



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

MODELADO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS ACEITE-GAS CON  
FORMACIÓN DE HIDRATOS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
MARCO FRANCISCO DELGADILLO CONDE

TUTOR:  
DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO OCTUBRE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Samaniego Verduzco Fernando  
Secretario: Dr. García Medeiros De Oliveira Milton T.  
1er. Vocal: Dr. García Sánchez Fernando  
2do. Vocal: Dr. Barragán Aroche José Fernando  
3er. Vocal: Dr. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo

Lugar donde se realizó la tesis: UNAM, Facultad de Química, Edificio E-2 (Ingeniería Química). Paseo de la Investigación Científica (Circuito de los Institutos) s/n Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México.

### **TUTOR DE TESIS:**

DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

-----  
**FIRMA**

## RESUMEN

A partir de los años 30's los hidratos de gas dejaron de considerarse como pruebas de laboratorio y pasaron a ser objeto de estudio muy importante. La formación de hidratos tiene desventajas en el área de líneas de transporte de gas en ductos debido a que, al formarse bajo ciertas condiciones de temperaturas bajas y presiones altas, cuando el gas contiene agua, obstruyen tuberías, y esto aparte de representar un riesgo económico, representa un peligro hacia la gente que trabaja en esta área.

Por otro lado, tienen aplicaciones muy importantes. Diversos estudios han dado a conocer que en las profundidades de los océanos hay almacenados entre 3 y  $30 \times 10^5$  metros cúbicos de gas metano [1], lo que lleva a decir, que en un futuro podrían ser una fuente muy importante de energía. Una aplicación relevante es en el tema de captura de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> se considera uno de los gases de efecto invernadero que más contribuyen en la actualidad. Este gas podría llevarse a temperaturas y presiones favorables para almacenarlo en un gas hidrato y así reducir su concentración en la atmosfera.

En este trabajo se desarrolla un módulo computacional para calcular las condiciones bajo las cuales se forman los hidratos de gas. El modelo termodinámico está basado en el algoritmo de cálculo desarrollado por Parrish y Prausnitz [2], el cual fue el primer algoritmo desarrollado para cálculos de formación de hidratos, y que está basado en la teoría estadística desarrollada por van der Waals y Platteuw [3].

Los ingredientes principales del modelo termodinámico y módulo computacional son los siguientes:

1. Se resuelve el equilibrio de fase de la mezcla de gas y agua para determinar si se encuentra en la región de equilibrio líquido-vapor o hielo-vapor. En esta parte se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson.
2. Las fugacidades y potenciales químicos de cada componente calculadas en el punto anterior son los insumos requeridos por el modelo de Parrish y Prausnitz [2]. El algoritmo de cálculo determina las condiciones bajo las cuales se forma el hidrato de gas y discrimina cual es la estructura estable.
3. Se incorporó la dependencia del volumen de la cavidad del enrejado de cada estructura, tanto SI como SII, por la presencia del huésped (gas), como lo sugiere Ballard (2002) [4].

A grandes rasgos en este trabajo se emplea como herramienta rutinas de cálculo desarrolladas en Fortran 90, así como la ecuación Peng Robinson y la regla de mezclado clásica de van der Waals. Se trabajó con componentes puros (metano, etileno, etano, propano, propileno, isobutano, nitrógeno, ácido sulfhídrico, ciclopropano, xenón, oxígeno y CO<sub>2</sub>) y mezclas binarias (metano-etano, metano-etileno, etano-propano, metano-propano, metano-sulfuro de hidrógeno, metano-dióxido de carbono).

Se concluye que, con la rutina desarrollada, y con las consideraciones realizadas, se obtuvieron resultados coherentes, confiables y satisfactorios comparados con datos experimentales. Por ende, dicha rutina se puede posicionar como una alternativa para los cálculos de formación de hidratos.

## *Agradecimientos*

*Este trabajo está dedicado a toda mi familia, a mis papas Annel y Marco, a Zurdo, Aurora, a mis hermanitos Kiann, Martha, Jehu y Annel, a todos mis primos y primas, mis tíos, mis tíos Cali y Vicky por haber sido parte importante en todo este camino que emprendí en el 2013, a mi tía Tere y tío Dorian por haberme arropado en un momento difícil de mi vida, así como sus grandes motivaciones y consejos, mis abuelos Mami y Papo por su amor incondicional y en especial a mi abuela Martha y abuelo Carlos por haberme siempre apoyado en todos los aspectos desde pequeño hasta el día de hoy, y sobre todo los 5 años que viví con ustedes, sus consejos y motivaciones. Gracias a todos ustedes estoy donde estoy. Los quiero.*

*Al Ingeniero Industrial Químico Luis Alberto Flores Prén por ser mi mentor, por haberme dado unas excelentes bases como ingeniero químico, sus motivaciones y enseñanzas para siempre aprender por sobre todas las cosas. Y sobre todo por ser un gran amigo para mí.*

