

## Predicción de la formación de los hidratos de gas utilizando ecuaciones de estado cúbicas (RK, PR)

Zúñiga Hinojosa María Antonieta<sup>1\*</sup>, García García Martín<sup>1</sup>, García Sánchez Fernando<sup>2</sup>, Macías Salinas Ricardo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

<sup>2</sup>Gerencia de Ingeniería de Recuperación Adicional, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Ciudad de México. C.P. 07730. México.

\*Autor para correspondencia: mzunigahinojosa@yahoo.com.mx

### Recibido:

4/junio/2016

### Aceptado:

9/agosto/2016

### Palabras clave

Hidratos de Gas, Ecuaciones de Estado Cúbicas, Modelo van der Waals-Platteeuw

### Keywords

Gas Hydrates, Cubic Equations of State, van der Waals-Platteeuw Model

### RESUMEN

En este trabajo se aplicó el modelo de van der Waals-Platteeuw (vdW-P) y las ecuaciones de estado cúbicas Redlich-Kwong (RK) y Peng-Robinson (PR) para predecir y calcular el comportamiento de fases de la formación de los hidratos de gas con gases hidrocarburo (e.g. metano, etano, propano, isobutano) utilizando el método simplex. El modelo vdW-P describe la fase hidrato utilizando las constantes de adsorción Langmuir para considerar las interacciones entre la molécula de gas y el agua en la rejilla del hidrato, mientras que las EdERK y PR se utilizan para modelar las fases fluidas. Los resultados de la formación de hidratos a diferentes temperaturas y presiones fueron comparados con datos experimentales reportados en la literatura. La comparación mostró una concordancia satisfactoria en las fases IHV y LwHV. Asimismo, se observó que la presión de formación de hidratos disminuye conforme la cadena del gas hidrocarburo se incrementa.

### ABSTRACT

In this work, van der Waals-Platteeuw (vdW-P) model and cubic equations of state Redlich-Kwong (RK) and Peng-Robinson (PR) coupled to simplex method were used to predict and calculate the phase behavior of the gas hydrates formation with hydrocarbon gases (e.g. methane, ethane, propane, isobutane). The vdW-P model was used to describe hydrate phase by using Langmuir adsorption constants to consider gas-water interactions in the inner hydrate cavities, while the RK and PR EoS were used to model fluid phases. The results of hydrate formation at different temperatures and pressures were compared with experimental data from literature. A good agreement between model prediction and experimental data reported in literature was observed in the hydrate formation for the IHL and LwHV phases. Likewise, it was showed that hydrate formation pressure is less as hydrocarbon gas chain increases.

### Introducción

Las mezclas multifásicas de los fluidos de yacimientos en aguas profundas son frecuentes en tuberías submarinas, donde las distancias de un campo petrolero a la planta de procesamiento son grandes, de tal manera que una caída de temperatura del agua marina (~4°C) puede presentarse. A medida que la presión en la tubería se incrementa hasta alcanzar muy altas presiones, las condiciones en la tubería pueden promover la formación de hidratos de gas. (Sloan y Koh, 2008) Puesto que la formación de hidratos de gas puede conducir al taponamiento de las tuberías y como consecuencia para la producción, es por ello de suma importancia valorar el riesgo de la formación de los hidratos de gas. (Tariq et al., 2014. Deepstar, 2001) Por otra parte, cuando el agua se aproxima a su punto de congelamiento, es posible la formación de rejillas de agua con cavidades en su interior, las cuales no son estables a menos que algunas de éstas se encuentren llenas de moléculas de gas. Los hidratos de gas son estructuras cristalinas que constan de moléculas de agua que en su interior albergan molécula(s) de gas; siendo su formación favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Cabe señalar que los hidratos de gas presentan dos tipos de estructura, tipo I y tipo II; el tipo de estructura depende del tamaño de la molécula de gas que se alberga en su interior. (Sloan, 1998) En general, la estructura de los hidratos de gas presenta una apariencia similar a la de la nieve o al hielo, pero puede mantenerse en tal estado a temperaturas muy por arriba del punto de congelamiento del agua. Para el modelamiento de los hidratos de gas actualmente se sigue utilizando el modelo de van der Waals-Platteeuw (1959), así como alguna de sus modificaciones (Parrish y Prausnitz, 1972, Holder et al., 1980, Ng y Robinson, 1980, Sloan, 1998, Klauda y Sandler, 2000, 2003, Ballard, 2002, Folas et al., 2007).

