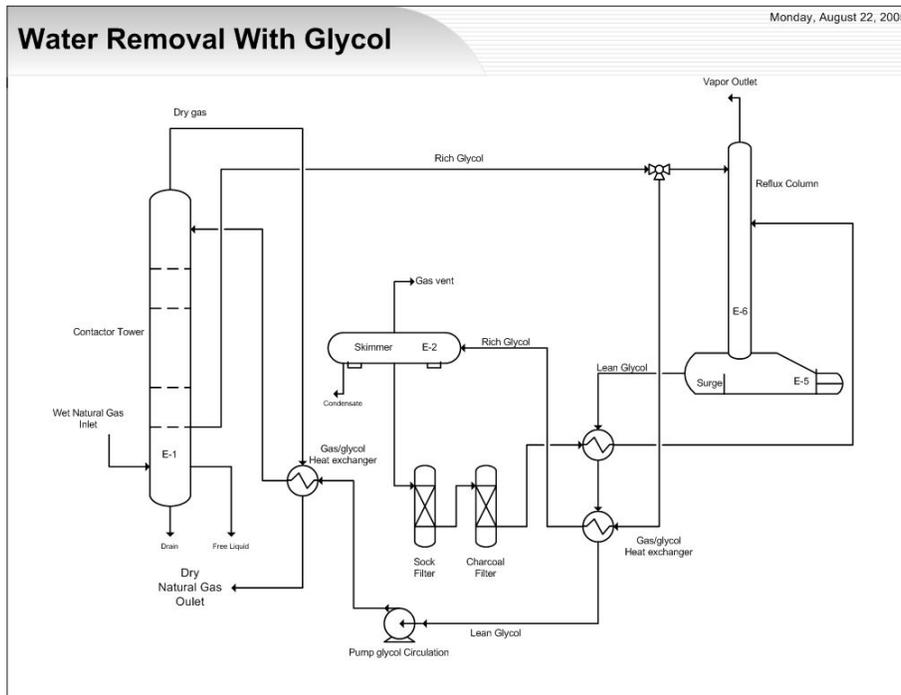


Figura 4.21: Diagrama conceptual del proceso de deshidratación por absorción con glicol.

El importante de esta planta es prevenir la formación de hidrato de gas en las tuberías secundarias del mar. Por esta razón es necesario poner la planta primaria de deshidratación en la plataforma. Por lo tanto en la sección de disposición de los equipos en el área disponible de la plataforma se deberá tener un espacio para instalar dos torres.

El aumento en la escala se basa en el Manual de procesos gas de 1988 y con los índices de Marshall actuales. El coste de equipo es 3500 US\$/MMscfd. El diseño será omitido en este trabajo, pero el diseño básico se puede revisado en la Asociación de surtidores de procesadores de gas (GPSA). Manual de ingeniería y Manual de ingeniería estándar del gas natural y petróleo.

Los deshidratadores con Tri-etilen-glicol (TEG) que utilizan columnas de bandeja o torres empacadas se pueden clasificar de modelos estándares usando los procedimientos, gráficos y tablas asociados. Crear los deshidratadores del glicol para requisitos particulares para los usos específicos puede también ser diseñado usando estos procedimientos. La información siguiente debe estar disponible en la corriente del gas que se deshidratará.

- Velocidad del flujo de gas (MMsm³/día o MMspie³/día)
- Composición y gravedad específica del gas
- Presión de operación máxima (bar o psig)
- Temperatura de entrada del gas
- Punto de rocío y contenido de agua, y humedad requerida para el gas de salida (kg/MMsm³ o lb/MMspie³)

Con los datos básicos anteriores uno puede realizar los siguientes cálculos:

1. Concentración mínima de la solución de TEG en la solución rica que entra por el tope de la torre para eliminar de la corriente de gas el contenido de agua especificado.
2. Velocidad del flujo requerido de TEG seco para tomar el agua.
3. Calculo de los balances de energía requeridos para la regeneración del glicol.

Finalmente la composición del gas después de la deshidratación fue calculado por balance de masa.

Estimación de potencia de los compresores

La compresión para enviar el gas a la costa para la limpieza secundaria se estima con la ecuación 4.1 es útil para obtener una estimación rápida y razonable para los caballos de fuerza del compresor. Esta fue desarrollada para los compresores grandes de baja velocidad (300 a 450 RPM) con una gravedad específica de 0.65 y que tenían cocientes de la compresión de la etapa sobre 2.5. El uso de la carta de selección de caballos de fuerza del compresor puede ayudarnos a estimar más rápidamente. Esta pequeña estimación de los caballos de fuerza nos servirá para poder estimar los costos asociados de las plantas compresoras de gas necesarias que deberán ser instaladas cada cierta distancia.

Debido a altas pérdidas de presión por las válvulas, los requerimientos de potencia para los compresores de alta velocidad (rango de 1000 RPM, hasta 1800 RPM) puede ser superiores en un 20%, aunque esto es un valor muy arbitrario. Algunos diseños del compresor no merecen una capacidad alta de caballos de fuerza y los fabricantes deben consultar los usos específicos para obtener un mejor diseño.

$$BHP = 22 * \left(\frac{Razon}{Etapa} \right) (Numeros_etapas) (MMspie^3 / dia) (F) \quad (4.1)$$

Donde:

BHP= Brake Horse Power

MMspie³/día = Capacidad del compresor referida a condiciones estándar

F = 1.0 para etapa única de compresión

1.08 para etapa doble de compresión

1.10 para etapa triple de compresión

La ecuación 4.1 también proporcionará un cálculo aproximado de los caballos de fuerza para cocientes más bajos de la compresión y/o de los gases de una gravedad específica más alta, pero tenderá a estar sobredimensionado. Para tener en cuenta esta tendencia utilizar un factor de multiplicación de 20 en vez de 22 para los gases con una gravedad específica en la gama 0.8 a 1.0; asimismo, utilizar un factor de multiplicación de 16 a 18 para los cocientes de la compresión entre 1.5 y 2.0.

El gas natural que se transporta a través de tuberías, viaja a alta presión, el rango es a partir 200 a 1500 libras por la pulgada cuadrada (psig). La presión de la operación será 1000 psia. Repasar la presión de la succión después de la deshidratación, es 600 psig. En la tabla del abastecedor del compresor la potencia es 53 HP/MMspie³/día, con la estimación de 176.568 MMspie³/día (5 MMsm³/día) a los 9358,103 BHP.

El cálculo con la ecuación 4.1 nos da 9711,24 BHP. Finalmente elegimos un compresor de 9535 HP con un coste estimado alrededor de 4,2 MMUS\$. Lo anterior es para poder contabilizar los costos de inversión que aporta la etapa de compresión de gas. [5]

Limpieza secundaria (endulzamiento de gas natural)

El proceso seleccionado para limpiar el gas natural amargo es un LO-CAT mostrado en la figura 4.22. La aplicación de este proceso es la remoción de H_2S , CO, CO_2 y de los mercaptanos del gas natural amargo, incluyendo el hidrógeno y varios gases de síntesis. Con este proceso obtenemos un gas purificado con bajo contenido de H_2S , reducido a las especificaciones de gas natural de tubería. Considere que no hay pérdida de flujos de gas proceso durante este tratamiento.

La selección de proceso para limpiar el gas ácido es un proceso de endulzamiento llamado LO-CAT® II para el tratamiento de 5 MMsm³/día. El proceso patentado LO-CAT® es un sistema redox líquido que utiliza una solución quelante de hierro para convertir el H_2S al sulfuro elemental inofensivo. El proceso LO-CAT® es ambientalmente seguro el catalizador no utiliza productos químicos tóxicos y no produce ningún subproducto de desechos peligrosos. Las unidades de LO-CAT® se pueden diseñar para mejorar la eficacia del retiro del H_2S de 99.9%.

La corriente de gas trabaja en un rango de entre la presión atmosférico hasta 1500 psig. Los productos químicos de contacto con el gas se usan con una circulación forzada. El gas amargo entra en contacto con una solución acuosa LO-CAT para absorber el H_2S que reacciona con hierro regenerable y oxidante, para así formar sulfuro elemental. La solución funciona en nivel de pH neutro a levemente alcalino, donde el hierro es altamente insoluble en agua.

Los compuestos quelantes orgánicos coordinan con hierro para proporcionar el reactivo complejo órgano-metálico soluble en agua. El hierro se reduce a una valencia más baja; la solución se regenera con aire en recipiente a presión atmosférico o mayor presión. Los

estanques absorbedores están llenos del líquido de contacto. Los equipos como depuradores Venturi con Columnas empacadas o combinación, mezcladores estáticos, compartimientos de aerosol, o lecho móvil, depende del contenido de H₂S y de CO₂ a la presión del gas ácido.

La planta esta diseñada para procesar 5074500sm³/día. La planta recupera el 99.952% de los sulfuros y del CO totales, CO₂ en la corriente del gas. El flujo final del gas del gas natural está aproximadamente de 5 MMsm³/día.

Los costos de capital bajo se comparan con una extracción convencional de amina más el tratamiento Claus para gas de desecho. La economía en su funcionamiento es particularmente atractiva a un alto cociente de CO₂/H₂S. El típico rango de costo de capital a partir desde 0.35 MMUS\$ para tratar 5 MMspie³/día con 500ppm del H₂S y 7.5 US\$/MMspie³/día de los gastos de operación.

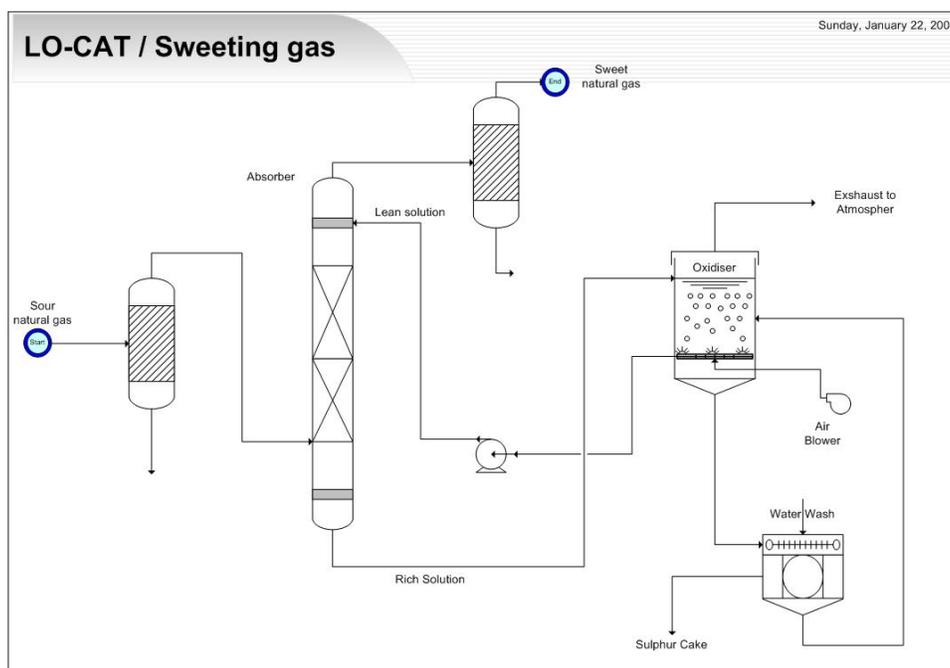


Figura 4.22: Proceso LO CAT para endulzamiento de gas natural amargo.

Referencia “Hydrocarbon Processing”

4.6.6. Especificación del transporte del gas

El transporte pozos a la costa se utilizará un gasoducto submarino, estimando una distancia a la costa por una ruta submarina de 180 Km. de tuberías. El diámetro de estas tuberías debido al flujo de gas pueden ser estimadas en 24 pulgadas. La presión de operación de este gasoducto debe ser diseñado a 1000psig. El grosor de la pared es el doble debido a la corrosión y a la columna de agua que esta sobre la tubería. La tubería submarina con su trazado se muestra en la figura 4.23. Este trazado comienza en el área del pozo 1235 de la ODP y termina en la bahía de Coliumo.

El gasoducto terrestre tiene una extensión de 15 kilómetros con un diámetro de 24 pulgadas y un grosor supuesto de 2 pulgadas. El trazado supuesto se puede revisar en la figura 4.24 donde se deja en evidencia que el trazado comienza en bahía Coliumo hasta llegar a Tome donde se conectara a la red de gas ya existente en el lugar. Sin embargo se deberá revisar en un futuro el diseño de los gasoductos de la zona para ver si son capaces de recibir tales flujos extras de gas.



Figura 4.23: Trazado conceptual para el gasoducto submarino.

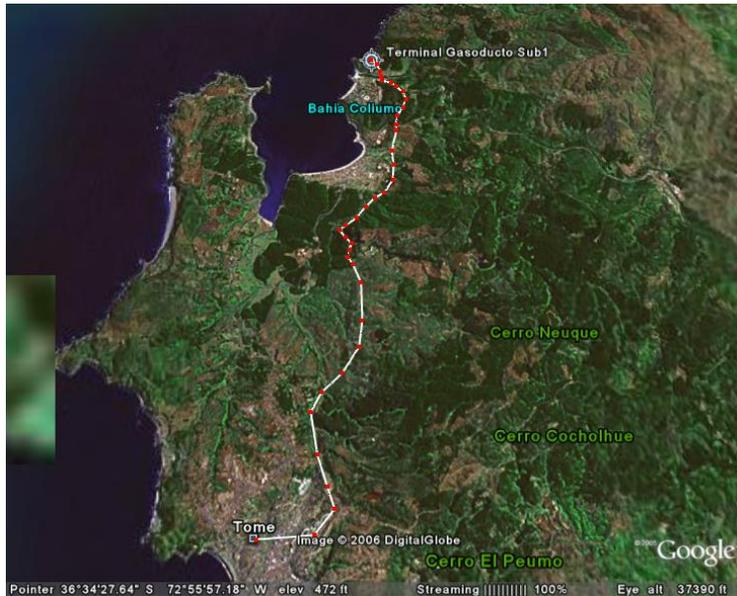


Figura 4.24: Trazado conceptual para el gasoducto terrestre.

Los costos de inversión para los gasoductos submarinos se estiman en 9 MMUS\$/milla y los costos de inversión para gasoductos terrestres se estiman en 2 MMUS\$/milla. Los costos de operación que incluyen control de corrosión, control del flujo de gas, seguridad y servicios de mantención se estiman en 0,05 MMUS\$/milla.

4.6.7. General Layout of process.

La filosofía del proceso es desestabilización in situ del hidrato en la orden de 5.4 MMsm³/día. El gas se separa del fluido de perforación y flujos de metanol en el separador bifásico, un paso más último a la planta de deshidratación para extraer 108000 sm³/día de agua. El flujo de gas seco pero amargo es de 5292 Msm³/día y la composición es el 4% de H₂S, CO y de CO₂. El paso siguiente se comprime y se envía el gas a la costa a través de tubería submarina.

En tierra, el gas será procesado en una planta de endulzamiento basada en el proceso LO-CAT II. Los flujos son: flujo de salida de gas natural es 4968 Msm³/día con 51 sm³/día de agua y 51 sm³/día de gases amargos. El gas de escape es lanzado a la atmósfera con muy

bajas concentraciones de H₂S, CO y CO₂. La torta del sulfuro se deposita en un almacenaje especial para ser vendida en el mercado agrícola que se proponga a mejor precio, siendo el sulfuro elemental un subproducto de la extracción de gas natural a partir de hidratos de metano. El diagrama de flujo general se puede observar en la Figura 4.25, nótese que solamente son diagramas de bloque conceptual, que explica la cadena de valor que se debería construir para poder comercializar el hidrato de gas submarino que poseen nuestras costas.

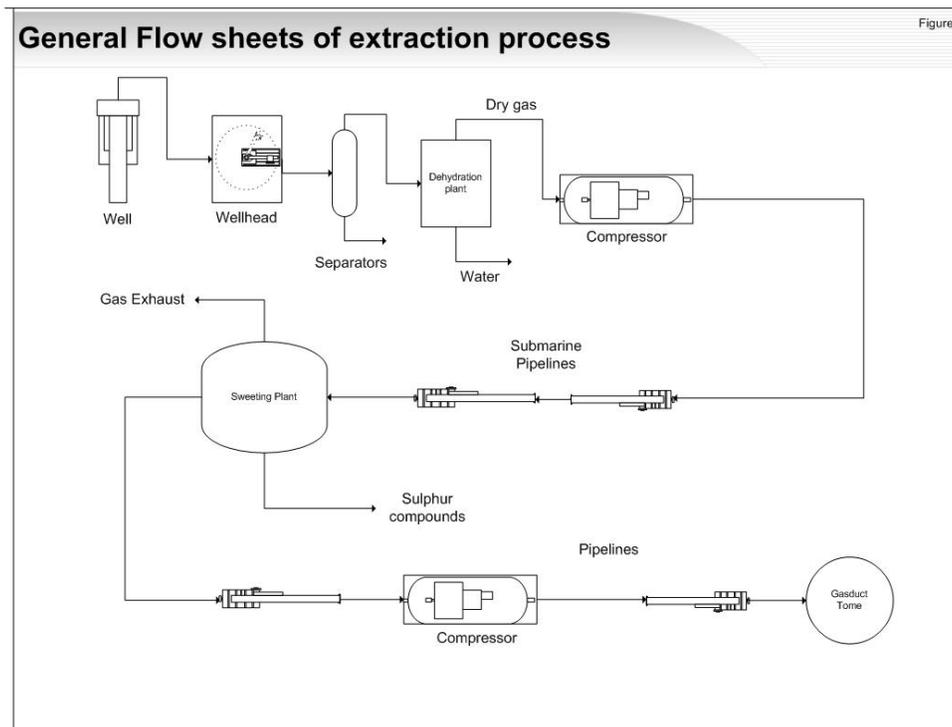


Figura 4.25: Diagrama de flujo general para el proceso de extracción de gas natural a partir de hidratos de gas.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Distance from a well to the terminal of NG.....	348
Figura 4.2: Three-dimensional bathymetry image of Sites 1234 and 1235.....	350
Figura 4.3: Distancia desde los pozo al terminal de regasificación de GNL oGNC.	352
Figura 4.4: Seismic data of site 1235. Shot 295	353
Figura 4.5: Diagrama de datos de la densidad a granel, densidad de grano y porosidad de los pozos: 1235A, 1235B y 1235C.	360
Figura 4.6: Cadena de proceso con gasoducto submarino.....	364
Figura 4.7: Sistema esquemático de una torre Terra Nova (Ref: Howell et al. [2000])....	368
Figura 4.8: Layout General conceptual de la plataforma semisubmersible.	369
Figura 4.9: Layout general del modulo de energía de la plataforma.....	370
Figura 4.10: layout general del modulo de perforación y abastecimiento.....	371
Figura 4.11: Configuration of wells.	373
Figura 4.12: Concepto general de los campos gasiferos desde hidratos.	373
Figura 4.13: Configuración conceptual general del sistema submarino	374
Figura 4.14: Árbol de navidad horizontal a gran profundidad de agua.....	374
Figura 4.15: Diagrama conceptual de un encamisado de pozo.	376
Figura 4.16: Diseño de un encamisado con diseño de 11 /34 pulgadas para una cubierta de producción.	377
Figura 4.17: Diagrama de flujo preliminar del sistema de inyección de metanol a alta presión.....	380
Figura 4.18: Estanque de metanol de almacenaje.....	381
Figura 4.19: Diseño conceptual de un pozo de producción e inyección de inhibidor.....	382
Figura 4.20: Dimensiones comúnmente vistas en un separador primario.....	383
Figura 4.21: Diagrama conceptual del proceso de deshidratación por glicol.....	385
Figura 4.22: Proceso LO CAT para endulzamiento de gas natural amargo.....	389
Figura 4.23: Trazado conceptual para el gasoducto submarino.	390
Figura 4.24: Trazado conceptual para el gasoducto terrestre.	391
Figura 4.25: Diagrama de flujo general para extracción de gas natural desde hidratos.	392

5 CAPITULO 5

EVALUACIÓN ECONÓMICA

TABLA DE CONTENIDO

5.0	Evaluación económica	394
5.1.	ESTIMACION CONCEPTUAL DE INVERSION TOTAL.....	395
5.1.1.	Capital fijo.....	396
5.1.2.	Capital de trabajo	399
5.1.3.	Gastos puesta en marcha.	399
5.1.4.	Gastos de organización e Imprevistos.....	399
5.1.5.	Inversión total.	399
5.2.	ESTIMACION DEL COSTO TOTAL DEL PRODUCTO.....	400
5.2.1.	Costos de operación.	400
5.2.2.	Gastos generales de empresa.....	403
5.2.3.	Calculo del Costo total del producto.....	404
5.3.	ESTIMACIÓN CONCEPTUAL DE LOS INGRESOS.....	404
5.4.	DESARROLLO DEL FLUJO DE CAJA	405
5.5.	ANALISIS DE SENSIBILIDAD	406
5.5.1.	Factor Precios.....	406
5.5.2.	Factor Financiamiento.....	408
5.5.3.	Factor Producción	411
5.6.	CONCLUSION.....	417
	Índice de figuras	419
	Índice de tablas	420
	Tabla de contenido.....	394

5.1. ESTIMACION CONCEPTUAL DE INVERSION TOTAL

Debido a que es una estimación conceptual, varios datos usados serán para plantas químicas instaladas y datos de equipos e instalaciones submarinas aproximadas. Nos basaremos en el diagrama general del proceso, sin embargo para algunos se recurrirá a al método de Lang para calcular el costo de inversión.