*Al Dr. Enrique Bazúa Rueda le tengo un especial agradecimiento por haberme tenido paciencia estos dos años, sabemos que el camino fue duro en ciertos momentos, pero al final como usted mencionó una vez “Lo importante es siempre aprender”. Y además gracias por sus consejos, y por sus conocimientos que tanto me aportaron y ayudaron, gracias por siempre estar al pendiente de mí durante todo este tiempo.*

*Al jurado por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo.*

*A mis dos grandes amigos que considero unos hermanos, Carlos y Eduardo que siempre han estado ahí para aconsejarme y motivarme a realizar mis metas. Los quiero.*

*A mi hermano de la gran Venezuela Gabriel por siempre estar aconsejándome, (enseñarme a cocinar) y demostrarme su hermosa calidad humana., siempre tienes razón en toda mi pana.*

*A mis queridos Nico y Bianca por haberme enseñado muchas cosas, me llevo de ustedes mucha responsabilidad y dedicación, y sobre todo disfrutar la vida al máximo.*

*A la máximo casa de estudios la Universidad Nacional Autónoma de México que, gracias a su Programa de Posgrados en Ingeniería, me permitió prepararme más a nivel académico, profesional, personal y sobre todo conocer excelentes personas.*

*Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de los estudios de posgrado con número de registro 701017.*

# Contenido

Introducción .....	1
Objetivos .....	2
Hipótesis.....	2
Metodología .....	3
Capítulo 1. Generalidades de Hidratos .....	4
1.1 Condiciones de formación.....	5
1.1.1 Alta velocidad .....	6
1.1.2 Agitación.....	6
1.1.3 Sitios de Nucleación.....	6
1.1.4 Agua-libre .....	8
1.2 Disociación de Hidratos .....	8
1.3 Estructuras de los hidratos.....	10
1.3.1 Cavidades .....	11
1.3.1.1 Llenado de las cavidades.....	13
1.3.1.1.1 Mezclas.....	15
Capítulo 2. Primeros Modelos Desarrollados.....	16
2.1 Modelos de correlaciones empíricas .....	17
2.1.1 Método de coeficientes de distribución (Valores de $K$ ) .....	19
2.1.2 Método de la densidad relativa del gas .....	20
2.1.3 Método de Kobayashi.....	21
2.1.4 Correlación de Holder-Zetts-Pradhan .....	22
2.1.5 Correlación de Bahadori-Vuthaluru .....	23
2.1.6 Correlación de Ghiasi.....	26
Capítulo 3. Desarrollo del Modelo de Hidratos.....	27
3.1 Diagramas de fases.....	27

3.2	Trayectoria termodinámica .....	34
3.3	Modelo de van der Waals-Platteeuw .....	38
3.3.1	Modelo de Langmuir .....	39
3.4	Modelo de Parrish- Prausnitz .....	42
3.4.1	Diferencia del potencial químico del agua en el hidrato y el agua en el hidrato vacío .....	43
3.4.2	Fugacidad del agua en la fase vapor .....	48
3.4.3	Diferencia del potencial químico del agua pura ( <i>L</i> o <i>I</i> ) y el agua en el hidrato vacío .....	50
3.5	Modelo desarrollado .....	52
3.5.1	Diferencia del potencial químico del agua en el hidrato y el agua en el hidrato vacío .....	52
3.5.2	Fugacidad del agua en la fase vapor .....	55
3.5.3	Diferencia del potencial químico del agua en la fase agua pura ( <i>L</i> o <i>I</i> ) y el agua en el hidrato vacío .....	57
3.5.4	Diferencia del potencial químico del agua en la fase <i>L</i> y el agua en la fase <i>L</i> pura .....	61
3.5.5	Equilibrio Hielo-Vapor .....	62
3.6	Ajuste A .....	68
3.7	Ajuste B .....	69
	Capítulo 4. Estructura de la rutina “Hidratos” desarrollada en Fortran 90 .....	72
	Capítulo 5. Análisis de resultados .....	83
5.1	Componentes puros-Fijando Presión .....	83
5.2	Mezclas binarias-Fijando Temperatura .....	102
	Conclusiones .....	112
	Recomendaciones .....	114
	Referencias Bibliográficas .....	115
	Apéndice A .....	120
	Apéndice B .....	157
	Apéndice C .....	163