### Metodología

Los hidratos pueden formarse cuando el estado del hidrato es favorable energéticamente en comparación a un estado no hidrato (agua líquida o hielo). La transformación de agua a partir de un estado no hidrato a un estado hidrato puede visualizarse que consiste en dos etapas:

1. Agua líquida o hielo ( $\alpha$ ) → Rejilla de hidrato vacía ( $\beta$ )
2. Rejilla de hidrato vacía ( $\beta$ ) → Rejilla de hidrato llena (H)

$\alpha$ ,  $\beta$  y H identifican cada uno de los estados considerados. El estado  $\beta$  es hipotético y se considerasólo para facilitar los cálculos del hidrato, mientras que el estado energéticamente favorable (H o  $\alpha$ ) es aquel con menor potencial químico. El criterio de equilibrio se basa en  $\mu_H = \mu_W$ , donde  $\mu_H$  es el potencial químico en la fase hidrato y  $\mu_W$  es el potencial químico del agua ya sea en la fase líquida o en la fase hielo. Utilizando  $\mu_\beta$ , el potencial químico de una rejilla vacía como estado de referencia, la condición para el equilibrio puede reescribirse como:

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu_H \tag{Ec. 1}$$

$$\Delta\mu_W = \mu_\beta - \mu_W \tag{Ec. 2}$$

$$\Delta\mu_H = \mu_H - \mu_\beta \tag{Ec. 3}$$

### Cálculo de $\Delta\mu_W$

Saito et al. (1964) utilizaron el modelo de van der Waals-Platteeuw (1959) para predecir el equilibrio de fases de los hidratos de manera sistemática, donde se asume una relación de solución ideal entre el agua y la fase de gas disuelta. Para una solución ideal la siguiente relación puede obtenerse,

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu_W^i(x_W = 1.0) - RT \ln x_W \tag{Ec. 4}$$

$x_W$  es la fracción mol del agua en la fase líquida y  $\Delta\mu_W^i$  es sólo función de la presión y la temperatura, reescribiéndose como

$$d\left(\frac{\Delta\mu_W^i}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h_W^i}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{\Delta v_W^i}{RT}\right) dP \tag{Ec. 5}$$

$\Delta h_W^i$  y  $\Delta v_W^i$  son las diferencias de la entalpía molar y el volumen molar, respectivamente, entre la rejilla de hidrato vacía y la fase de hielo puro ( $T < 273.15K$ ) o la fase de agua líquida ( $T > 273.15K$ ).

Posteriormente, Parrish y Prausnitz (1972) desarrollaron un algoritmo para generalizar método de cálculo, además de sugerir una dependencia de temperatura y presión en  $\Delta\mu_W$ :

$$\frac{\Delta\mu_W(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0} + \int_0^{P_0} \frac{\Delta v_W^i}{RT_0} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_W^i}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_W^i}{RT_0} dP_R + \int_{P_R}^P \frac{\Delta v_W^i}{RT} dP - \ln x_W \tag{Ec. 6}$$

El primer término a la derecha  $\Delta\mu_W^0$  es  $\Delta\mu_W'$ , el cual representa la diferencia del potencial químico entre la rejilla del hidrato vacía y agua pura a la temperatura de referencia de 273.15K y una presión absoluta de cero. Este término corresponde al potencial químico de referencia, y debe ser determinado experimentalmente. El segundo término corrige el potencial químico del agua pura desde una presión cero a la presión de disociación de un hidrato de referencia a una temperatura  $T_0$ . El tercer y el cuarto término ( $\Delta h_W'$ ) y ( $\Delta v_W'$ ) son las diferencias de entalpía y volumen entre la rejilla del hidrato vacía y las fases de hielo puro o agua líquida; éstos términos corrigen el potencial químico de los cambios de temperatura y presión a lo largo de la curva del hidrato de referencia. El quinto término corrige el potencial químico desde la presión de disociación del hidrato de referencia hasta la presión final,  $P$ . Finalmente, el último término corrige el potencial químico desde una fase de agua pura o hielo puro a una solución rica en agua. Cabe señalar que, a temperaturas menores de 273.15 K,  $x_W$  es la unidad.