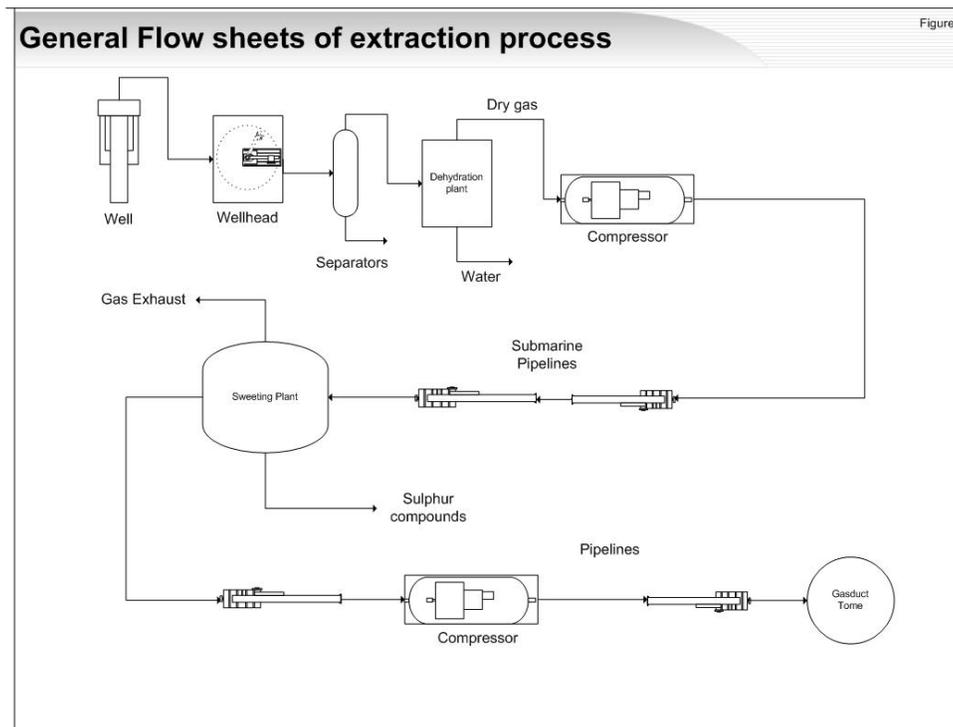


Figura 5.1: General flow sheet of extraction process of natural gas from gas hydrate.

Los balances de masa realizados, entregaron flujos de $5 \text{ MMsm}^3/\text{día}$ a $5,4 \text{ MMsm}^3/\text{día}$. Se revisó cada sección de la cadena productiva diseñada conceptualmente en el capítulo 4 y se estiman las inversiones para cada una de ellas.

5.1.1. Capital fijo

Instalaciones en alta mar

Plataformas semi-sumergible

La plataforma seleccionada es del tipo semi-sumergible. Modelo de la plataforma es Odyssey construida por Diamond Offshore Drilling Inc. Esta tiene un tonelaje de 45000 toneladas. Esta debe soportar todo el sistema de perforación submarina, planta de inyección de metanol, planta de secado y compresores.[1]

Según datos obtenidos de Offshore-Technology, se ha estimado que el costo de la tonelada de plataforma semi-sumergible es 0.0091 MMUS\$/tonelada. Por lo tanto el costo de la plataforma será de 410 MMUS\$ aproximadamente.

Equipos submarinos y pozos.

El equipamiento submarino que se necesita consta de 5 manifolds y 1 sistema de torre de anclaje, Se estima que los costos de los equipos submarino son de 50 MMUS\$. [1]

La cantidad de pozos estimados son de 22 pozos, se estimo el valor de cada pozo submarino en 5 MMUS\$ por pozo. Esta cifra considera la instalación completa del pozo, perforación vertical y horizontal, encamisado (casing), cementacion (cementing), terminacion (completion) y Encabezado del pozo (wellhead). Por lo tanto la inversión en la instalación de los 22 pozos alcanza los 110 MMUS\$.[1]

Sistema de inyección de metanol

Los costos del sistema de inyección de metanol a alta presión serán estimados por el método de Lang y Chilton, para lo cual se han estimado los precios de los equipos que poseen el proceso. Según lo anterior se necesita conocer los costos de los equipos

siguientes: Estanques de 4000 m³, estanque de 500 m³ y 2 bombas de alta presión.

Las bombas son Modelo 821 de la CAT PUMPS, fueron cotizadas año 2005 y tienen un precio de 2911 US\$. Son necesario 2 bombas mínimo para el proceso.

Los estanques de almacenamiento de metanol son de 4000 m³ y 500m³ pesan 11.74 toneladas y 5.8 toneladas respectivamente. El precio de construcción de estanques es estimado en 8 y 6 US\$/kg de construcción de acero AISI-316. Otra forma de estimar el precio es por el volumen del estanque, usando gráficos de Costos FOB vs. Volumen. Los promedios de ambos nos dan 130000 US\$ para el de 4000m³ y 41000 US\$ para el de 500m³.

Utilizando factores basados en Lang y Chilton, obtuvimos que el costo de inversión de la planta de inyección de alta presión de metanol es de 1.41 MMUS\$ para el año 2005.

Separador bifásico para recuperación inicial

La presión de operación es de 600 psig y 25°C, el volumen total estimado fue de 20 m³. Las dimensiones del equipo son 1.67m diámetro y 8.31 m de altura. El espesor de la carcasa es de 1.5 cm y el material utilizado es AISI-316. El peso estimado es de 5 toneladas y el precio para este tipo de equipos es estimado de 12 US\$/kg. La inversión para la instalación de este separador es de 1 MMUS\$ aprox.

Planta de deshidratación de gas natural.

Basado en los datos entregados por la “Hydrocarbon Processing”, el costo de los equipos para la planta de deshidratación elegida es de 3500 US\$/MMscfd para el año 1988, con un flujo de 5.3 MMsm³/día. La inversión en equipos es de 655.084 US\$ y la inversión total de la planta instalada es de 3.6 MMUS\$, actualizada con los índices de M&S al 2004.

Estaciones de compresión

La presión de operación para la estación de compresión se estimó en 1000 psia, para lo cual se necesita un compresor de 9535 HP. El precio de equipo es de 4.2 MMUS\$ y la inversión total se estima en 12.2 MMUS\$. Por recomendación de GPSA se instalan estaciones de compresión cada 100 km, por lo tanto se necesitan 2 estaciones de compresión. Una en alta mar ubicada en la plataforma y la segunda en la costa, en la planta de endulzamiento. Finalmente la inversión en estaciones de compresión será de 24.4 MMUS\$.

Planta de limpieza secundaria (endulzadora)

La planta que está diseñada para 5 MMsm³/día tiene un costo de capital típico de 2.47 MMUS\$/MMsm³/día. Por lo tanto el capital necesario es 17 MMUS\$ para el año 2005. Este costo incluye el valor del terreno y costos indirectos de la planta.

Inversión en gasoductos

Gasoductos submarinos

La distancia estimada para el gasoducto es de 180 Km., desde los pozos hasta la bahía de Columio. Se estima que los costos de inversión de gasoductos submarinos son del orden de los 5 MMUS\$/Km. Por lo tanto la inversión en transporte es alta, del orden de 1014 MMUS\$.

Gasoductos terrestres

La distancia estimada para el gasoducto es de 12.5 Km., desde planta endulzadora de gas en la bahía de Columio hasta la ciudad de Tome. Se estima que tiene un costo de inversión del orden de los 18 MMUS\$. Finalmente los costos de las distintas etapas del proceso alcanzan un capital fijo de 1649 MMUS\$.

5.1.2. Capital de trabajo

El capital de trabajo los componen los gastos relacionados con la adquisición de materias primas e insumos, pagos de sueldos y todo gasto operacional que se necesite, para un periodo de tiempo determinado. Debido a que este tipo de procesos es mayoritariamente en alta mar se necesita un alto capital de trabajo. Se estima en un 25% del capital total de inversión, esto es aproximadamente un 494 MMUS\$ para 1 año de operación.

5.1.3. Gastos puesta en marcha.

Después que la construcción de la planta ha sido terminada, frecuentemente es necesario realizar cambios para que la planta pueda operar a su máxima capacidad de diseño. Estos cambios envuelven gastos en materiales y equipos, teniendo como resulta perdidas de ganancias por mientras la planta este parada o funcionando con solo parte de su capacidad. La instalación de pozos e inicio de producción toma un tiempo considerable. Se estima los gastos en puesta en marcha de 12% del capital fijo invertido esto alcanza la suma de 198 MMUS\$

5.1.4. Gastos de organización e Imprevistos.

La organización de la implementación del proyecto, imprevistos como la utilización de equipo de alta tecnología submarina que podrían solucionar problemas críticos en el inicio de la producción, es un factor clave para estimar en un 8% del capital fijo, esta estimación suma 131 MMUS\$.

5.1.5. Inversión total.

Finalmente la inversión total que consta de capital fijo, capital de trabajo, gastos de puesta en marcha, gastos de organización e imprevistos, suma un total de 2473 MMUS\$. Esta estimación esta dentro de los rangos implementados en operación similares en el caso de la producción de petróleo o gas natural asociado y no asociado. Se considera una vida útil del proyecto de 10 años.

5.2. ESTIMACION DEL COSTO TOTAL DEL PRODUCTO.

5.2.1. Costos de operación.

El Costo de Operación o Costo de Producción comprende todos los gastos relacionados con la operación y el proceso productivo. Los costos involucrados son: fijos (indirectos), variables (directos) y gastos generales de planta.

Costos fijos o indirectos

Los costos indirectos o fijos, lo constituyen gastos que están siempre presentes aunque la planta no este operativa, no dependen de la cantidad producida. Los costos fijos más importantes son: Depreciación, Contribuciones de bien raíz e impuestos locales, Arriendo y Seguros. Los costos indirectos al nivel de estimación son de alrededor del 10 al 20% del costo total de producto elaborado. Nosotros asumiremos un 15% del costo total de producto.

Costos Variable o directos

Los Costos Directos de Operación o Costos Variables incluyen todos los gastos directamente asociado con la operación de la planta, estos incluyen: Materias Primas, Sueldo de Personal de Planta, Supervisión, Servicios Generales, Suministros de operación, Mantenimiento y Reparación

Materias Primas y Reactivos

En la industria de procesos químicos, uno de los mayores costos en la producción son las materias primas. La cantidad de materias primas por unidad de tiempo o por unidad de producto que se necesita suministrar se determina de los balances de materia desarrollados en la ingeniería conceptual. Los costo de transporte, descarga y almacenamiento se incluyen en el costo de la materia prima.

La razón del costo de las materias al costo del producto total varía ampliamente para los diferentes tipos de plantas. En las plantas de procesos químicos usualmente el costo de las materias primas esta en el rango del 10% al 50% del costo de producción.

En nuestro caso, la principal materia prima, que se utiliza como reactivo, será el metanol utilizado para desestabilizar los hidratos de gas. Por lo tanto según la estimación del consumo diario de metanol de 462 m³/día anualmente serán 168630m³/año. Esto equivale a 133386.33 ton/año. El gasto de metanol suponiendo un precio de 150 US\$/ton es de 20 MMUS\$/año.

Suministros o Servicios Generales. (Utilities)

Los costos de los suministros de planta, tales como el vapor, electricidad, agua de enfriamiento, de procesos y potable, aire de compresión, gas natural y petróleo. Las cantidades requerida de estos servicios se puede determinar de los balances de materiales y de energía y también de las especificaciones de los equipos.

Basados en los consumos promedios de las plantas y plataformas, se estimo el consumo en servicios generales en 12.43 MMUS\$/año.

Sueldo personal de planta

Debido a que se realiza una estimación conceptual se acoto el tema a dejar expresado como un porcentaje los sueldos del personal. Para los procesos químicos los sueldos del personal de planta son alrededor del 15% del costo total de producción. Estimamos que los costos en sueldos son el 10% del costo total de producto por ser altamente automatizada la planta. Por lo tanto los costos en personal alcanzan los 30 MMUS\$/año.

Supervisión

Para las tareas de supervisión, siempre necesarias para la operación de la planta, esta directamente relacionada con la cantidad de personal, complejidad de la operación, y los

estándares de la calidad del producto. El costo de la supervisión directa en promedio esta cerca al 10% del costo personal de planta. Calculado el costo obtenido el resultado en supervisión es de 3 MMUS\$/año.

Mantenimiento y Reparación.

Este costo se puede estimar generalmente como un porcentaje de costo físico de la planta. Estos gastos incluyen los costos de personal, materiales y supervisión para realizar las mantenciones. Por lo tanto se estima un 5% del costo físico de la planta por contener equipos de gran complejidad, especialmente en las plataformas. Debido a la gran cantidad de equipos los costos son de 82 MMUS\$/año.

Suministros de operación.

En cualquier operación de producción son muchos y variados los suministros necesarios para la operación de la planta. Tales como fluidos de perforación, lubricantes, solventes, drill pipes, bite, set de análisis químicos, y otros que no pueden ser considerados como materias primas o materiales de reparación o mantención. El costo anual de los suministros es cerca del 20% del costo total de mantención y reparación. Esta estimación alcanza los 34 MMUS\$/año.

Gastos generales de planta.

Los Gastos Generales de Planta incluyen todos los gastos no incluidos en los costos anteriores y que tiene una relación directa con la operación de la planta. Estos costos se estiman entre un 50% y 70% de los costos del personal, incluyendo los supervisores respectivos. Los Gastos Generales de Planta incluyen:

Administración de planta.

Departamento de personal y contabilidad.

Ingeniería.

Laboratorio de control.
Servicios generales de mantención y talleres.
Enfermería o clínica de la planta.
Servicios de seguridad.
Restaurante y casino.
Recepción, envasado y despacho.
Portería y vigilancia
Servicios de comunicación.

Por lo tanto se estima que el gasto general de planta es de un 55% costos que suman el personal. Esta estimación alcanza los 16 MMUS\$/año.

5.2.2. Gastos generales de empresa

Los Gastos Generales de Empresa son todos aquellos gastos, fuera de los de operación, necesarios para llevar el producto al mercado. Se incluyen aquí los gastos generales de administración, gastos de distribución y ventas, investigación y desarrollo y los gastos financieros. La suma total de los gastos generales de empresa dan 46 MMUS\$/año.

Gastos generales de Administración.

Estimado en un 5% del Costo total del producto. Lo que alcanza una suma de 14 MMUS\$/año.

Gastos de Distribución y ventas.

Debido a que el gasoducto es propio, se estima en un 0.5% del Costo total del producto, alcanzando los 3 MMUS\$/año.

Investigación y desarrollo

Debido a que es fundamental la investigación en este ámbito, se estimo en un 5% del Costo

total del producto. Por lo tanto lo dirijo a este campo es 14 MMUS\$/año en la investigación de métodos mas eficientes de desestabilizar el hidrato con menor consumo de metanol.

Gastos financieros

Estimado en un 10% del Costo total del producto. Lo que alcanza una suma de 14 MMUS\$/año.

5.2.3. Calculo del Costo total del producto

Finalmente utilizando estas estimaciones, se procedió a calcular el costo total de producto alcanzando los 285 MMUS\$/año. Esta cifra incluye Costos de operación y gastos generales de empresa.

5.3. ESTIMACIÓN CONCEPTUAL DE LOS INGRESOS.

La fecha de inicio de nuestro proyecto será el 2006, proyección de precios esta dada en el capitulo 3 y supondremos que podremos tener máxima capacidad después del primer año. Por lo tanto la producción de gas será de 1850 MMsm³/año eso es a 36905.38 kcal/m³, se obtiene una producción de 68.269.440 MMBTU/año. La proyección de ingresos se ve en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Proyección de los ingresos basado en la proyección de precio.

Año	Proyección Precio	Producción	Proyección Ganancias
	US\$/MMBTU	MMBTU/año	MMUS\$/año
2006	2,29	0,00	0,00
2007	4,20	68.269.440	287
2008	4,21	68.269.440	287
2009	4,25	68.269.440	290

2010	4,29	68.269.440	293
2011	4,37	68.269.440	298
2012	4,46	68.269.440	304
2013	4,55	68.269.440	311
2014	4,64	68.269.440	317
2015	4,73	68.269.440	323
2016	4,78	68.269.440	326

5.4. DESARROLLO DEL FLUJO DE CAJA

La situación base es lo desarrollado anteriormente, la inversión para 5 MMsm³/día es de 2473 MMUS\$. El costo total del producto se estimó en 285 MMUS\$/año. La depreciación se supuso un 10% del capital fijo. Los impuestos fueron estimados como cero si las utilidades antes de impuesto son negativas.

En la tabla 5.2 se resume la situación base dando como resultado un VAN de -1706 MMUS\$. Y un TIR de -3.879%. Por lo tanto según las condiciones revisadas, no es factible económicamente extraer los hidratos de gas.

Tabla 5.2: Resumen del flujo caja neto para las condiciones revisadas.

AÑO	INVERSION	INGRESOS	COSTOS	DEPREC.	UAI	FCN
2006	2.472	-	-	-	-	-2.472
2007	-2.471	287	285	165	-163	2
2008	-2.468	287	285	165	-163	2
2009	-2.463	290	285	165	-160	5
2010	-2.455	293	285	165	-157	8

2011	-2.442	298	285	165	-151	13
2012	-2.422	304	285	165	-145	19
2013	-2.397	311	285	165	-139	26
2014	-2.365	317	285	165	-133	32
2015	-2.327	323	285	165	-127	38
2016	-792	326	285	165	-124	1.535
	VAN	-1.706		TIR	-3,879%	

5.5. ANALISIS DE SENSIBILIDAD

Se desarrollaron diferentes cambios en el precio, financiamiento y producción para obtener los diferentes escenarios de las posibles realidades.

5.5.1. Factor Precios

Suponiendo el aumento de precio en un 50%, 75% y 100% se realizó los flujos de cajas correspondientes. Se obtuvieron las siguientes curvas de VAN (valor actual neto) vs. Precio. Basados en estos se procedió a extrapolar precios a 125% y a 150%.

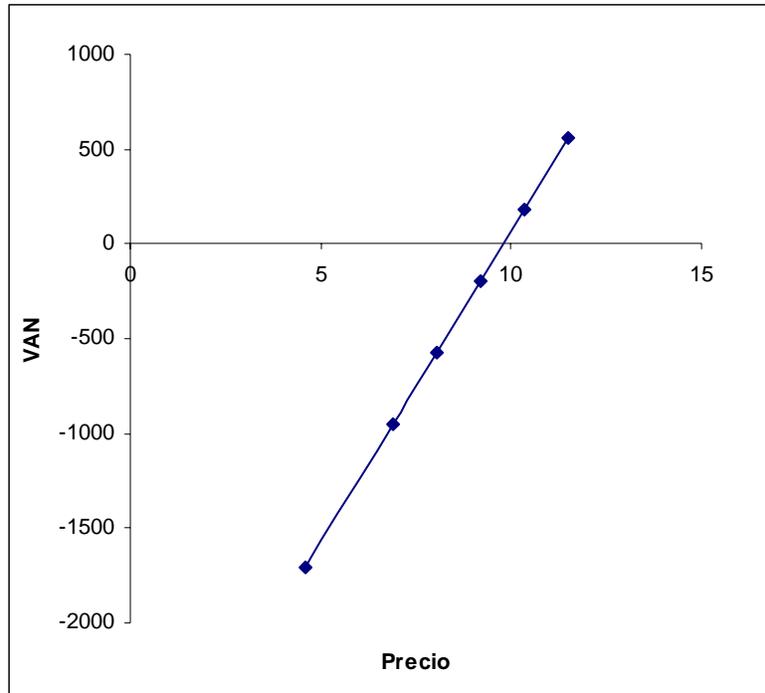


Figura 5.2: grafico VAN vs. Precio para una producción de 5 MMsm3/día.

El calculo del precio mínimo que se necesita para que la inversión sea positiva se obtuvo por la evaluación de $VAN = 0$. El precio fue de 9.8 US\$/MMBTU. A partir de este precio la inversión comienza a dar cifras positivas para 5 MMsm3/día, como lo muestra la figura 5.2 cuando la curva interseca al eje x.

En el caso del TIR (Tasa Interna de Retorno) el grafico obtenido es el que muestra la figura 5.3. El precio según $TIR=12$ es de 9.77 US\$/MMBTU.

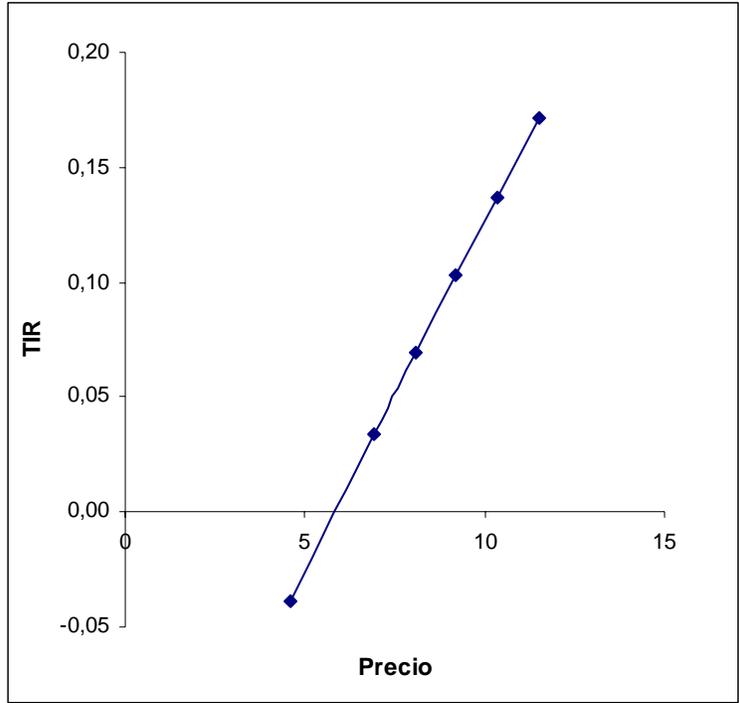


Figura 5.3: Grafico TIR v/s Precio.

5.5.2. Factor Financiamiento

La forma de inversión se reviso para Capital propio, 50% y 100% de financiamiento. Se encontró que para 5 MMsm³/día y al precio proyectado, no se satisface la factibilidad económica para el proyecto. Obteniendo las siguientes curvas de la figura 5.4. Esta figura concluimos que al precio proyectado con el estudio de mercado (4.61 US\$/MMBTU), el financiamiento externo no influye en la viabilidad económica del proyecto.

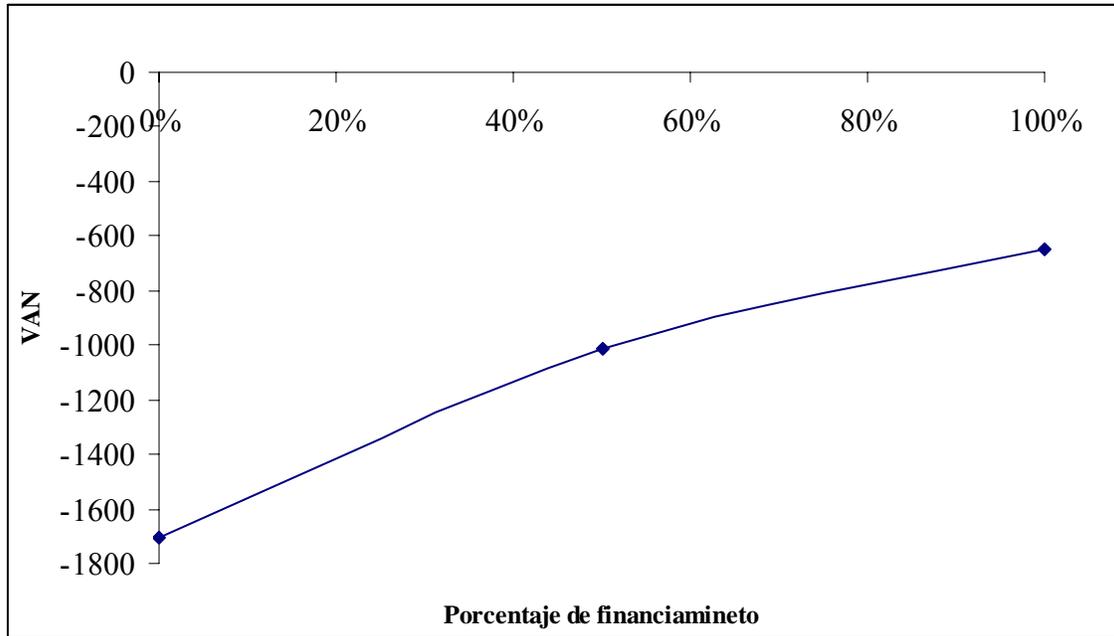


Figura 5.4: Grafico VAN v/s Financiamiento.

Por otra parte si a cada aumento de precio le aplicamos financiamiento se pueden obtener que al aumentar los precios con diferentes financiamientos podemos encontrar viabilidad económica al proyecto. Las curvas alcanzan a obtener valores de VAN positivos para un rango de porcentajes de financiamiento.

Las figura 5.5 muestra que para un precio de 6.91 US\$/MMBTU el financiamiento comienza ser un factor de viabilidad sobre el 90% de la inversión requerida. Sin embargo el rango de financiamiento es demasiado bajo.

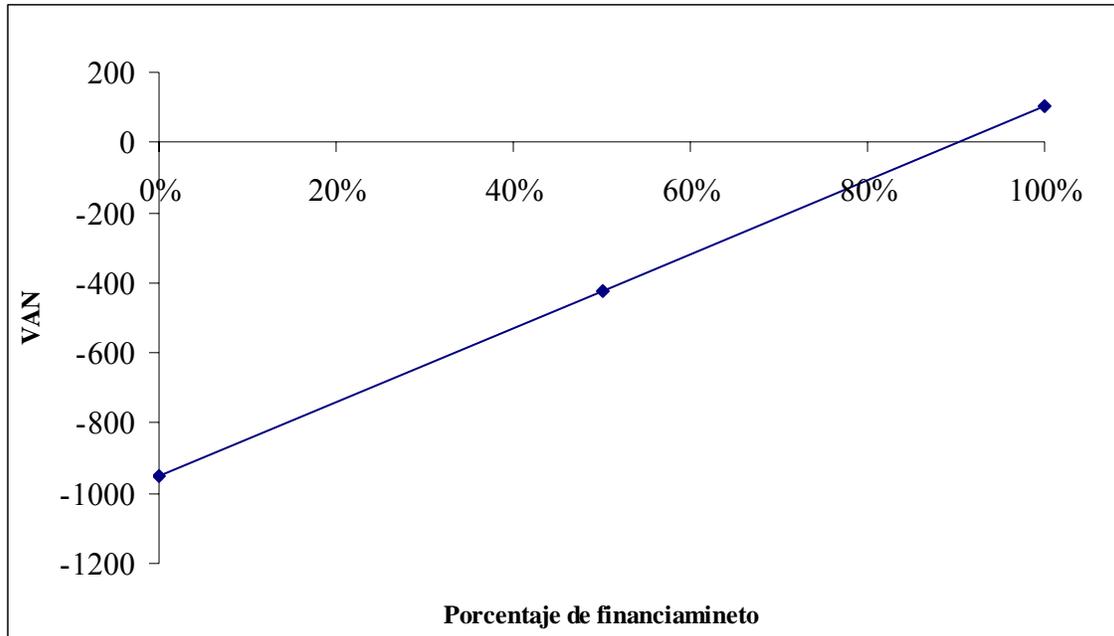


Figura 5.5: Grafico VAN vs Financiamiento para precio de 6.91 US\$/MMBTU.

En cambio el financiamiento comienza ser viable sobre el 58.3% de la inversión requerida, para un precio de 8.06 US\$/MMBTU, aumentando el rango de financiamiento. La recta que muestra la Figura 5.6 muestra dicha tendencia. Para un aumento de precio del 100% (9.21 US\$/MMBTU) se logra un recta que aumenta mas el rango de inversión, sobre los 18.5%.

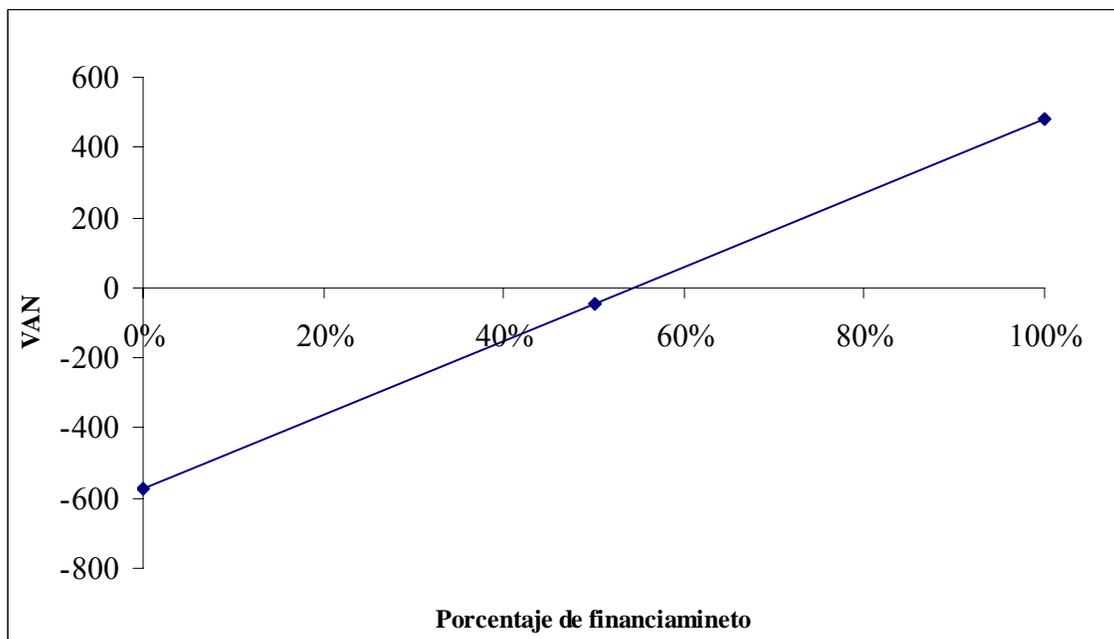


Figura 5.6: Grafico VAN vs. Financiamiento para precio de 8.06 US\$/MMBTU.

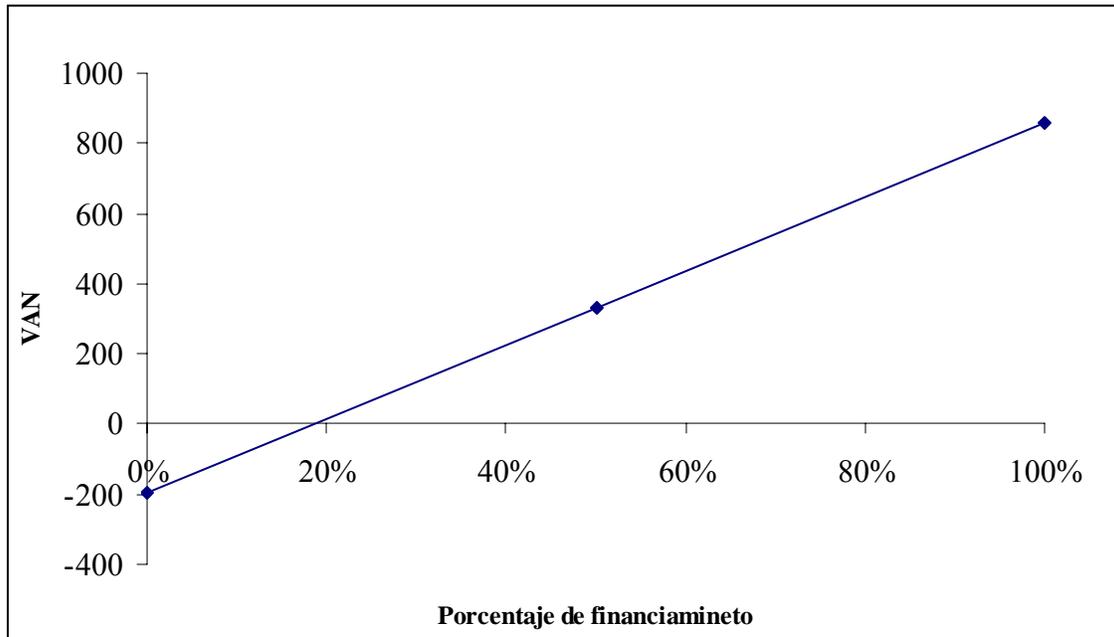


Figura 5.7: Grafico VAN vs. Financiamiento para precio de 9.21 US\$/MMBTU.

5.5.3. Factor Producción

Debido a que el aumento de producción trae consigo aumento de la inversión y del costo total del producto, se procedió a escalar la inversión para plantas de diferente capacidad según la ecuación:

$$\frac{\text{Costo}_{\text{planta}_A}}{\text{Costo}_{\text{planta}_B}} = \left(\frac{\text{Capacidad}_A}{\text{Capacidad}_B} \right)^{0.6}$$

Respecto al costo total del producto para las distintas capacidades se estimó en forma proporcional.

Tabla 5.3: Valores de inversión escalados a partir del estudio realizado.

Capacidad		Costo Inversión	Costos operación
MMm3/año	MMm3/día	MMUS\$	MMUS\$/año
1825	5	2472	285
2555	7	3025	399
3285	9	3518	513
4015	11	3968	627
5475	15	4779	855

La producción se aumento como lo muestra la tabla 5.3 de 5 a 15 MMm3/día y se obtuvo para el precio proyectado en el estudio de mercado una curva como la muestra la figura 5.8, en la cual denota que el aumento de producción no lograr cifras positivas para el VAN para ninguna producción.

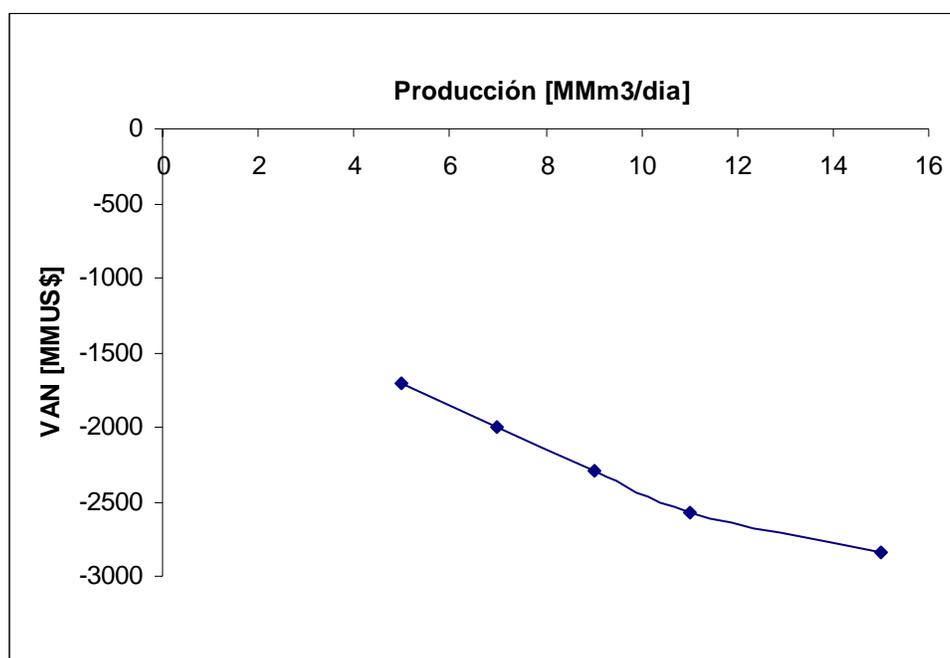


Figura 5.8: Grafico VAN (MMUS\$) vs. Producción (MMm3/día) para el estudio base.

Si el precio llegase a aumentar en un 50% y aumentase la producción de 5 a 15 MMsm³/día, se obtiene la figura 5.9. Extrapolando se estima que sobre 18.57 MMsm³/día se logra viabilidad económica para precio de 6.91 US\$/MMBTU.

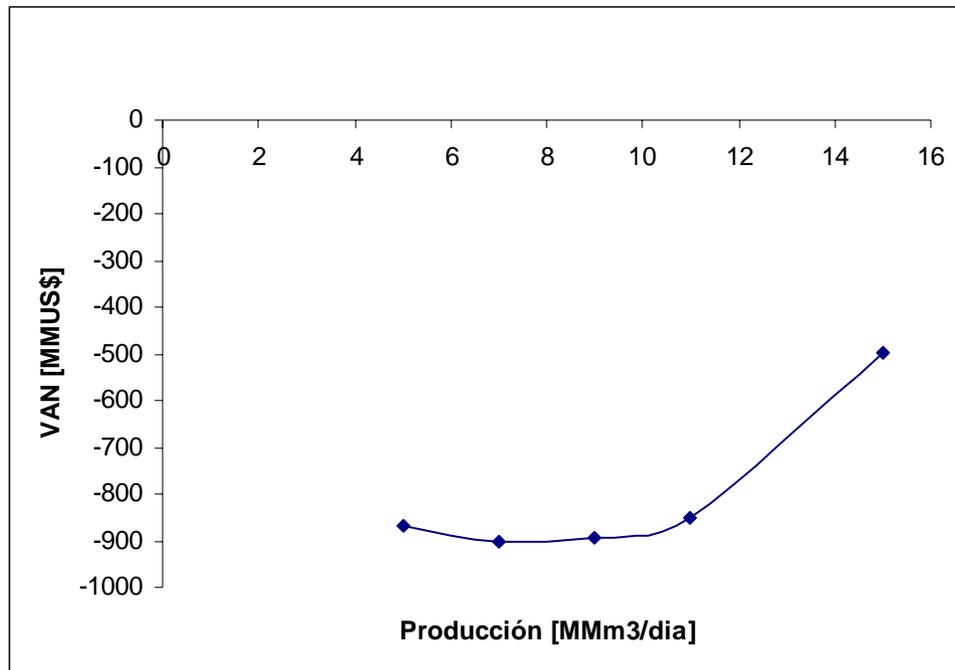


Figura 5.9: VAN vs. Producción para precio de 6.91 US\$/MMBTU.

De la misma forma obtuvieron curvas de aumento de producción para los diferentes aumentos de precio. Para un precio de 8.06 US\$/MMBTU se obtiene que la producción mínima para hacer rentable un proyecto es de 10.78 MMsm³/día y para el aumento en un 100% del precio la producción mínima que comienza a hacer viable un proyecto es de 5.65 MMsm³/día. En las figuras 5.10 y 5.11 se pueden observar las curvas de dichos comportamientos.