Holder et al. (1980) presentaron un método más sencillo, mismo que se utilizó para la realización de este trabajo, para calcular  $\Delta\mu_W$

$$\frac{\Delta\mu_W}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_W'}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_W'}{RT} dP - \ln \gamma_W x_W \quad (\text{Ec. 7})$$

Para el caso de la dependencia de la temperatura en el término de entalpía,  $\Delta h_W'$ , está dado por:

$$\Delta h_W' = \Delta h_W^0 + \int_T^{T_0} \Delta C p_W' dT \quad (\text{Ec. 8})$$

$\Delta h_W^0$  es la diferencia de la entalpía de referencia entre la rejilla del hidrato vacía y la fase de agua pura a la temperatura de referencia (273.15 K).  $\Delta C p_W'$  Es la diferencia de la capacidad calorífica entre la rejilla del hidrato vacía y el agua pura, cuya dependencia a la temperatura puede evaluarse de la siguiente relación

$$\Delta C p_W' = \Delta C p_W^0 + b(T - T_0) \quad (\text{Ec. 9})$$

$\Delta C p_W^0$  es la diferencia de la capacidad calorífica de referencia determinada experimentalmente y  $b$  es una constante ajustada a los datos experimentales. Las

propiedades de referencia utilizadas en este trabajo para calcular  $\Delta\mu_W$  se ubican en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros macroscópicos ajustados para la formación de hidratos (Sloan, 1998).

	Estructura I	Estructura II
$\Delta\mu_W^0$ (J/mol)	1263.0	883.8
$\Delta h_W^0$ hielo (J/mol)	1389.0	1025.0
$\Delta h_W^0$ líquido (J/mol)	-4620.5	-4984.50
$\Delta v$ hielo (cm <sup>3</sup> /mol)	3.0	3.4
$\Delta v$ líquido (cm <sup>3</sup> /mol)	4.598	4.998
$\Delta C p^{\alpha-L}$ (J/mol·K)	38.12-0.141(T-273.15)	

Por otro lado, el coeficiente de actividad para el agua  $\gamma_W$  se considera de 1.0 sin error apreciable, exceptuando en dos casos: 1) cuando inhibidores se encuentran presentes, o 2) cuando el gas hidrocarburo  $k$  que forma al hidrato tiene considerable solubilidad en la fase acuosa (e.g. dióxido de carbono o ácido sulfhídrico). Por otra parte, se toma en consideración que la concentración del agua es cercana a la unidad debido a la baja solubilidad de los gases hidrocarburo en el agua. Cabe señalar que, la solubilidad de la molécula del gas hidrocarburo  $k$  en la fase acuosa se toma en cuenta en el último término de la (Ec. 7), donde se utiliza la expresión de corrección de la constante de la ley de Henry propuesta por Krichevsky y Kasarnovsky (1935).

$$x_W = 1 - x_k \quad (\text{Ec. 10})$$

$$x_k = \frac{f_k}{H_{kW} \exp\left(\frac{PV^\infty}{RT}\right)} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde la constante de la ley de Henry se ajusta a datos de solubilidad como una función de la temperatura (Ec. 10), siendo las unidades de ésta en atmósferas y de la constante universal de los gases en  $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$-\ln H_{kW} = H_{kW}^{(0)} / R + H_{kW}^{(1)} / RT + H_{kW}^{(2)} / R \ln T + H_{kW}^{(3)} T / R \quad (\text{Ec. 12})$$

**Tabla 2.** Parámetros para el cálculo de la constante de Henry para los hidratos de estructura I y II.8. (Krichevsky y Kasarnovsky, 1935).