Una comparación entre las diferentes alternativas que nos da variar el precio para diferentes capacidades de producción de gas natural se puede ver claramente en la Figura 5.12.

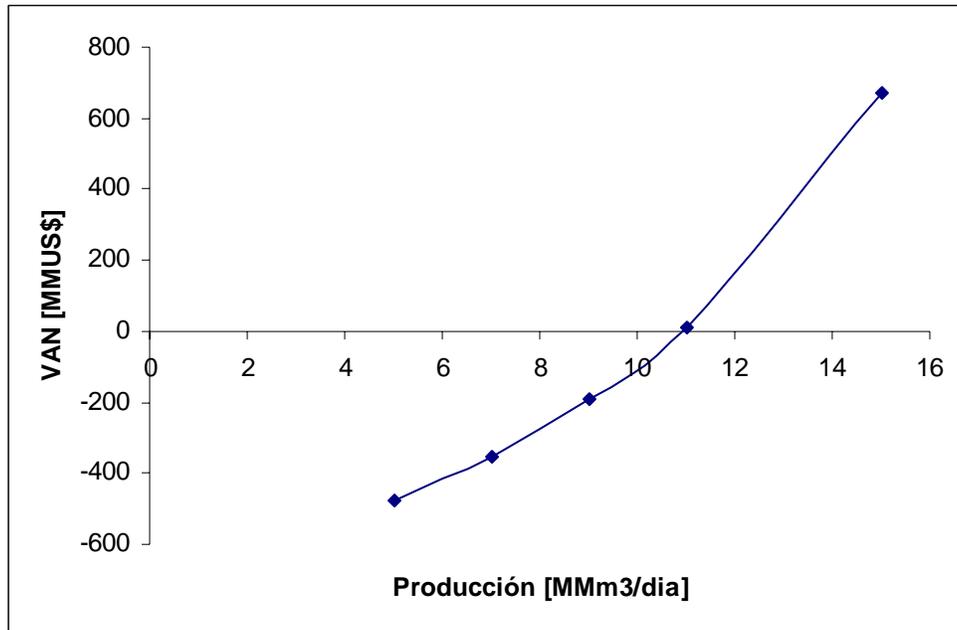


Figura 5.10: VAN vs. Producción para precio de 8.06 US\$/MMBTU.

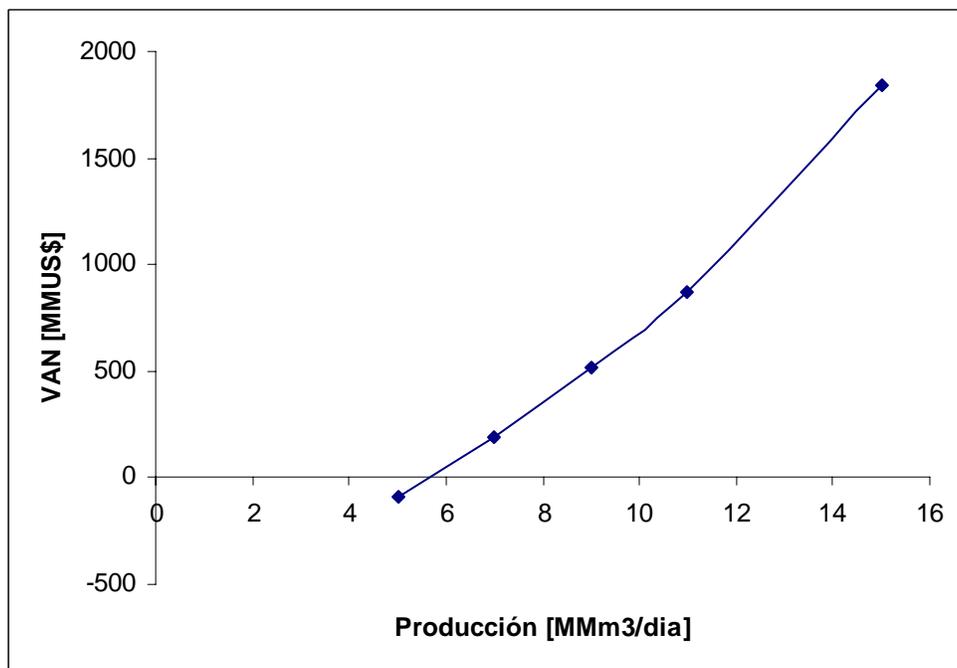


Figura 5.11: VAN vs. Producción para precio de 9.21 US\$/MMBTU.

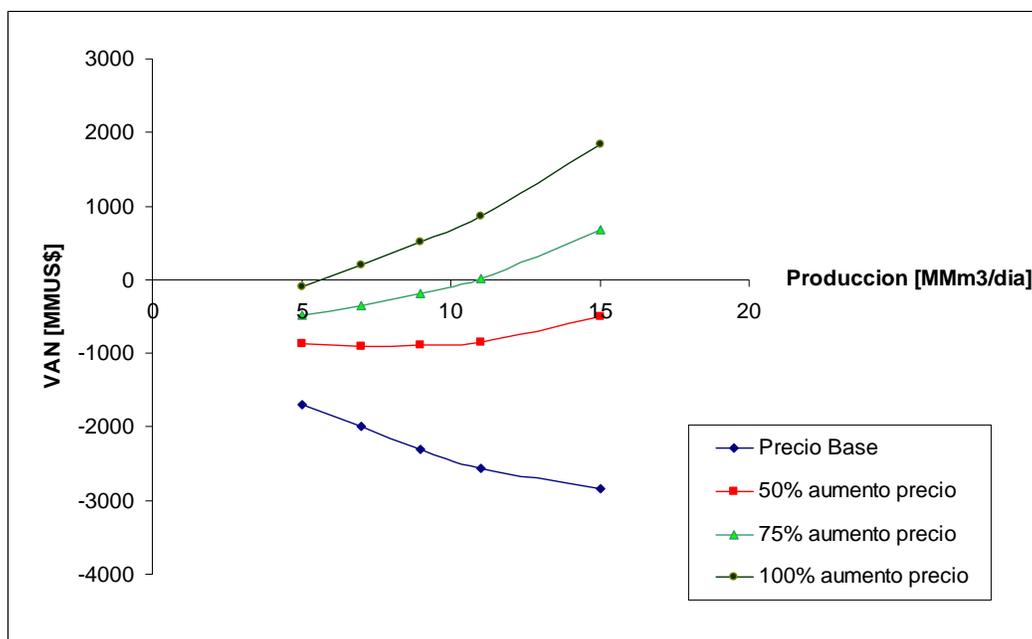


Figura 5.12: Curvas de sensibilidad para la producción a diferentes precios.

Luego si se revisan las evaluaciones económicas para las diferentes capacidades de planta, se puede lograr estimar el precio que comienza a ser rentable cada una de estas inversiones. En Figura 5.13 se pueden ver las distintas curvas de sensibilidad para las capacidades. Para la capacidad de 5 MMsm³/día se obtiene que el precio mínimo para que el proyecto comience a ser rentable sea de 9.8 US\$/MMBTU. Los precios mínimos para producir VAN positivos para las capacidades se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Precio mínimo por capacidad.

Capacidad Producción	Precio Mínimo de rentabilidad positiva
MMsm3/día	US\$/MMBTU
5	9,80
7	8,81
9	8,37
11	8,05
15	7,40

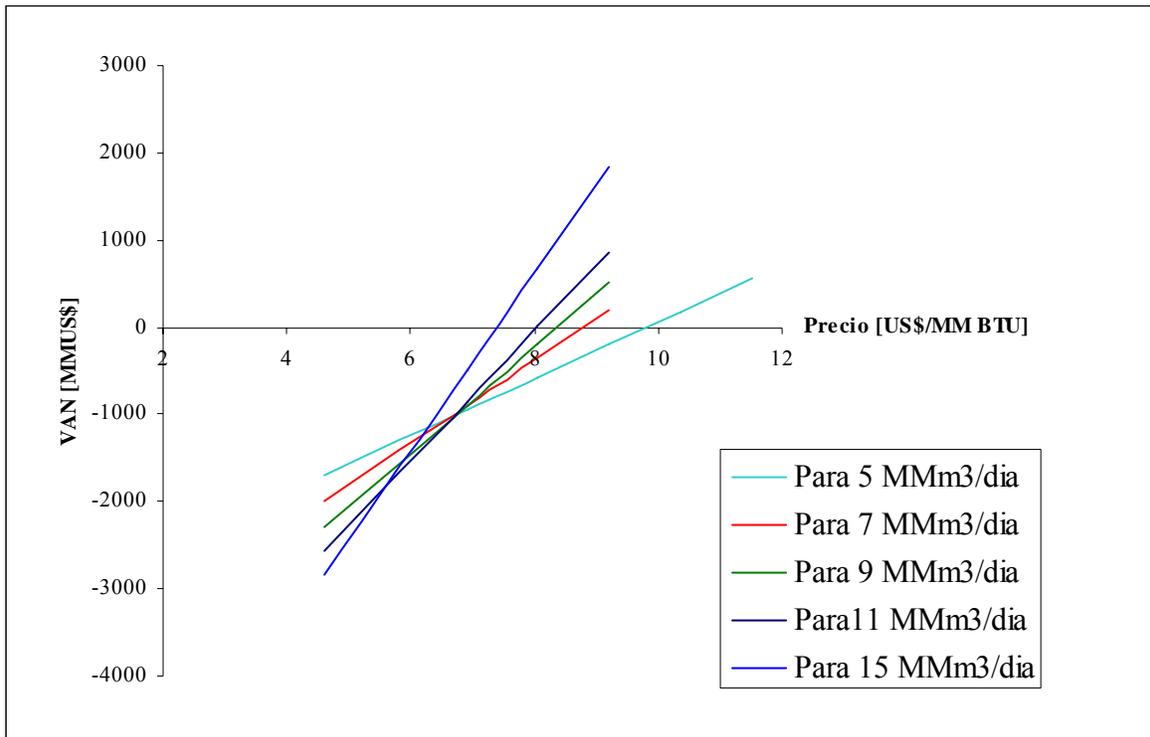


Figura 5.13: Curvas de sensibilidad de precio para distintas capacidades de planta.

5.6. CONCLUSION.

La inversión total estimada de 2473 MMUS\$ esta dentro de los rangos de inversión implementados en proyectos similares como es el caso de la producción de petróleo o gas natural asociado y no asociado. El costo total del producto estimado alcanzo una suma de 285 MMUS\$, esto son elevados, sin embargo podrían ser reducidos con una ingeniería de detalle y una optimización del proceso.

Basados en los datos obtenidos se realizo una evaluación económica base, tomando en cuenta los ingresos proyectados, que tienen un promedio de 314.5 MMUS\$. En este contexto se obtuvo que el proyecto no es viable económicamente, debido a que se obtuvo un resultado de VAN negativo de -1706 MMUS\$.

En el análisis de sensibilidad se procedió a variar el financiamiento, precio y producción. En el primer caso se vario el financiamiento dejando fijo el precio base, los resultados muestran que para el precio de 4,61 US\$/MMBTU no existe financiamiento que permita que le proyecto sea viable económicamente.

Se analizo que para el aumento de precio de 50%, a diferentes financiamientos se obtiene un rango de rentabilidad para inversiones con un 90% de financiamiento, obteniendo un VAN para 100% de financiamiento de 105,15 MMUS\$ y un TIR de 20%.

Así mismo se realizo el mismo análisis para un aumento del 75% de precio, los resultados muestran que con un 54.3% de financiamiento, comienza a ser rentable el proyecto con un VAN de 165.89 MMUS\$ para un financiamiento de 70%.

Finalmente si el precio aumenta en un 100% y se utiliza sobre un 18,5% de financiamientos, el proyecto comienza a obtener rentabilidad positiva respecto al VAN.

Revisando solo el aumento de precio, la rentabilidad comienza a ser positiva (VAN+) sobre los 9.8 US\$/MMBTU.

Al aumentar la producción los precios mínimos para que sea rentable son 8.8 US\$/MMBTU para una producción de 7 MMsm³/día., 8.37 US\$/MMBTU para 9 MMsm³/día., 8.05 US\$/MMBTU para 11 MMsm³/día y 7.4 US\$/MMBTU para 15 MMsm³/día.

La producción mínima para los ingresos proyectados no es rentable para ninguna capacidad sin embargo los precios de 50%, 75% y 100% para las distintas capacidades se obtienen que sus capacidades mínimas que hacen que el proyecto sea rentable son 18.57 MMsm³/día, 10.78 MMsm³/día y 5.65 MMsm³/día respectivamente

El mejor escenario que se visualiza es cuando el precio aumenta en un 75% y un financiamiento de un 100%, sin embargo el precio es un factor mucho mas sensible en la rentabilidad del proyecto. Por lo tanto si el precio aumentara en un 100% a una capacidad de 9 MMsm³/día se obtiene mejor rentabilidad (VAN = 514 MMUS\$) siendo este escenario mas probable que otros por motivos técnico-económicos.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.1: General flow sheet of extraction process of natural gas from gas hydrate.	395
Figura 5.2: grafico VAN vs. Precio para una producción de 5 MMsm ³ /día.....	407
Figura 5.3: Grafico TIR v/s Precio.....	408
Figura 5.4: Grafico VAN v/s Financiamiento.....	409
Figura 5.5: Grafico VAN vs Financiamiento para precio de 6.91 US\$/MMBTU.....	410
Figura 5.6: Grafico VAN vs. Financiamiento para precio de 8.06 US\$/MMBTU.....	410
Figura 5.7: Grafico VAN vs. Financiamiento para precio de 9.21 US\$/MMBTU.....	411
Figura 5.8: Grafico VAN (MMUS\$) vs. Producción (MMm ³ /dia) para el estudio base...	412
Figura 5.9: VAN vs. Producción para precio de 6.91 US\$/MMBTU.....	413
Figura 5.10: VAN vs. Producción para precio de 8.06 US\$/MMBTU.....	414
Figura 5.11: VAN vs. Producción para precio de 9.21 US\$/MMBTU.....	414
Figura 5.12: Curvas de sensibilidad para la producción a diferentes precios.....	415
Figura 5.13: Curvas de sensibilidad de precio para distintas capacidades de planta.....	416

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1: Proyección de los ingresos basado en la proyección de precio.....	404
Tabla 5.2: Resumen del flujo caja neto para las condiciones revisadas.	405
Tabla 5.3: Valores de inversión escalados a partir del estudio realizado.....	412
Tabla 5.4: Precio mínimo por capacidad.....	416

CONCLUSION

Los estudios que se han realizado para la comprensión de las condiciones de estabilidad de los hidratos de gas, son suficientes para el desarrollo de aproximaciones conceptuales en un probable proceso de extracción. Sin embargo las suposiciones que se han considerado, aun deben ser estudiadas en gran profundidad para su viabilidad técnica. Las consideraciones han sido tomadas para limitar las distintas dificultades que puedan surgir en el proceso de extracción.

Sobre la viabilidad económica puede saber solamente cuándo tenemos la cantidad de gas que puede producir, los montos de inversión que estas significan, cantidad de gas en el depósito y los costos del proceso de la desestabilización. Una vez respondidas estas preguntas se realizan evaluaciones económicas para la toma de decisiones.

La dimensión de la planta se ha fijado en 5 MMsm³/día, esto aportara al déficit de gas en un 23 % para el año 2015-2016, en los cuales la planta trabajará a su máxima capacidad. El precio estimado del gas producido variara desde un 2,29 US\$/MMBTU antes del termino de contratos con argentina hasta un 4.1 a 4.78 US\$/MMBTU, para los años 2008-2016. Los consumidores de gas natural serán principalmente las plantas generadoras de energía que usan gas natural como combustible. Se definirán aquellas que se encuentran en la zona centro-sur, ya que hay sobreoferta de energía en el SING.

La filosofía del proceso es la desestabilización in situ del hidrato en la orden de 5.4 MMsm³/día. El gas se separa del fluido de perforación y flujos de metanol en el separador bifásico, un paso más último a la planta de deshidratación para extraer 108000 sm³/día de agua. El flujo de gas seco pero amargo es de 5292 Msm³/día y la composición es el 4% de H₂S, CO y de CO₂. El paso siguiente se comprime y se envía el gas a la costa a través de tubería submarina.

En tierra, el gas será procesado en una planta de endulzamiento basada en el proceso LOCAT II. Los flujos son: flujo de salida de gas natural es 4968 Msm³/día con 51 sm³/día de agua y 51 sm³/día de gases amargos. El gas de escape es lanzado a la atmósfera con muy

bajas concentraciones de H₂S, CO y CO₂. La torta del sulfuro se deposita en un almacenaje especial para ser vendida en el mercado agrícola que se proponga a mejor precio, siendo el sulfuro elemental un subproducto de la extracción de gas natural a partir de hidratos de metano. El diagrama de flujo general se puede observar en la Figura 4.25, nótese que solamente son diagramas de bloque conceptual, que explica la cadena de valor que se debería construir para poder comercializar el hidrato de gas submarino que poseen nuestras costas.

La inversión total estimada de 2473 MMUS\$ esta dentro de los rangos de inversión implementados en proyectos similares como es el caso de la producción de petróleo o gas natural asociado y no asociado. El costo total del producto estimado alcanzo una suma de 285 MMUS\$, esto son elevados, sin embargo podrían ser reducidos con etapas de ingeniería de básica, ingeniería de detalle y una optimización continua del proceso.

Basados en los datos obtenidos se realizo una evaluación económica base, tomando en cuenta los ingresos proyectados, que tienen un promedio de 314.5 MMUS\$. En este contexto se obtuvo que el proyecto no es viable económicamente, debido a que se obtuvo un resultado de VAN negativo de -1706 MMUS\$.

En el análisis de sensibilidad se procedió a variar el financiamiento, precio y producción. En el primer caso se vario el financiamiento dejando fijo el precio base, los resultados muestran que para el precio de 4,61 US\$/MMBTU no existe financiamiento que permita que le proyecto sea viable económicamente.

Se analizo que para el aumento de precio de 50%, a diferentes financiamientos se obtiene un rango de rentabilidad para inversiones con un 90% de financiamiento, obteniendo un VAN para 100% de financiamiento de 105,15 MMUS\$ y un TIR de 20%.

Así mismo se realizo el mismo análisis para un aumento del 75% de precio, los resultados muestran que con un 54.3% de financiamiento, comienza a ser rentable el proyecto con un VAN de 165.89 MMUS\$ para un financiamiento de 70%.

Finalmente si el precio aumenta en un 100% y se utiliza sobre un 18,5% de financiamientos, el proyecto comienza a obtener rentabilidad positiva respecto al VAN. Revisando solo el aumento de precio, la rentabilidad comienza a ser positiva (VAN+) sobre los 9.8 US\$/MMBTU. Al aumentar la producción los precios mínimos para que sea rentable son 8.8 US\$/MMBTU para una producción de 7 MMsm³/día., 8.37 US\$/MMBTU para 9 MMsm³/día., 8.05 US\$/MMBTU para 11 MMsm³/día y 7.4 US\$/MMBTU para 15 MMsm³/día.

La producción mínima para los ingresos proyectados no es rentable para ninguna capacidad sin embargo los precios de 50%, 75% y 100% para las distintas capacidades se obtienen que sus capacidades mínimas que hacen que el proyecto sea rentable son 18.57 MMsm³/día, 10.78 MMsm³/día y 5.65 MMsm³/día respectivamente

El mejor escenario que se visualiza es cuando el precio aumenta en un 75% y un financiamiento de un 100%, sin embargo el precio es un factor mucho mas sensible en la rentabilidad del proyecto. Por lo tanto si el precio aumentara en un 100% a una capacidad de 9 MMsm³/día se obtiene mejor rentabilidad (VAN = 514 MMUS\$) siendo este escenario mas probable que otros por motivos técnico-económicos.

La viabilidad técnica de todas las propuestas para extracción de gas natural, a partir de hidratos de gas, serán posibles en la medida que la ciencia y tecnología se comuniquen en forma mas directa y productiva. Sin embargo los logros humanos siempre tenderán a tener nuevos límites de investigación para la creación, optimización y mejoramiento continuo de las tecnologías en desarrollo. Como una primera aproximación a los estudios mas detallados de extracción de hidratos de gas, se logra un diseño del proceso de extracción no comprobado en terreno, basado en experiencias en pozos de estudio. Las probabilidades que este tipo de extracción sea posible en un futuro crecen día a día y se convierte en una responsabilidad ambiental que las generaciones de científicos e ingenieros que deberán decidir si su extracción debe ser llevada a cabo.

ANEXO A1

FIGURAS CAPITULO 1

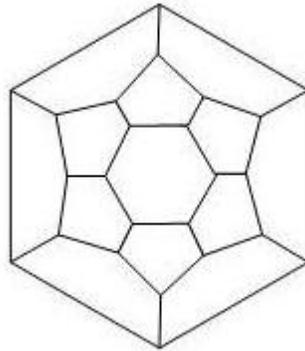


Figure 1.4: Diagrama de Schlegel para Tetradehedro ($5^{12}6^2$).

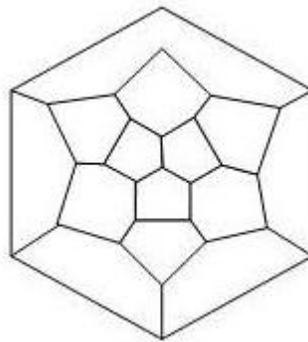


Figura 1.5: Diagrama de Schlegel para Hexadecahedro ($5^{12}6^4$).

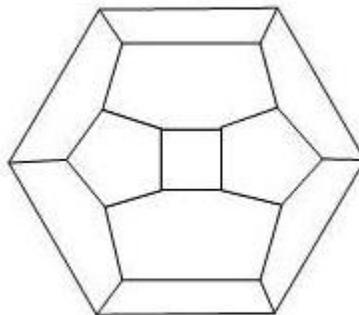


Figura 1.6: Diagrama de Schlegel para Irregular dodecahedron ($4^3 5^6 6^3$).

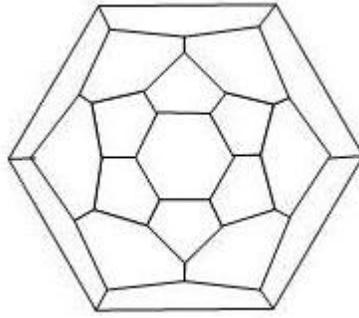


Figura 1.7: Diagrama de Schlegel para Icosahedron's ($5^{12}6^8$).

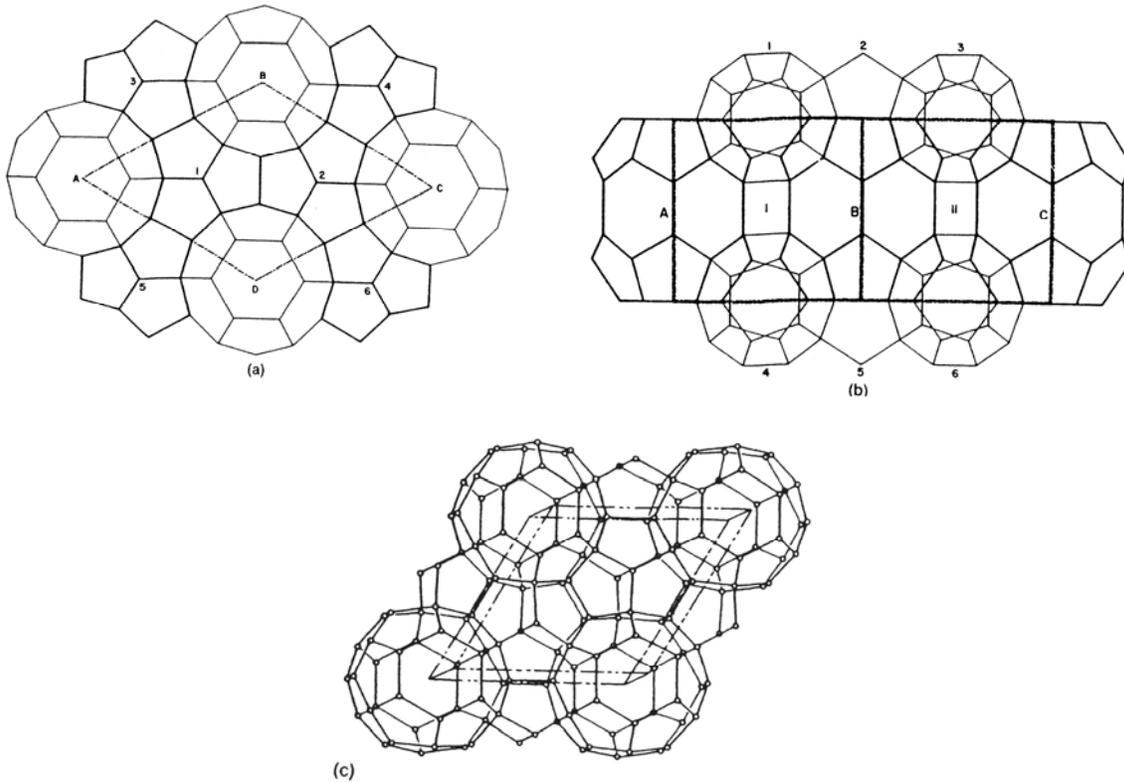


Figura 1.11: Perspectivas para la estructura sH.

- a) Vista superior de celda unitaria estructura H.A1
- b) Vista superior de celda unitaria estructura H.A1
- c) Celda unitaria cristal de hidrato para estructura H.....A1

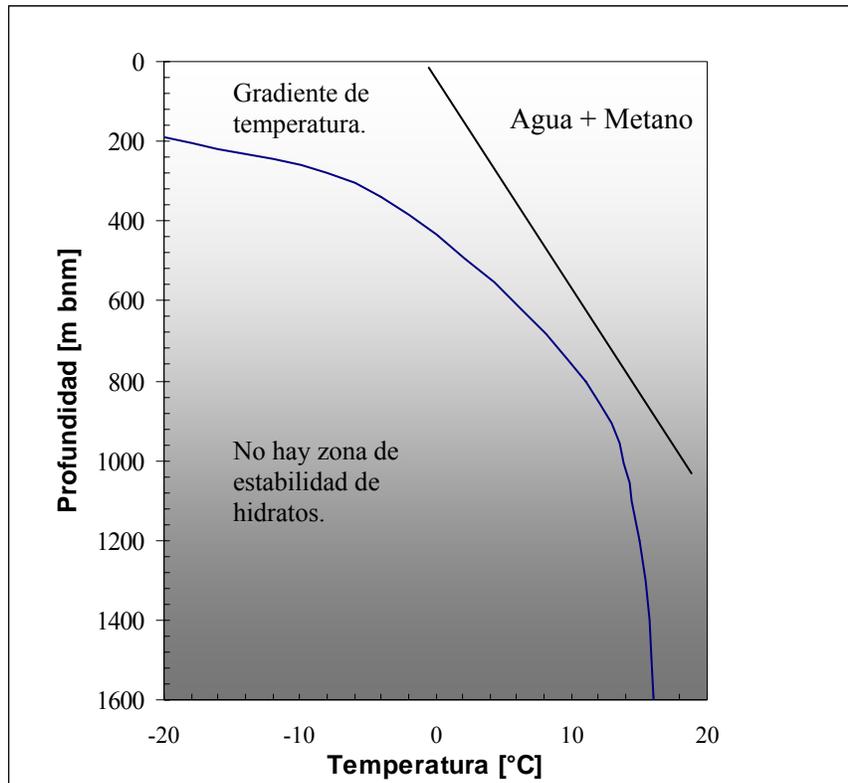


Figura 1.18: Diagrama de estabilidad de hidratos a latitudes subsolares



Figura 1.20: Vetas de hidratos de gas en sedimentos



Figura 1.21: Hidratos de gas en granos diseminados en un testigo de Mallik (Canada)

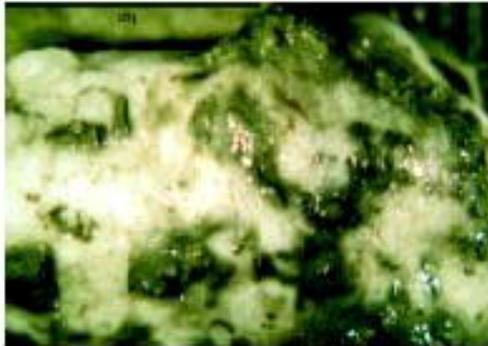


Figura 1.22: Nódulos de hidratos de gas en un testigo sacado por la ODP, Leg 164, Universidad de Tokio.



Figura 1.23: Capas masivas de hidratos puro obtenido en un testigo en Vancouver Island.

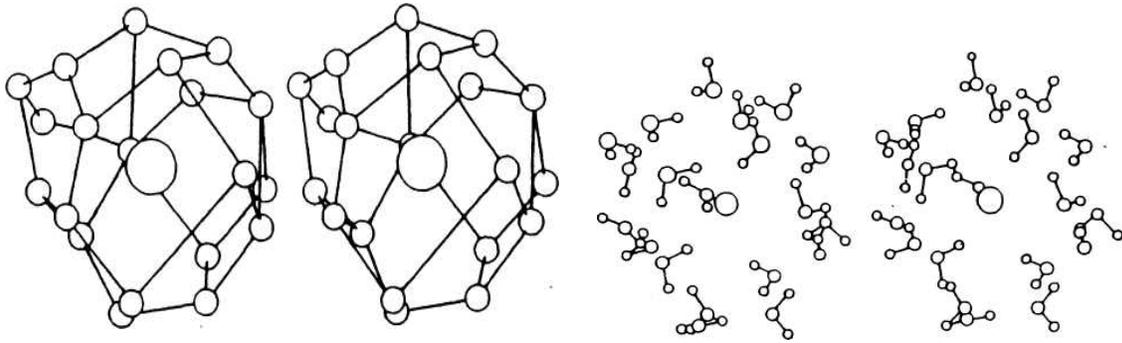


Figure 1.24: Vista estereográfica de la alineación del racimo de las moléculas de agua por una molécula apolar disuelta (círculos grandes) sacada desde estudios de simulación de Monte.

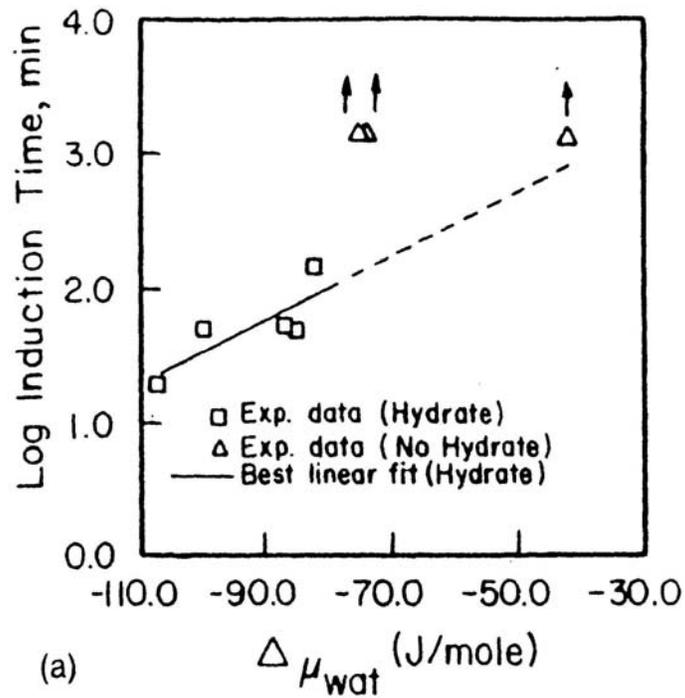


Figura 1.36a: Datos y correlación independiente para los tiempos de nucleación de Skoberg 1993.

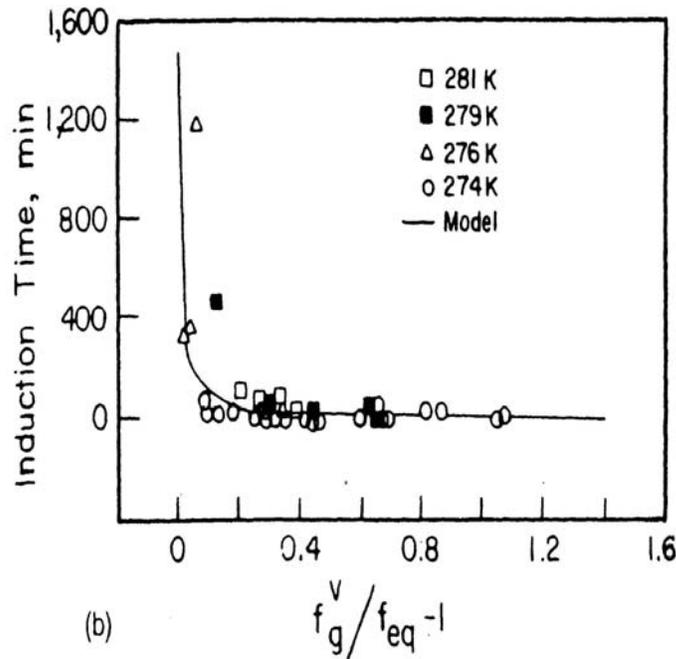


Figura 1.36b: Datos y cuatro correlaciones independiente para los tiempos de nucleación de Natarajan (1993)

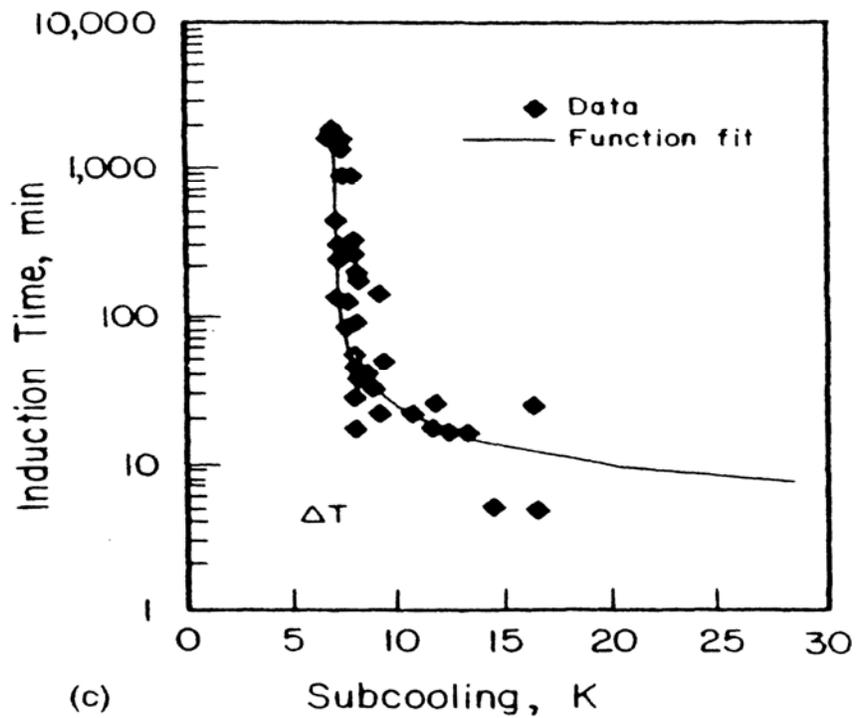


Figura 1.36c: Datos y cuatro correlaciones independiente para los tiempos de nucleación de Yousif (1994)

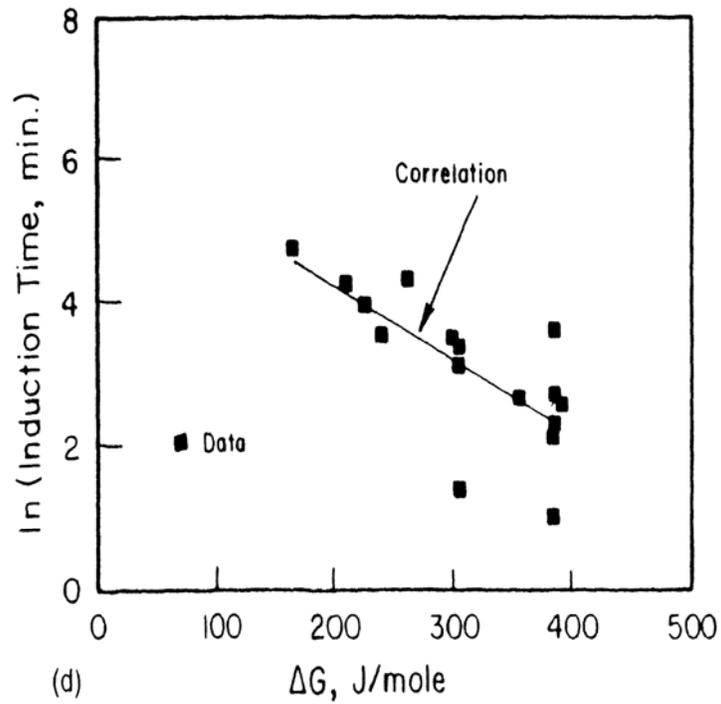


Figura 1.36d: Datos y correlación independiente para los tiempos de nucleación de Christiansen & Sloan (1995)

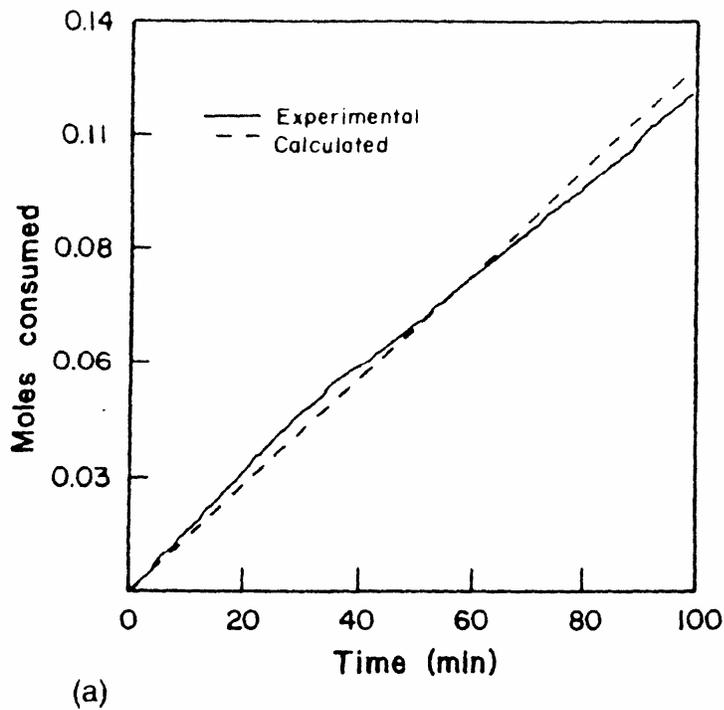
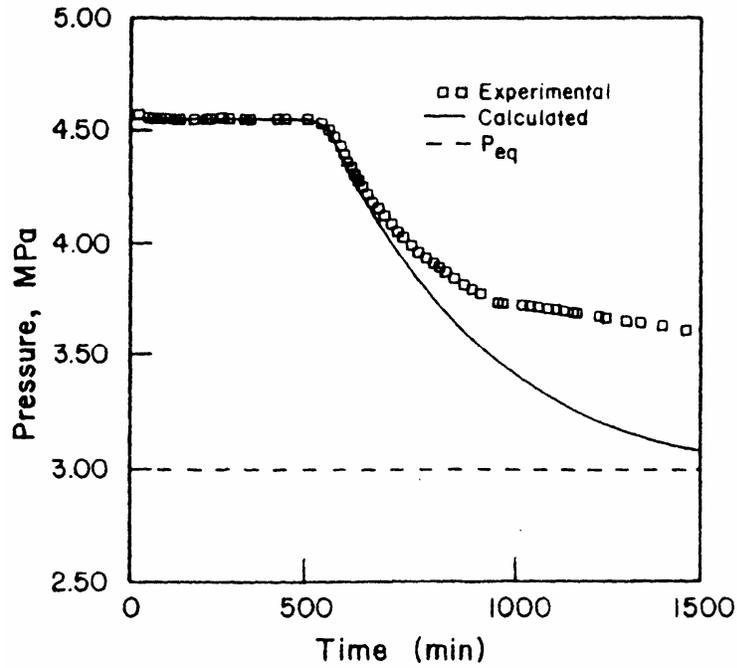


Figure 1.39: Datos experimentales de crecimiento de hidratos v/s datos calculados por el modelo de Skovborg-Rasmussen.