	$H_{kW}^{(0)}$	$H_{kW}^{(1)}$	$H_{kW}^{(2)}$	$H_{kW}^{(3)}$
Metano	-365.183	18,106.7	49.7554	-0.0000285
Etano	-533.392	26,565.0	74.6240	-0.004573
Propano	-628.866	31,638.4	88.0808	0.0
Isobutano	190.982	-4,913.0	-34.5102	0.0

### Cálculo de $\Delta\mu_H$

En el modelo desarrollado por van der Waals-Platteeuw (1959) basado en la termodinámica estadística, se realizan las siguientes consideraciones:

- 1) Cada cavidad contiene al menos una molécula de gas.
- 2) Todas las cavidades se asumen esféricas.
- 3) La molécula de gas puede rotar libremente dentro de la cavidad.
- 4) No existe interacción entre las moléculas de gas de las distintas cavidades de alrededor, las moléculas de gas sólo interactúan con las moléculas de agua más cercanas.
- 5) La contribución de energía de las moléculas de agua es independiente de los gases contenidos en la cavidad (i.e., el gas no distorsiona la rejilla del hidrato).

Asimismo, este modelo predice el comportamiento termodinámico de los hidratos de gas ( $\Delta\mu_H$ ) en función de la presión y temperatura basándose en la termodinámica estadística. El término  $\Delta\mu_H$  puede visualizarse como el efecto de la estabilización en la rejilla del hidrato vacía causado por la adsorción de las moléculas del gas. La diferencia entre el potencial químico del agua en la rejilla del hidrato vacía y en la llena se calcula de la expresión:

$$\Delta\mu_H = -RT \sum_{i=1}^{N_{cav}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{k=1}^N Y_{ki} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$

$v_i$  es el número de cavidades del tipo  $i$  por molécula de agua,  $Y_{ki}$  denota la posibilidad de que una cavidad  $i$  sea ocupada por una molécula de gas del tipo  $k$ ,  $N_{cav}$  es el

número de cavidades por cada celda en la rejilla del hidrato y  $N$  es el número de compuestos gaseosos, los cuales son susceptibles de entrar en una cavidad de la rejilla de hidrato. La probabilidad  $Y_{ki}$  se calcula utilizando la teoría de adsorción de Langmuir,

$$Y_{ki} = \frac{C_k f_k}{1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} f_j} \quad (\text{Ec. 14})$$

$f_k$  es la fugacidad del componente  $k$  y  $C_{ki}$  es la constante de adsorción dependiente de la temperatura para la cavidad del tipo  $i$  y para el componente gas  $k$ , la cual considera las interacciones agua-gas en la rejilla del hidrato. Esta constante ha sido evaluada por diferentes autores (van der Waals y Platteeuw, 1959; Parrish y Prausnitz, 1972; Anderson y Prausnitz, 1986) a partir de un modelo del potencial de Kihara (Kihara, 1951), de la forma

$$C_{ki} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-w(r)}{k_B T}\right) r^2 dr \quad (\text{Ec. 15})$$

$w(r)$  es la función del potencial del huésped  $k$  dentro de la cavidad  $i$  en la distancia radial  $r$  a partir del centro de la molécula,  $T$  es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzman. Generalmente, la función  $w(r)$  es modelada utilizando un par potencial de Kihara de centro esférico, el cual es función de  $r$ ,  $R$  y tres parámetros de Kihara específicos para cada componente huésped. Para la realización de este trabajo se calcularon las constantes de Langmuir por medio de la siguiente relación

$$C_{ki} = (A_{ki} / T) \exp(B_{ki} / T) \quad (\text{Ec. 16})$$

$A_{ki}$  y  $B_{ki}$  son los valores ajustados por Parrish y Prausnitz(1972), cuyo intervalo de validez es de 260K a 300K (ver Tabla 3).