(b)

Figure 1.39: Datos experimentales de crecimiento de hidratos v/s datos calculados por el modelo de Skovborg-Rasmussen.

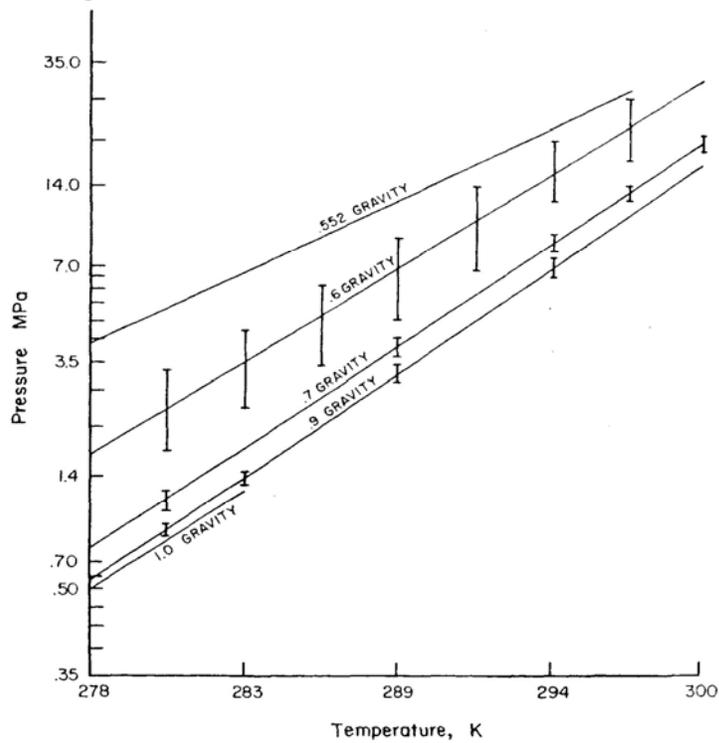


Figura 1.45: Cartas de gravedad del gas con barras de error (Sloan 1984).

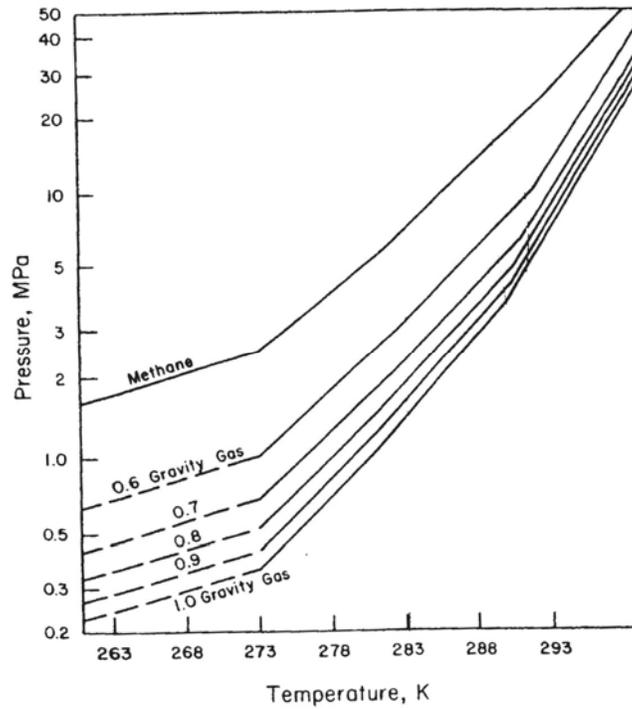


Figura 1.46: Cartas de gravedad para predicción trifásica de presión y temperatura. (Katz, 1945).

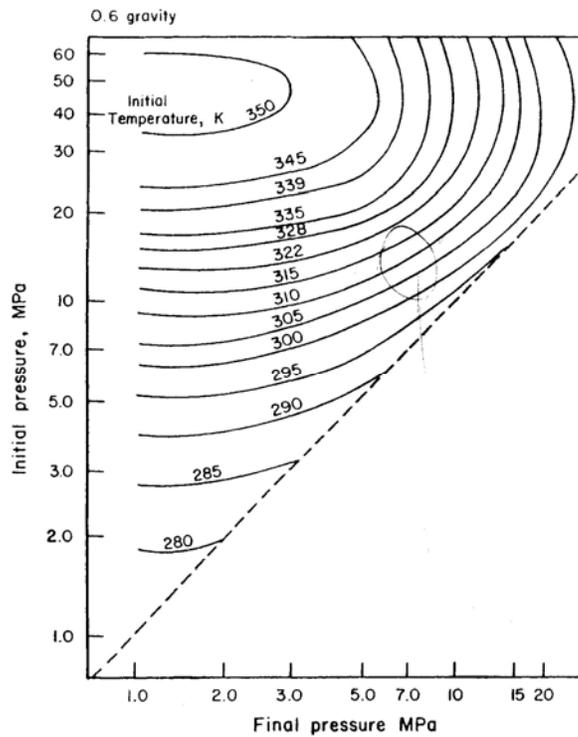


Figura 1.47: Curvas Joule-Thomson con limite de 0.6 Expansión de gravedad del Gas. (Katz, 1945).

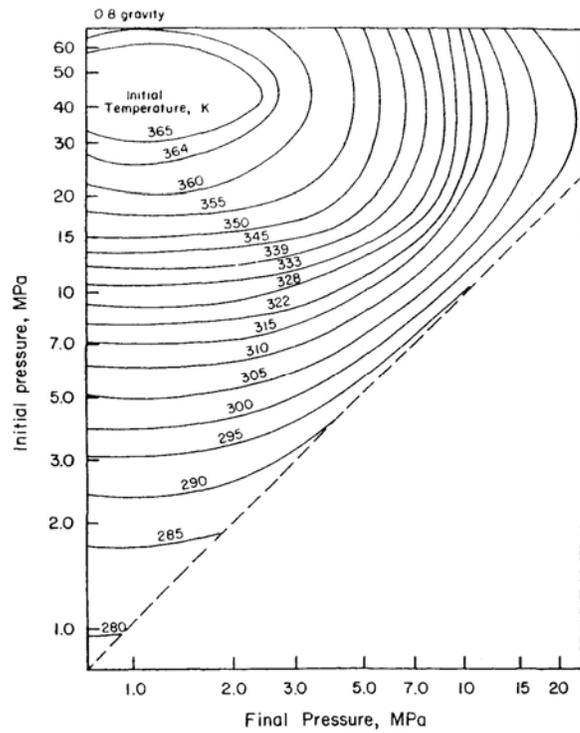


Figura 1.48: Curvas Joule-Thomson con limite de 0.8 Expansión de gravedad del Gas. (Katz, 1945).

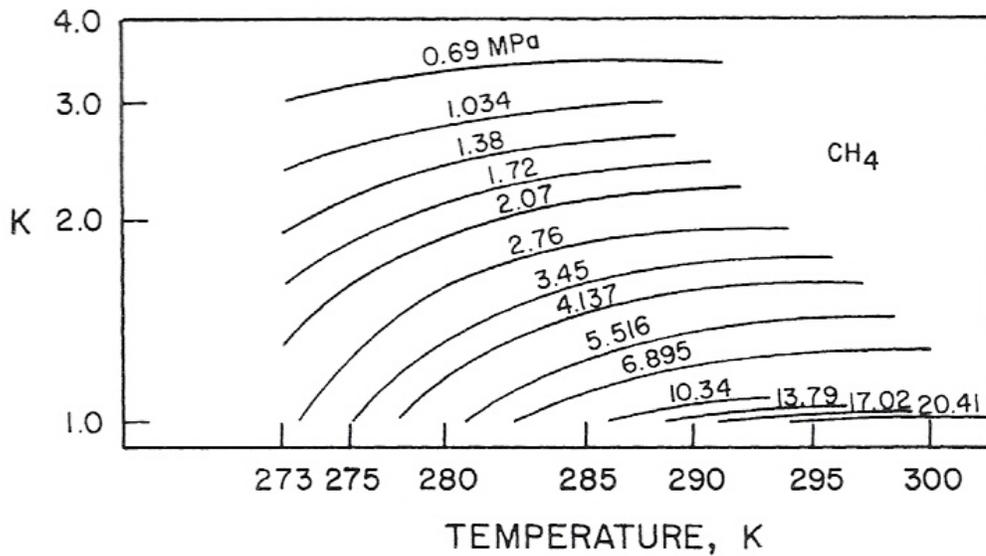


Figura 1.49: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el metano (Carson and Katz, 1942).

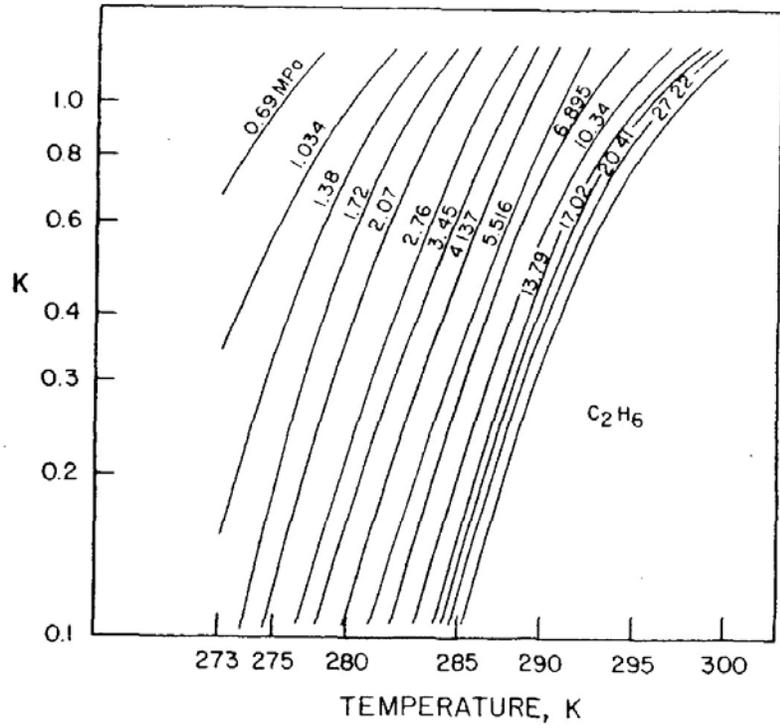


Figura 1.50: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el Etano (Carson and Katz, 1942).

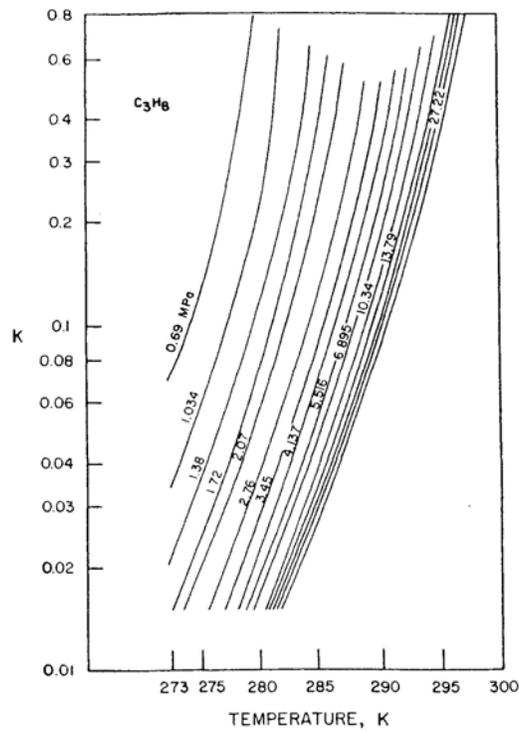


Figura 1.51: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el Propano (Carson and Katz, 1942).

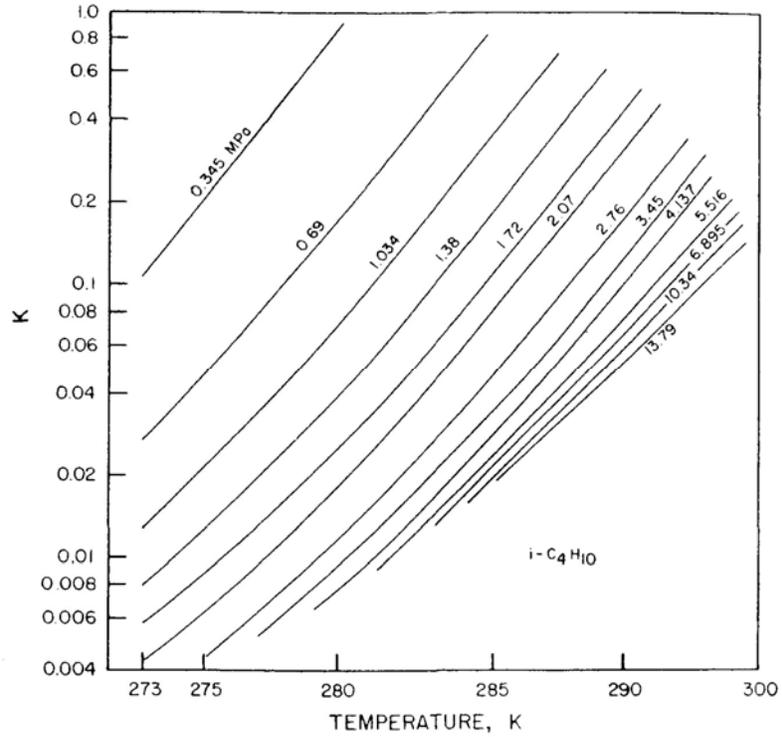


Figura 1.52: Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el Iso-butano (Wu et al., 1976).

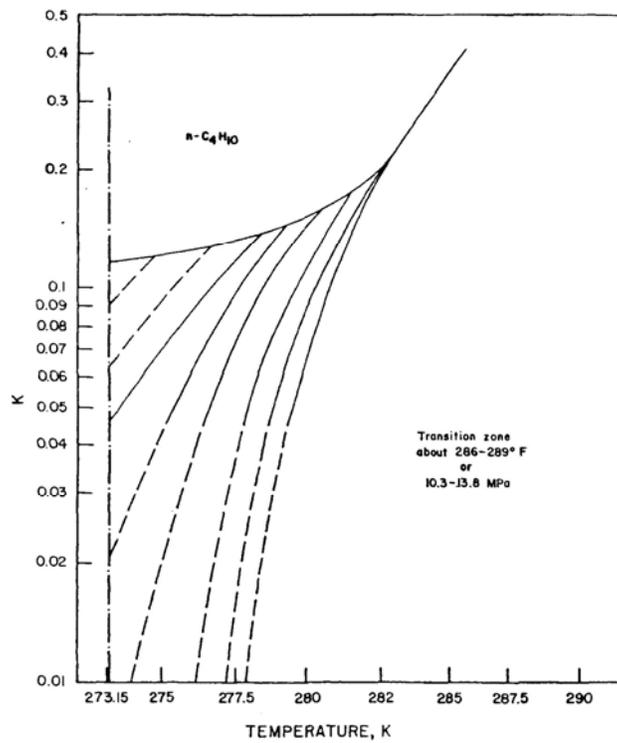


Figura 1.53 Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el Normal Butano

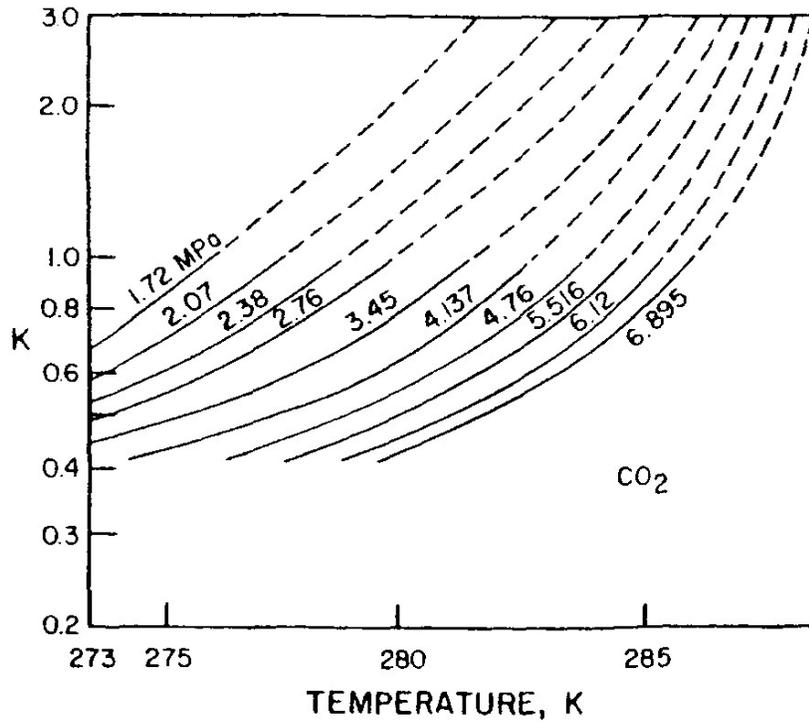


Figura 1.54 Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el Dióxido de carbono. (Unruh and Katz, 1949)

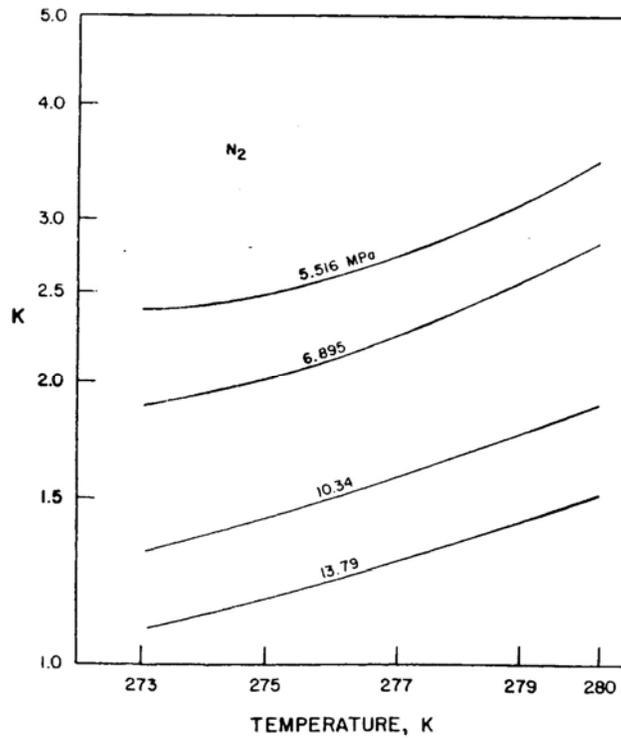


Figura 1.55 Cartas de coeficientes de distribución (K_v) para el nitrógeno.