**Tabla 3.** Parámetros para calcular las constantes de Langmuir, (Parrish y Prausnitz, 1972).

Gas	Cavidad de la estructura I				
	Cavidad pequeña (°K)		Cavidad grande (°K)		
	$A_{ki} \times 10^3$	$B_{ki} \times 10^{-3}$	$A_{ki} \times 10^3$	$B_{ki} \times 10^{-3}$	
Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379	
Etano	0.0	0.0	0.6906	3.6316	
Propano	0.0	0.0	0.0	0.0	
Isobutano	0.0	0.0	0.0	0.0	
	Cavidad de la estructura II				
	Metano	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
	Etano	0.0	0.0	4.0818	3.0384
	Propano	0.0	0.0	1.2353	4.4061
	Isobutano	0.0	0.0	1.5730	4.4530

### Cálculo de la formación del hidrato

En el equilibrio, cada componente tendrá la misma fugacidad en todas las fases. Por consiguiente, las condiciones de la formación del hidrato simulado dependerán de las fugacidades de los componentes que forman el hidrato en las fases hidrocarburo líquido y/o hidrocarburo gas en equilibrio con la fase hidrato. Las fugacidades de los componentes en las fases formadas por hidrocarburos en equilibrio con la fase hidrato, se determinaron, a partir de las ecuaciones de estado cúbicas RK y PR.

Cuando una fase hidrato ( $H$ ) existe en equilibrio con una fase de agua fluida ( $\alpha$ ), el siguiente criterio de equilibrio debe satisfacerse:

$$\mu_W^H = \mu_W^\alpha \quad (\text{Ec. 17})$$

Combinando las Ecs. (13) y (7), y eligiendo la temperatura de referencia igual a 273.15K, se obtiene:

$$-\sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} v_i \ln \left( 1 - \sum_{k=1}^N Y_{ki} \right) = \frac{\Delta \mu_W^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_W^i}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_W^i}{RT} dP - \ln \gamma_W^{\alpha} x_W \quad (\text{Ec. 18})$$

La (Ec. 18) se utilizó para calcular la presión de formación del hidrato a la temperatura  $T$ , por medio de la optimización de la presión utilizando el método Simplex (Nelder y Mead, 1965) cuya función objetivo es

$$F.O. = \left( \frac{\Delta \mu_H}{RT} - \frac{\Delta \mu_W}{RT} \right)^2 \quad (\text{Ec. 19})$$

Cuando la Ec. (18) es satisfecha, entonces el potencial químico del agua en el estado  $\alpha$  iguala al potencial químico del agua en la fase hidrato.

### Cálculo de la fugacidad

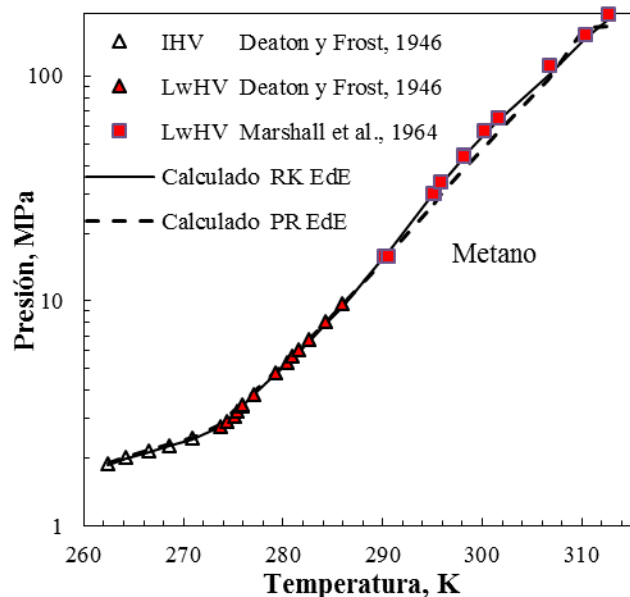
En este trabajo para calcular la fugacidad del gas hidrocarburo  $k$  se utilizaron las ecuaciones de estado cúbicas: Redlich-Kwong (1949) y Peng-Robinson (1976).