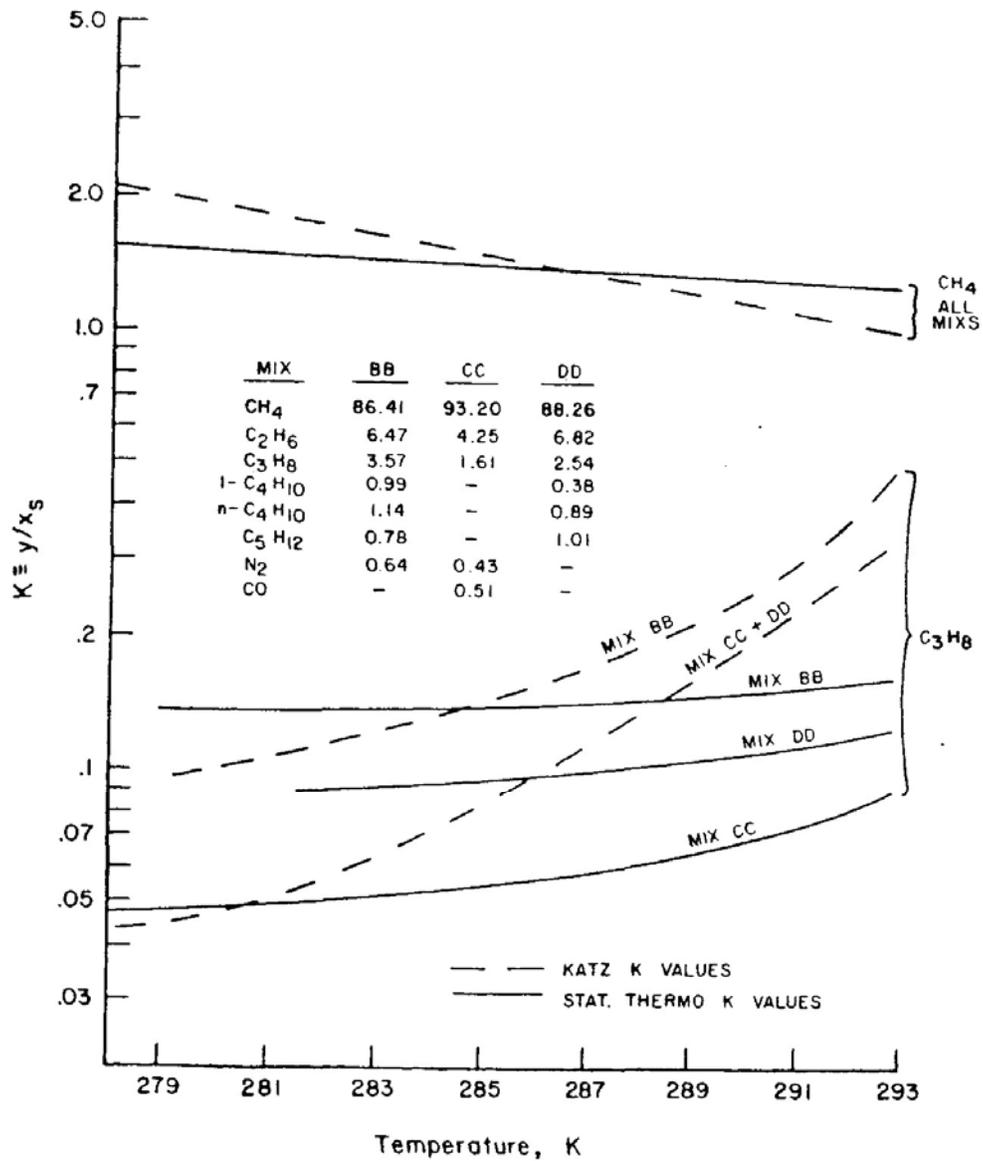


Figura 1.56: Cartas de Katz para los coeficientes de distribución (K_{vsi}) para el metano y propano (líneas discontinuas) y método termodinámico estadístico (líneas continuas).

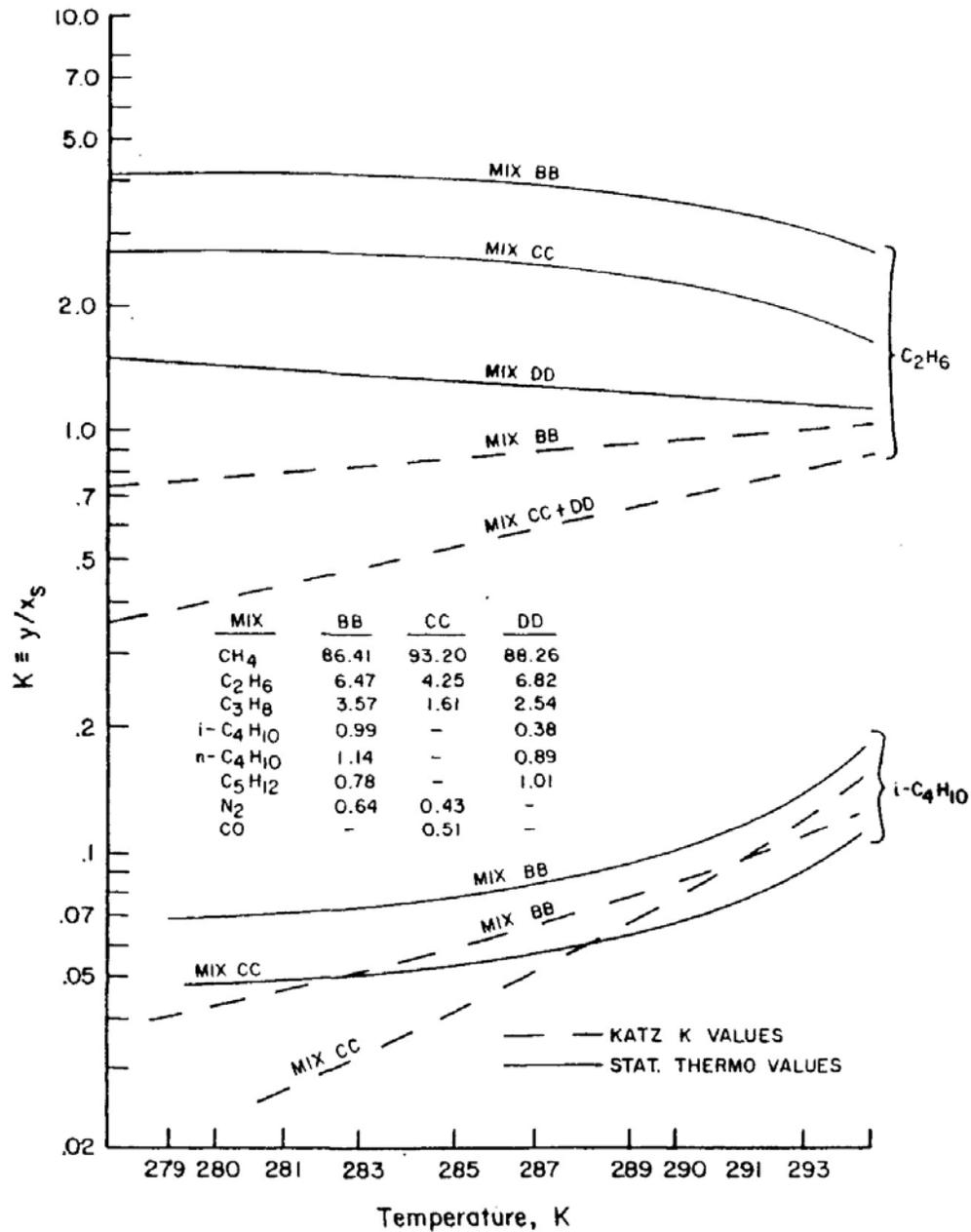


Figura 1.57: Cartas de Katz para los coeficientes de distribución (K_{vsi}) para el etano y Iso-butano (líneas discontinuas) y método termodinámico estadístico (líneas continuas).

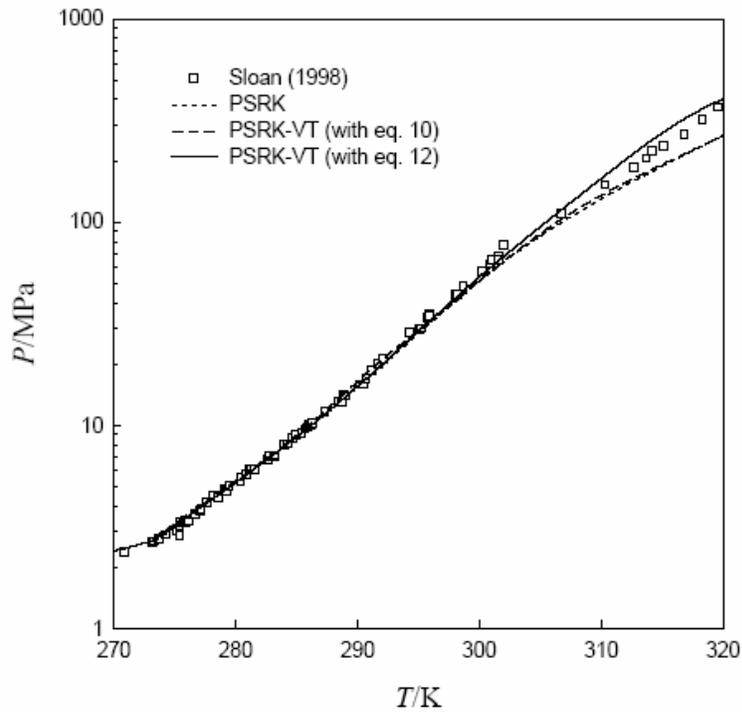


Figure 1.58: Comparación de datos experimentales con resultados obtenidos por método de predicción para hidratos de metano en región H-Lw-V de altas presiones.

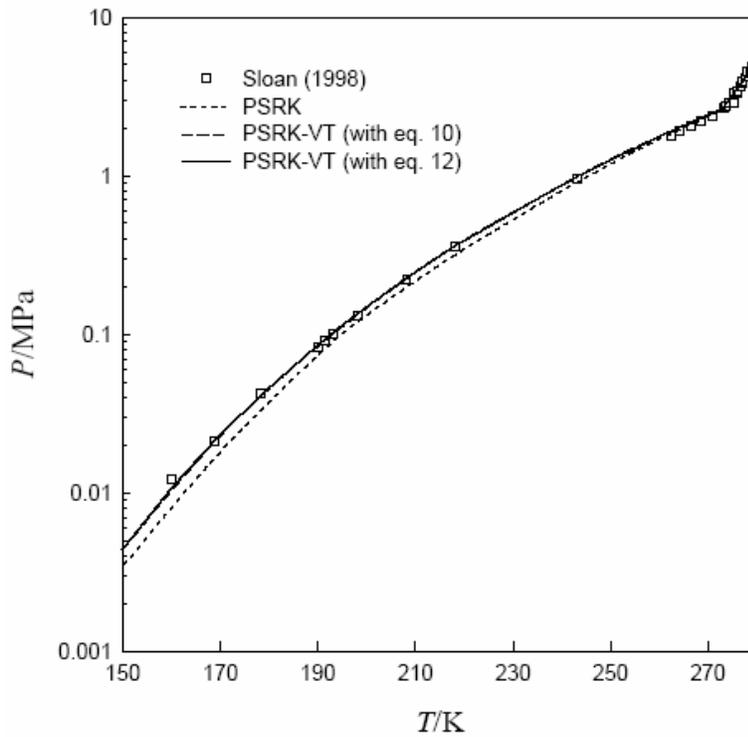


Figure 1.59: Comparación de datos experimentales con resultados obtenidos por método de predicción para hidratos de metano en región H-I-V de bajas presiones.

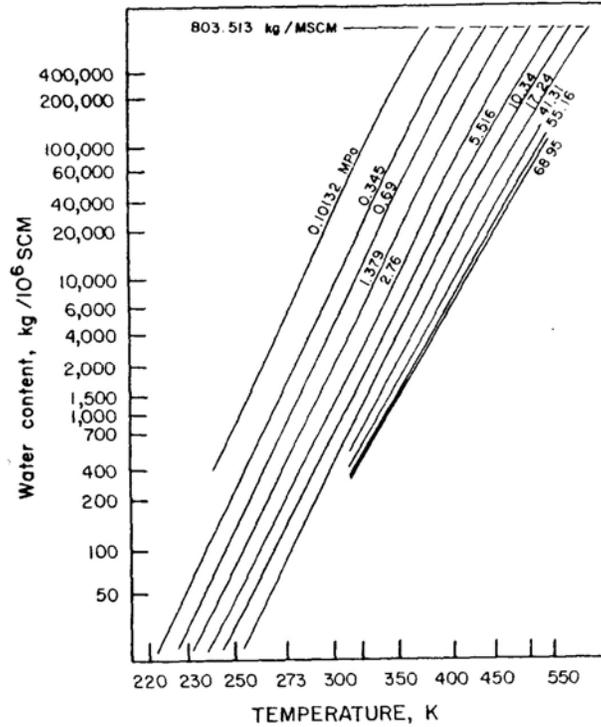


Figure 1.61: Contenido de aguas metaestable en el gas.

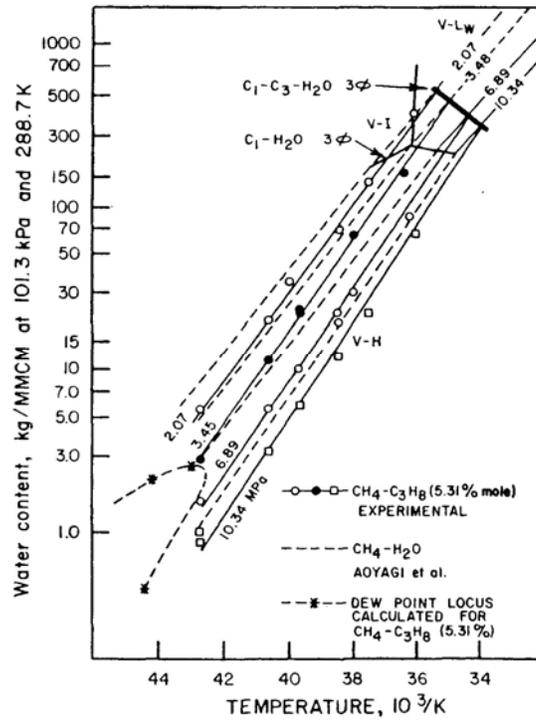


Figure 1.62: Cartas de contenido de agua en el equilibrio para metano (líneas discontinuas) y para metano + 5.31% de propano (líneas discontinuas).

ANEXO A2

TABLAS CAPITULO 1

Tabla 1.2: Descripción de la estructura de celdas para hidratos de metano [23].

Estructuras	I	II	H
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico	Hexagonal
Grupo especial	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Descripción del enrejado	Centrado en el cuerpo	Diamante	-
Parámetros enrejado	a =12	a =17,3	a =12,26 c =10,17
Formula ideal de la celda unitaria	6X·2Y·46H ₂ O	8X·16Y·136H ₂ O	6X·2Y·2Z·34H ₂ O

Número de posición atómica y lugares de simetría			
Estructura	I	II	H
X(d)	6,42 m	8,43 m	1,6/mm
Y(a)	2,m3	16,3 m	3,mmm
O(c)	6,42m	8,43 m	2,62m
O(i)	16,3 m	32,3 m	Desconocido
O(k)	24,m	96, m	Desconocido
(1/2H)(i)	16,3	32,3 m	Desconocido
3(1/2H)(k)	24,m	96, m	Desconocido
2(1/2H)(l)	48, 1	192, m	Desconocido

Tabla 1.25: Cartas de referencia para el método del valor de K.

Componente	Autor	Año
dióxido Carbón	Unruh and Katz	1949
Acido sulfhídrico	Noaker and Katz	1954
Nitrógeno	Jhaveri and Robinson	1965
iso-butano	Wu et al	1976
n-butano	Poettmann	1984
Estructura hidrato	Mannet al	1989

Tabla 1.26: Parámetros y Exactitud de predicción según Ecuación 1.58.

	A	B	C	D	E
CH ₄	1,63636	0	0	31,6621	-49,3534
C ₂ H ₆	6,41934	0	0	-290	2629,1
C ₃ H ₈	-8	0	0	47,056	0
i-C ₄ H ₁₀	-2,17137		0	0	0
n-C ₄ H ₁₀	-37,211	0,86564	0	732,2	0
N ₂	2	0	-0,001356	-6,187	0
CO ₂	9,0242	0	0	-207,033	0
H ₂ S	-4,7071	0,06192	0	83	0
Componente	F	G	H	I	
CH ₄	-5,31E-06	0	0	0,128525	
C ₂ H ₆	0	0	-9,00E-08	0,129759	
C ₃ H ₈	-1,17E-06	7,15E-04	0	0	
i-C ₄ H ₁₀	0	1,25E-03	1,00E-08	0,166097	
n-C ₄ H ₁₀	0	0	9,37E-06	-1,07657	
N ₂	0	0	2,50E-07	0	
CO ₂	4,66E-05	-6,99E-03	-2,89E-06	-6,22E-03	
H ₂ S	-7,39E-06	0	0	0,240869	
Componente	J	K	L	M	N
CH ₄	-0.78338	0,0	0,0	0 0	-5,36
C ₂ H ₆	-1,19703	-8.46E4	-71,0352	0,596404	-4,74
C ₃ H ₈	0.12348	1,669E+04	0 0	0,23319	0.0
i-C ₄ H ₁₀	-2,75945	0.0	0 0	0.0	o.o
n-C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	-66,221	0.0	0.0
N ₂	0,0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂	0.0	0 0	0.0	0,27098	0.0
H ₂ S	-0,64405	0.0	0.0	0 0	-12,70
Componente	O	P	Q	R	Corr Coeff
CH ₄	0.0	-2.3E-7	-2,00E-08	0,0	0 999
C ₂ H ₆	7,82E+04	0.0	0.0	0.0	0.998
C ₃ H ₈	-4.48E+4	5.5E-6	0 0	0.0	0.998
i-C ₄ H ₁₀	-8,84E+02	0.0	-5,40E-07	-1,00E-08	0.999
n-C ₄ H ₁₀	9,17E+05	0.0	4.98E-6	-1.26E-6	0,996
N ₂	5,87E+05	0	1.0E-8	1,1E-7	0.999
CO ₂	0 0	8,82E-05	2.55E-6	0 0	0,996
H ₂ S	0.0	-1,30E-06	0 0	0.0	0 999

Tabla 1.33: Exactitud de la ecuación de Clausius-Clapeyron para calor de disociación de hidratos a gas y agua.

Componente	ΔH calculado (kJ/mol)	ΔH medido. (kJ/mol)
Metano	56,9	54,2
Etano	71,1	71,8
Propano	126	129,2
Isobutano	130,4	133,2

Tabla 1.34: Calor de disociación para la estructura H (ΔH) a 273 15 K.

Huésped	-Pendiente (1/K)	Comp z_{CH_4}	ΔH (kJ/mol)
2-Metilbutano	9,333	0,931	72 24
2,2-Dimetilbutano	10,118	0,964 1	81 10
2,3-Dimetilbutano	10,324	0,9555	82 0)
2,2,3-Trimetilbutano	9,289	0,9688	74 66
2,2-Dimetilpentano	8,006	0 9279	61.76
3,3-Dimetilpentano	9,906	0,9584	78 93
Metil-ciclo pentano	10,384	0.9578	82 68
Etil-ciclopentano	10,632	0.9595	8481
Metil-ciclohexano	10,173	0,9650	81 hi
1,1 -Dimetil-ciclohexano	10,465	0,9750	84.83
cis-1,2-Dimetilciclohexano	10.161	0.9624	8130
Ciclo-heptano	10,568	0 9504	83.50
Ciclo-octano	10,568	0 9641	8470
Adainatano	7,899	0.9579	62 90
Ciclo-hepteno	7,651	0,9508	60.48
cis-Ciclo-octeno	9,445	0.9616	75 51
2,3-Dimetil-1-buteno	9,709	0 9431	7d 12
3,3-Dimetil-1-buteno	9,704	0.9529	76.87
3,3 -Dimetil-1 -butino	9,228	0.9246	70.93

Tabla 1.35: Numero de hidratación (M–nH₂O) para hidratos con componentes simples de gas (Handa, 1986b,c).

Componente	n	Reference
Metano	6.00	Handa (1986b,c)
	5.77	Glew(1982)
	7.00	Roberts et al. (1941)
	7.18	Frost and Deaton (1946)
	6.00	Galloway et al (1970)
	7.4	deRooetal. (1983)
	6.3	deRooetal (1983)
	7.67	Handa (1986b, c)
Etano	7.00	Roberts et al (1941)
	8.25	Frost and Deaton (1946)
	8.24	Galloway et al (1970)
	17.0	Handa (1986b. c)
Propano	5.7	Miller and Strong (1946)
	17.95	Frost and Deaton (1946)
	18.0	Knoxetal (1961)
	17.0	Cady (1983a)
	17.0	Handa (1986c)
Isobutano	171	Uclnda and Hayano (1964)
	17.5	Rouhei and Barduhii (1969)

Tabla 1.36: Entalpía de formación de hidratos para condiciones trifásicas para componentes simples del gas natural, utilizando; $\Delta H[\text{cal/gmol}] = a + b/T[\text{K}]$.