### Resultados y discusión

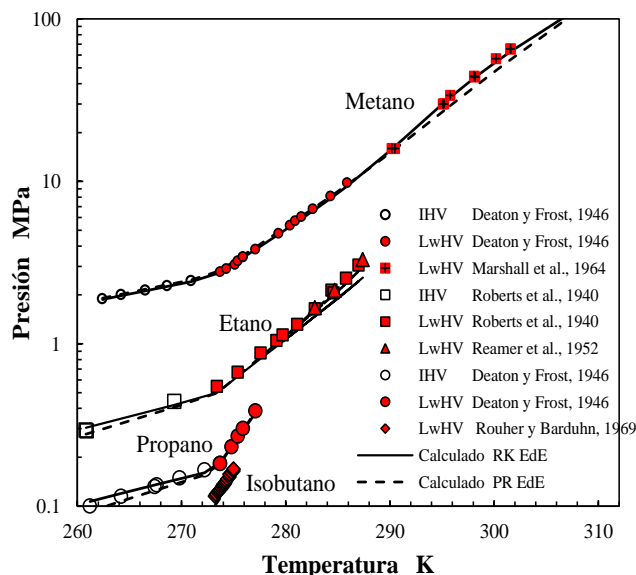
Se estudiaron con las EdERK y PR tres gases hidrocarburo (i.e., metano, etano, propano e isobutano) en dos fases ILH y LwHV. Esto permitió observar el efecto de la disminución de la presión de formación del hidrato al aumentar el tamaño de la cadena del gas hidrocarburo. Asimismo, conocer los intervalos de presión y temperatura en los que el modelo desarrollado predice la formación de los hidratos y, por ende, en qué fase se presenta.

Para la predicción de la formación de los hidratos fue necesario conocer el gas hidrocarburo que alberga el hidrato en su interior para determinar el tipo de estructura que forma la cavidad de la rejilla del hidrato. Cabe señalar que para los gases hidrocarburo metano y etano se determinó la estructura tipo I, mientras que para los gases propano e isobutano estructura II, lo anterior se estableció por información de difracción de rayos X, en donde se señala que las dimensiones de la cavidad estructura de la rejilla de hidrato no cambian como una función del gas hidrocarburo (Sloan, 1998) Asimismo, fue necesario conocer la temperatura y la composición molar del componente del gas hidrocarburo. Las Figuras 1 y 2 muestran las predicciones de la formación de hidratos con distintos gases hidrocarburos (i.e., metano, etano, propano, isobutano) utilizando las EdE RK y PR; asimismo, la fase en la que se presentan. En la Figura 1 se observa que en el intervalo de temperatura de (260 a 315)K, existe una concordancia satisfactoria entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo de la formación de hidratos, utilizando tanto la EdE RK, como la EdE PR. En la Figura 2 se presentan los gases hidrocarburo etano, propano e isobutano.

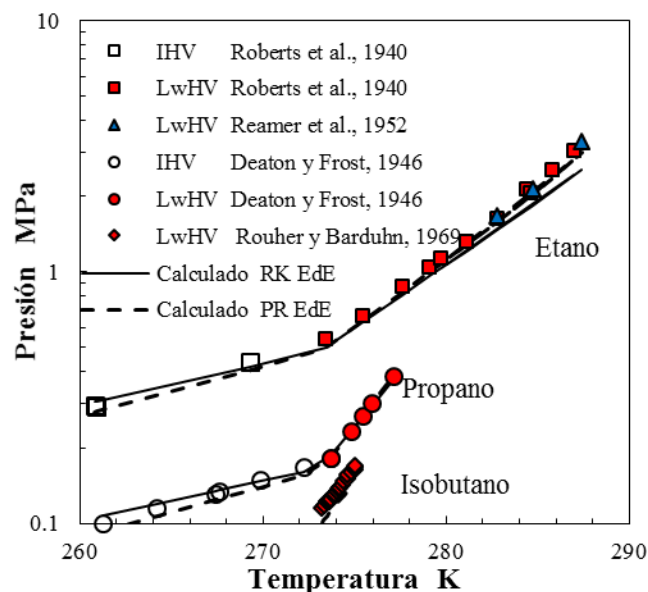




**Figura 1.** Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo metano en dos fases (IHV y LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.