Componente	Tipo	T Rango (°C)	a x 10 ³	b
Metano	Lw-H-V	0 to 25	13.521	-4.02
Metano	I-H-V	-25 to 0	6.534	-11.97
Etano	Lw-H-V	0 to 14	13.254	-15.00
Etano	I-H-V	-25 to 0	8.458	-9.59
Propano	Lw-H-V	0 to 5	-37.752	250.09
Propano	I-H-V	-25 to 0	7.609	-490
Dióxido Carbono	Lw-H-V	0 to 11	19.199	-1495
Dióxido Carbono	J-H-V	-25 to 0	9.290	-12.93
Nitrógeno	Lw-H-V	0 to 25	6.188	18.37
Nitrógeno	I-H-V	-25 to 0	4.934	-9.04
Acido sulfhídrico	Lw-H-V	0 to 25	6.782	31.45
Acido sulfhídrico	I-H-V	-25 to 0	8488	-7.81

ANEXO B1



Figura 2.18: Vista aerea de la zona siberiana de Messoyakha
(From: Tanahashi, 2003).

ANEXO B2

TABLAS CAPITULO 2

Table 2.4: Experimental conditions for hydrate dissociation by methanol injection

RUN #	RUN TIME (min)	METHANOL INJECTION RATE (cm ³ /s)	INITIAL METHANOL [C] (Wt %)	FINAL METHANOL [C] (Wt %)	AVERAGE RUN PRESSURE (kPa)	Methanol TEMP. (°C)
1	29	20.50	30.0	26.7	4412	7.4-14.6
2	48	13.67	30.0	26.6	4522	8.1- 14.8
3	56	7.33	30.0	27.0	4247	9.6-17.4
4	49	26.67	30.0	23.9	4747	8.1 -16.6
5	44	26.67	20.0	17.1	4745	8.6-15.3
6	43	26.67	20.0	17.2	4747	9.7-16.3
7	53	26.67	10.0	8.9	4693	9.1- 15.6

Table 2.5: Properties of methane hydrate cores used in the study of hydrate dissociation by ethylene glycol injection

RUN NUMBER	CORE LENGTH (cm)	AMOUNT OF H ₂ O IN THE CORE	INITIAL CORE POROSITY %	HYDRATE FORMATION PERIOD (Hr)	CONVERSION OF H ₂ O TO HYDRATES (%)	VOL% HYDRATES IN THE CORE
1	21.5	806.0	49.5	46	54.7	32
2	21.5	805.0	49.6	91	68.3	40
3	21.7	805.0	50.1	145	71.2	41
4	21.6	805.0	49.8	113	71.9	42
5	21.7	805.0	50.1	64	69.9	40
6	21.9	830.0	49.0	172	69.3	41
7	20.5	830.0	48.5	244	76.3	48

Tabla 2.14: Dimensión y capacidad del coselle.

Dimensiones Tuberías			Capacidad por Coselle		
O.D.	6,625	inch	GHV	1150	Btu/scf
Wall	0,25	inch	Stored gas wt.	61	Ton.
Length	10,6	mi	Stored gas Temp.	50	°F
Total Vol.	11500	ft ³	Stored gas pressure	3000	psig
Pipe wt.	435	Ton.	Sales gas stored	3,2	MMscf
Container Wt.	40	Ton.		3700	MM Btu

Tabla 2.15: Dimensiones de un carguero de GNC con coselle.

Características Principales		
Deadweight	60000	ton
Ships Steel	16000	ton
Speed	15,5	knots
Length	243	m
Beam	38	m
Depth	26	m
Loaded draft	10,3	m
# Coselles	108	
Gas capacity	330	MMscf

REFERENCIAS

Referencias introducción

- [1] **Kvenvolden, K. A.**, A major reservoir of carbon in the shallow geosphere, Chemical Geology, E-71, 41-51 1988a
- [2] **U.S Department of energy, office of fossil energy**, A Strategy for Methane Hydrate Research and Development (August 1998)
- [3] **Tanahashi**, Gas field of Messoyakha, 2003

Referencias Capitulo 1

Sección 1.1 a 1.5

- [1] Jeffrey G.A, *Inclusion Compounds Voll*, Acad Press, (j.L Atwood, JED. DaviesDD MacNichol, Eds), 135, 1984
- [2] Rodger, P. M, Journals Physic and chemical, 94. 6080, 1990b
- [3] Euclid (fl. C 300 B.C) Element Book XII Concluding Scholium. Encyclopedia
- [4] Angell, C.A, In water: A comprehensive Treatise (vol 7), (F. Franks, ed), Plenum Press, New York, 1982
- [5] Allen 1964
- [6] Udachin et al (1996)
- [7] Ripmeester et Al. (1988)
- [8] Davidson (1973)
- [9] Dyadin et al (1991)
- [10] McMullan and Jeffrey (1965)
- [11] Ripmeester et al 1987
- [12] Stackelberg 1956
- [13] Jeffrey and McMullan 1967
- [14] Davison and Ripmeester 1984
- [15] Davidson (1971)

- [16] Kuhs et al (1996)
- [17] Stackelberg and Jahns (1954)
- [18] Davison and co-worker 1977-1984
- [19] Ripmeester and Ratcliffe (1990)
- [20] van der Waals and Platteeuw 1959
- [21] Sitio Web de la National Energy Technology Laboratory (NETL))
<http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/FutureSupply/MethaneHydrates/maincontent.htm>
- [22] Centro de Investigación de hidratos de gas de la Universidad de Heriot Watt).
- [23] Sloan, E.D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Segunda edición, 1995.
- [24] Macleod, M.K., "Gas Hydrate in Ocean bottom Sediment" The American Association of petroleum geologist, 1983

Sección 1.6

- [1] Stoll and Bryan 1979
- [2] Cook and Laubitz 1981
- [3] Ross and Anderson 1982
- [4] Cook and Leaist 1983
- [5] Asher 1987
- [6] Anderson, Backström and Ross 1982
- [7] Tse et al 1983b,1984, 1987
- [8] Tse and White 1988
- [9] Roberts et al (1984)
- [10] Tse et al (1987a)
- [11] Stephen Prensky, 1995: Summary of published values for properties of ice and pure gas hydrates modified from Davidson, 1983

Sección 1.7 y 1.8

- [1] Frank and co-workers (1945, 1957, 1968, 1970) and Nemethy and Scheraga (1962a)
- [2] Narten and Levy (1969)

- [3] Rahman and Stillinger (1973), Stillinger and Rahman (1974) with support both in the highly supercooled water data and simulations of Angell(1982), Speedy (1987), Stanley et al (1993), and Poole et al (1993) Dore(J988)
- [4] Stillinger (1980)
- [5] Angell (1982) and Speedy (1987) and Speedy et al (1987)
- [6] Chen (1980) and (Plummer and Chen, 1987)
- [7] Makogon (1974)
- [8] Tanaka (1996)
- [9] Miller and Hildebrand (1968)
- [10] (Franks and Reid, 1973)
- [11] Himmelblau (1959)
- [12] McAuliffe (1966)
- [13] Franks and Reid, 1973
- [14] Haymet (1994)
- [15] Glew (1962)
- [16] Frank and Evans (1945).
- [17] Frank and Quist (1961), Nemethy and Scheraga (1962b), and Frank and Franks (1968).
- [18] Geiger et al (1979), Dang (1985), Owicki and Scheraga (1977), Swaminathan et al (1977), Stillinger (1980)
- [19] Long and Sloan (1993)
- [20] Franks (1975) and Ben-Nairn (1980)
- [21] Alexander et al (1971)
- [22] Ostwald (1900) Miers and Isaac (1907)
- [23] Mullin and Jancic, 1979)
- [24] Englezos and Bishnoi, (1988b)
- [25] Mullin (19^C)3. p 117)
- [26] Mullin (1993, p 172fT)
- [27] Englezos el al (1987a) and Englezos and Bishnoi (1988b)
- [28] Chen (1980, p. 7)
- [29] Larson and Garside (1986)

- [30] Angell, C. A., and E. J. Sare, *Science*, **168**, 280 (1970).
- [31] Mullin (1993, p. 182,183)
- [32] Barlow and Haymet (1995)
- [33] Christiansen and Sloan, 1994)
- [34] Sloan, 1990, Sloan and Fleyfel, 1991, Muller-Bongartz et al., 1992)
- [35] Bansal (1994)
- [36] Makogon (1977, p.208)
- [37] Handa, 1990.
- [38] Bernard et al (1997)
- [39] Englezos and Bishnoi (1988b)
- [40] Natarajan (1993)
- [41] Skovborg (1993)
- [42] Byk and Fomina (1968)
- [43] Hwang et al. (1990)
- [44] Falabella (1975)
- [45] Hwang et al (1990)
- [46] Stern et al (1996)
- [47] Englezos et al (1987a)
- [48] Cherskiy et al. (1985)
- [49] Barlow and Haymet (1995) Bishnoi's laboratory the work of Parent (1993) y
Lingelem et al. (1994)
- [50] Scauzillo (1956)
- [51] Skovborg (1993)
- [52] Bridgman's (1912)
- [53] Makogon (1974)
- [54] Chen's (1980)
- [55] Vysniauskas and Bishnoi (1983b)
- [56] Lederhos (1996)
- [57] Mullin (1993) and Elwell and ScheeJ (1975) (see for example Bird et al 1960)
- [58] Nernst (1904)
- [59] Berg (1938) and Bunn (1949)

- [60] Berthoud (1912) and Valeton (1924)
- [61] Englezos et al (1987a,b)
- [62] Skovborg and Rasmussen (1994)
- [63] Sloan, E.D., “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, Segunda edición, (1998).
- [64] Elwell, D., Scheel, H.J., “Crystal Growth from High Temperature Solution”, Academic Press, (1975).
- [65] Skovborg used the software of Michelsen (1991) for the flash algorithm
- [66] Kamath et al. (1984) and Kamath and Holder (1987)
- [67] Selim and Sloan (1985)
- [68] Kim et al (1987)
- [69] Jamaluddin, A. K. M., Kalogerakis, N., and Bishnoi, P.R., 1989, Modelling of decomposition of a synthetic core of methane gas hydrate by coupling intrinsic kinetics with heat transfer rates: Can. Jour. Chem. Eng., **67**, 948-954.
- [70] Ullerich, J.W., M.S. Selim, E.D. Sloan. 1987. Theory and measurement of hydrate dissociation, AIChE Journal. **33**: 747-752.
- [71] Lysne, D.: An Experimental Study of Hydrate Plug Dissociation by Pressure Reduction, Norwegian University of Science and Technology (Trondheim), 1995.

Sección 1.9

- [1] Harmens and Sloan (1990),
- [2] Kobayashi (1951)
- [3] Kobayashi in Katz et al (1959)
- [4] Bourrie and Sloan (1986)
- [5] Kobayashi and Katz (1949)
- [6] Van der Waals and Platteeuw (1959)
- [7] Yoon, J.-H., M.-K. Chun, and H. Lee, *AIChE J.*, **48**, 1317 (2002).
- [8] Katz (1945)
- [9] Robinson and Mehla (1971)
- [10] Daubert (1987)

- [11] Mann et al, (1989)
- [12] Deaton and Frost (1946)
- [13] Katz (1972)
- [14] Schouten and co-workers (van Hinsberg et al., 1993, van Hinsberg and Schouten, 1994)
- [15] Ng and Robinson
- [16] Makogon (1981)
- [17] Nielsen and Bucklin (1983)
- [18] Franks (1973) and Ben Nairn, (1980)
- [19] Makogon (1981, p 134) and Berecz and Balla-Achs (1983, p 102)
- [20] Nakayama and Hashimoto (1980)
- [21] Svartas (1988)
- [22] Wallqvist (1991, 1992)
- [23] Nakayama (1997) and workers at the Canadian National Research Council
- [24] Yousif et al (1996)
- [25] Katz et al. (1959, p 218)
- [26] Nielsen and Bucklin (1983)
- [27] Makogon (1981, p 133)
- [28] Stange et al (1989)
- [29] Ng and Robinson (1983) (Nelson, 1973)
- [30] Hammerschmidt (1939)
- [31] Pieroen (1955) and Nielsen and Bucklin (1983)
- [32] Yamanlar et al., 1991
- [33] Nixdorf and Oellrich (1996)
- [34] Sloan et al., 1976, Cady, 1983a,b, Woolridge et al., 1987; Kobayashi et al., 1987
- [35] Olds et al (1942)
- [36] Skinner (1948)
- [37] McKetta and Wehe (1958)
- [38] Records and Seely (1951)
- [39] Kobayashi and Katz (1955)
- [40] Sloan et al (1976)

- [41] Song and Kobayashi (1982) Roberts, Brownscombe, and Howe (1940) Barrer and Edge (1967), Skovborg and Rasmussen (1994)
- [42] Holerbaum and Gmehling, 1991; Fisher and Gmehling, 1996; Gmehling et al., 1997; Horstmann et al., 2000
- [43] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).
- [44] Dahl. S., and M. L. Michelsen, *AIChE J.*, **36**, 1829 (1990).
- [45] van der Waals, J. H., and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959).
- [46] Yoon, J.-H., M.-K. Chun, and H. Lee, *AIChE J.*, **48**, 1317 (2002).
- [47] Hansen, H. K., P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2352 (1991).
- [48] Velikov V., S. Borick, and C. A. Angell, *Science*, **294**, 2335 (2001).
- [49] Ghormley, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1862 (1957),
- [50] McMillan, J. A., and S. C. Los, *J. Chem. Phys.*, **42**, 829 (1965).
- [51] Huron, M. J., and J. Vidal, *Fluid Phase Equil.*, **3**, 255 (1979).
- [52] Michelsen, M. L., *Fluid Phase Equil.*, **60**, 42 (1990a).& ichelsen, M. L., *Fluid Phase Equil.*, **60**, 213 (1990b).
- [53] Dahl. S., and M. L. Michelsen, *AIChE J.*, **36**, 1829 (1990)
- [54] Holerbaum, H., and J. Gmehling, *Fluid Phase Equil.*, **70**, 251 (1991).
- [55] Wilcox, Carson, y Katz (1941)
- [56] Carson y Katz (1942).
- [57] Kuhs et al (1996).
- [58] Mishima, O., and E. Stanley, *Nature*, **396**, 329 (1998).
- [59] Sloan, E.D., “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, Segunda edición, 1997.
- [60] Yoon, JH., Yamamoto, Y., Komai T., Kawamura T., “PSRK group Contribution Method for predicting Phase Equilibria of Gas Hydrate”, National Institute of Advanced Industrial Science and technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japón.
- [61] Deaton y Frost, 1946.

Referencias Capitulo 2

- [1] Stern, L.A., Kirby, H. S., Dirham, W.B., Circone, S., and Waite, W.F. "Laboratory síntesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behaviour", US Geological Survey, MS/977, Menlo Park, CA 94025 & U.C. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550. (2000).
- [2] Lewin Associates and Consultants (1983, p. 155).
- [3] Rose and Pfannkuch (1982a,b).
- [4] Trofimuk et al., (1980).
- [5] McGuire, PL, Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA-91-MS, Los Alamos, M (1981)
- [6] Marx, J.W., Langenheim , R.H. Trans AIME, 216, 312 (1959)
- [7] de Boer R.B., Houbolt J.J.H.C., Lagrand, J., Geol. En Mijnbouw 64,245 (1985),
- [8] Yousif, M.H., Li P.M, Selim, M. S., Sloan, E. D., Journal Inclus. Phenom. Memorial Volume, 8(1&2), 71 (1990)
- [9] Sturgeon-Berg, R.A., Permeability Reduction Effect due to Methane and Natural gas flow Trough wet porous Media, M.S. Thesis, Colorado School of mines, (1996)
- [10] Lysne, D., An experimental Study of hydrate plug dissociation by pressure reduction, D.Ing. Thesis, Norwegian Institute of technology, University of Trondheim, (1995)
- [11] Kamath, V.A., "Study of Heat Transfer Characteristics During Dissociation of Gas Hydrate in Porous Media", Ph:D. Dissertation U. Pittsburg, Univ. microfilms No. 8417404, Ann Arbor, MI (1984)
- [12] Bayles, G.A., Sawyer, W.K., Anada, H.R., Reddy, S., Malone, R.D., Chem. Eng Commun, 47, 225, (1986)
- [13] Selim, M.S, Sloan, E.D., "Modeling and dissociation of an IN-Situ Hydrate," SPE 13597, 75, Proc SPE California regional Meeting, March 27-29, 1985.
- [14] Selim, M.S, Sloan, E.D., "Hydrate Dissociation in Sediment", SPE 16859, 243, Proc 62nd SPE Annual Tech. Conf., Dallas, TX, Sept, 27-30, (1987).
- [15] Selim, M.S, Sloan, E.D., AIChE Journal, No 35 , 1049 (1989)

- [16] Ullerich, J.W., Selim, M.S, Sloan, E.D., *AIChE Journal*, 33, 747, (1987)
- [17] Jamaluddin, A.K.M., Kalogeraskis, N., Bishnoi, P.R., *Petroleum Soc. Can. Institute Mining* 89, 5, (1989)
- [18] Makogon, Y.F., Hydrates of Natural Gas, Moscow, Nedra, Izadatelstro, (1981).
- [19] Yousif, M.H., Abass, H., Selim, M.S., Sloan, E.D., “Experimental and Theoretical Investigation of Methane Gas Hydrate Dissociation in Porous Media,” SPE 18320, Proc. 63rd Annl Tech Conf of SPE, Houston, TX, October 2-5 1(988).
- [20] Durgut, I., Parlaktuna, M., "A Numerical Method for the Gas Production Process in Gas Hydrate Reservoirs", Proceedings 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, 2-6 June 1996, Toulouse, France, 549-556.
- [21] Ceyhan, N., Parlaktuna, M., “A Cyclic Steam Injection Model for Gas Production from a Hydrate Reservoir” Taylor & Francis, *Energy Sources*, 23, 437-447, (2001).
- [22] Verigin, N.N., Khbibullin, I.L., Khalikov, G.A., “Linear problem of the dissociation of the hydrates of a gas in a porous médium”, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Mekhnika Zhidkosti Gaza No1, 174 (1980)
- [23] McGuire (1981)
- [24] Holder and Angert (1982a,b)
- [25] Burshears et al. (1986)
- [26] Yousif et al. (1990)
- [27] Kamath et al. (1995)
- [28] Makogon, (1981)
- [29] Sira, J.H., Patil, S.L., Kamath, V.A., “Study of Hydrate Dissociation by Methanol and Glycol Injection”, SPE, 243, Proc 65nd SPE Annual Tech. Conf., Dallas, TX, Sept, 23-26, (1990)

- [30] Adquisition data from disociation experiment, Lobos-González, J.R., Kurasaki, R., Masutani, S., HNEI Laboratory.
- [31] Sumetz (1974)
- [32] Makogon (1981)
- [33] Kamath and Godbole (1987)
- [34] Bayles (1986)
- [35] Kamath et al., (1989), Sira et al., (1990), Sharma et al.,(1992)
- [36] Libro del paper de Hawaii capitulo 26 si no mal recuerdo.
- [37] Sheshukov (1972)
- [38] Makogon (1988b)
- [39] Krason and Finley (1992)
- [40] Poettmann (1988)
- [41] Source: http://www.niwa.co.nz/pubs/wa/12-2/images/tutira2_large.jpg/view
- [42] <http://www.davie.ca/eng/03/mas0301.htm>
- [43] http://www.naturalgas.org/images/semisubmersible_rig.jpg
- [44] http://www.kci-com.com/ezine_images/semi.jpg
- [45] <http://www.naturalgas.org/>

Referencias capitulo 5

- [1] FMC Technologies and MODEC Internacional, Daewoo Heavy Industries,
- [2] CNE, Comision Nacional de Energia, Gobierno de chile.