**Figura 3.** Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo metano, etano, propano e isobutano en dos fases (IHV y LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.



**Figura 2.** Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo etano y propano en dos fases (IHV y LwHV) e isobutano en una fase (LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.

En esta Figura se observa una concordancia satisfactoria entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado (EdE RK y PR) en un intervalo de (274 a 288)K, es decir en la fase LwHV, mientras que en el intervalo de (260 a 270)K, es decir en la fase IHV la concordancia es menor en los gases etano y propano utilizando la EdE PR. Una posible explicación de este comportamiento pueda deberse a que en la EdE RK no se considera el dentro del cálculo de la fugacidad el factor acéntrico, mientras que la EdE PR sí se considera; y por ende, a mayor tamaño del gas hidrocarburo y un tamaño de rejilla fija, el modelo no es capaz de reproducir el efecto de distorsión de la rejilla en la fase IHV.

En la Figura 3 se presentan los cuatro gases hidrocarburos estudiados en este trabajo y se observa de manera puntual la satisfactoria concordancia que éstos presentan en la fase LwHV, es decir, el modelo predice adecuadamente la fase LwHV independientemente del largo de la cadena del hidrocarburo que se estudia utilizando la EdE RK, mientras que una concordancia menor se presenta con la EdE PR. También se observa en la Figura 3, que conforme la cadena del gas hidrocarburo aumenta, la presión de la formación de los hidratos es menor. Posiblemente este efecto se deba a que en el cálculo de

la constante de adsorción  $C_{ki}$  (constantes de Langmuir) (Parrish y Prausnitz, 1972) para el componente gas  $k$ , la cual considera las interacciones agua-gas en la rejilla del hidrato depende de la función  $w(r)$ , la cual se modela utilizando un par potencial de Kihara de centro esférico que, a su vez se encuentra en función de tres parámetros de Kihara específicos para cada componente huésped (cuyos valores aumentan conforme aumenta el largo de la cadena del componente del gas hidrocarburo  $k$ )  $r$  y  $R$  son la distancia del gas  $k$  desde el centro de la cavidad y el radio de la cavidad de la rejilla del hidrato (estructura I o estructura II), respectivamente. Entonces, al aumentar el largo de la cadena del gas hidrocarburo, la distancia del componente gas  $k$  desde el centro de la cavidad se incrementa, y a su vez la función  $w(r)$ , es decir, las interacciones entre agua-gas en la rejilla del hidrato son mayores. Por otro lado, al aumentar el largo de la cadena del gas hidrocarburo  $k$ , la cavidad de la rejilla del hidrato es mayor –los gases metano y etano forman la cavidad de la estructura I y el gas propano e isobutano forman la cavidad de la estructura II–, por lo tanto, a un mayor volumen de la rejilla del hidrato, la presión en la formación de ésta es menor. Es decir, el radio de la cavidad de la rejilla ( $R$ ) para el metano y el etano es el mismo; sin embargo, la distancia del componente gas  $k$  desde el centro de la cavidad de la rejilla es mayor, y por ende, la presión de formación de la rejilla del hidrato es menor en el gas etano que en el gas metano. Asimismo, la presión de formación de la rejilla del hidrato es menor en el gas propano que en el gas etano debido al incrementarse la distancia  $r$  y  $R$ , ya que el gas propano forma la cavidad de la estructura tipo II, la cual es mayor en volumen que la cavidad de la estructura tipo I, por lo tanto, a mayor volumen menor presión en la formación de la rejilla del hidrato, este mismo efecto es el que se presenta entre el gas propano e isobutano. Cabe señalar que en este trabajo no se considera la distorsión de la rejilla del hidrato.

## Conclusiones

Se desarrolló un modelo termodinámico que utiliza el modelo de van der Waals-Platteeuw y las EdERK o PR para predecir la formación de hidratos en las fases IHV y LwHV con los gases hidrocarburo metano, etano, propano e isobutano. El modelo calcula la formación del hidrato en dos etapas: Agua líquida o hielo ( $\alpha$ )→Rejilla de hidrato vacía ( $\beta$ ),  $\Delta\mu_w$ , y Rejilla de hidrato vacía ( $\beta$ )→Rejilla de hidrato llena (H).  $\Delta\mu_H$ .

En general, las predicciones obtenidas con el modelo

mostraron en la mayoría de los gases hidrocarburos, una satisfactoria concordancia con los datos experimentales en la fase LwHV, mientras que en la fase IHV se presentó una menor concordancia entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado utilizando la EdE PR.

Por otro lado, el modelo fue capaz de reproducir el efecto de la disminución de la presión de formación de los hidratos, según el tamaño de la cadena del gas hidrocarburo.

## Agradecimientos

Zúñiga-Hinojosa M. A. agradece a CONACyT por el financiamiento del proyecto Modelado de la Formación e Inhibición de los Hidratos de Gas utilizando Modelos Termodinámicos. García-García M. agradece a CONACyT por la beca de doctorado No. 570010.

## Referencias

- Anderson, F. E. y Prausnitz, J. M. (1986). Inhibition of gas hydrates by methanol. *AIChE Journal*, 32, 8: 1321-1333.
- Ballard, A. L. (2002). A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multiphase Equilibria Program. Ph D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA.
- Deaton, W. M., Frost, E. M., Jr. (1946). Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipelines, U. S. Bureau of Mines Monograph 8: 8-99.
- Deepstar IV Project DSIV CTR 4203b-1, (2001). Flow Assurance Design Guideline. 9.1-9.215.
- Folas, G. K., Froyna, E. W., Lovland, J., Kontogeorgis, G. M., Solbraa, E. (2007). Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas. *Fluid Phase Equilib.* 252: 162-174.
- Holder, G. D., Corbin, G., Papadopoulos, K. D. (1980). Hydrate dissociation pressures of (methane+ethane+water). Existence of a locus of minimum pressures. *Ind., and Eng. Chem. Fund.*, 19: 282-286.
- Kihara, T. (1951). The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 5: 289-296.
- Klauda, J. B. y Sandler, S. I. (2000). A fugacity model for gas hydrate phase equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 3377-3386.
- Klauda, J. B. y Sandler, S. I. (2003). Phase behavior of clathrate hydrates: A model for single and multiple gas component hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, 58: 27-41



Krichevsky, I. R. y Kasarnovsky, J. S. (1935). Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 2168-2171.

Marshall, D. R., Saito, S., Kobayashi, R. (1964). Hydrates at High Pressures. Methane-water and Argon-Water Systems. *AIChE Journal*. 10: 202-205.

Nelder, J. y Mead, R. (1965). A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.*, 7: 308-313.

Ng, H. J. y Robinson, D. B. (1980). A Method for predicting the equilibrium gas phase water content in gas-hydrate equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19: 33-36.

Parrish, W. y Prausnitz, J. (1972). Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 11: 26-35.

Redlich, O. y Kwong, J. N. S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, 44, 1: 233-244.

Reamer, H. H., Selleck, F. T. Sage, B. H. (1952). Some Properties of Mixed Paraffinic and Olefinic Hydrates. *J. Petrol. Tech.* 4, 8: 197-202.

Roberts, O. L., Brownscombe, E. R., Howe, L. S. (1940). Methane and ethane hydrates, *Oil & Gas J.*, 39, 30: 37-43.

Rouher, O. S. Barduhn, A. J. (1969). Hydrates of iso- and normal butane and their mixtures. *Desalination*, 6: 57-73.

Saito, S., Marshall, D. R., Kobayashi, R. (1964). Hydrates at high pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen, *AIChE Journal*, 10, 5: 734-740.

Sloan, E. D. (1998). Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2<sup>a</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, p. 227-290.

Sloan, E. D., Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3<sup>a</sup> Ed., CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton FL, p. 45-90, 2008.

Tariq, M., Rooney, D., Othman, E., Aparicio, S., Atilhan, M., Khraisheh. (2014). Gas Hydrate Inhibition: A review of the Role of Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53: 17855-17868.

van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C. (1959). Clathrate Solutions, *Adv. in Chem. Phys.*, 2: 1-57.