## Índice de figuras

Figura 1. Almacenamiento de gas en 1 m <sup>3</sup> de hidrato gas.....	1
Figura 2. Zonas del mundo donde se encuentra almacenado de forma natural el metano en forma de gas hidrato [9].....	4
Figura 3. a) nucleación de un cristal en función de temperatura y concentración [11] y b) formación de hidrato en función de temperatura y presión [5]. ....	7
Figura 4. Métodos para disociar o descomponer hidratos [12]. ....	9
Figura 5. Curva de formación y descomposición de hidratos [14].....	10
Figura 6. Comparación de las moléculas huésped con los rangos de tamaño de las cavidades de las estructuras SI y SII [10]. ....	12
Figura 7. Cavidades de las estructuras de los hidratos SI, SII y SH [20]. ....	13
Figura 8. Publicaciones sobre hidratos realizadas en el siglo 20 por década [23]. ....	16
Figura 9. Diagrama de la formación de hidratos ( $T$ vs $P$ ) de metano puro. Datos tomados de Dendy Sloan [5].....	17
Figura 10. $K^{v-s}$ para Metano a diferentes presiones y temperaturas [25].....	20
Figura 11. Gráfica de temperatura vs presión para predicción de hidratos con el método de la gravedad del gas [27].....	21
Figura 12. Diagrama de fases $P$ - $T$ para un sistema con dos fases sólidas.....	28
Figura 13. Diagrama de fases $P$ - $T$ para formación de hidratos. Trayectoria a $P$ constante. ....	29
Figura 14. Trayectoria de un punto en el sistema $L_w$ - $V$ hasta el sistema $H$ - $V$ a $P$ constante.....	29
Figura 15. Trayectoria de un punto en el sistema $L_w$ - $V$ hasta el sistema $H$ - $V$ , pasando por el sistema $I$ - $V$ a $P$ constante.....	30
Figura 16. Diagrama de fases $P$ - $T$ para formación de hidratos. Trayectoria a $T$ constante..	31
Figura 17. Trayectoria de un punto en el sistema $L_w$ - $V$ hasta el sistema $H$ - $V$ a $T$ constante.....	32
Figura 18. Trayectoria de un punto en el sistema $I$ - $V$ hasta el sistema $H$ - $V$ , pasando por el sistema $L_w$ - $V$ a $T$ constante. ....	32
Figura 19. Trayectoria de un punto en el sistema $I$ - $V$ hasta el sistema $H$ - $V$ a $T$ constante... ..	33
Figura 20. Trayectoria para establecer la ecuación propuesta que resuelve el equilibrio del sistema. ....	35

Figura 21. Proceso de adsorción de un gas en un sólido. ....	39
Figura 22. Comportamiento de la función del potencial de Lennard-Jones. ....	42
Figura 23. Comportamiento de la función del potencial de Kihara. ....	44
Figura 24. Trayectoria de $P_o, T_o$ a $P_2, T_2$ empleando una $P$ de referencia. ....	58
Figura 25. Discontinuidad de las curvas de formación de Metano, empleando Xenón y Metano como referencias. ....	59
Figura 26. Diagrama $P-V$ de la ejemplificación de las raíces de la solución de la ecuación de estado. ....	65
Figura 27. Llenado de cavidades sin cambio en el volumen de la cavidad [20]. ....	68
Figura 28. Llenado de cavidades con cambio en el volumen de la cavidad [20]. ....	69
Figura 29. Diagrama de Jerarquía de la Rutina Hidratos. ....	73
Figura 30. A-Esquema y lógica de la rutina THIDRATO. ....	77
Figura 31. B-Esquema y lógica de la rutina THIDRATO. ....	78
Figura 32. A-Esquema y lógica de la rutina PHIDRATO. ....	79
Figura 33. B-Esquema y lógica de la rutina PHIDRATO. ....	80
Figura 34. Esquema y lógica de la rutina TEQLIV. ....	82
Figura 35. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $CH_4$ . Ajuste A. ....	84
Figura 36. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $CH_4$ . Ajuste B. ....	85
Figura 37. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_2H_4$ . Ajuste A. ....	86
Figura 38. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_2H_4$ . Ajuste B. ....	86
Figura 39. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_2H_6$ . Ajuste A. ....	87
Figura 40. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_2H_6$ . Ajuste B. ....	88
Figura 41. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_3H_8$ . Ajuste A. ....	89
Figura 42. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_3H_8$ . Ajuste B. ....	90
Figura 43. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $i-C_4H_{10}$ . Ajuste A. ....	91
Figura 44. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $i-C_4H_{10}$ . Ajuste B. ....	91

Figura 45. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $N_2$ . Ajuste A. ....	92
Figura 46. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $N_2$ . Ajuste B. ....	93
Figura 47. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $H_2S$ . Ajuste A. ....	94
Figura 48. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $H_2S$ . Ajuste B. ....	94
Figura 49. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $CO_2$ . Ajuste A. ....	95
Figura 50. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $CO_2$ . Ajuste B. ....	96
Figura 51. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $Xe$ . Ajuste A. ....	97
Figura 52. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $Xe$ . Ajuste B. ....	97
Figura 53. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C-C_3H_8$ . Sin Ajuste. ....	98
Figura 54. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $O_2$ . Ajuste A. ....	99
Figura 55. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $O_2$ . Ajuste B. ....	100
Figura 56. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de gas $C_3H_6$ . Ajuste B. ....	101
Figura 57. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-C_2H_4$ . ....	102
Figura 58. Diagrama $P-x$ para la mezcla $CH_4-C_2H_4$ . Dada una $T$ . ....	103
Figura 59. A) Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-C_2H_6$ ...	104
Figura 60. B) Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-C_2H_6$ ...	104
Figura 61. Diagrama $P-x$ para la mezcla $CH_4-C_2H_6$ . Dada una $T$ . ....	105
Figura 62. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-C_3H_8$ .....	106
Figura 63. Diagrama $P-x$ para la mezcla $CH_4-C_3H_8$ . Dada una $T$ . ....	106
Figura 64. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-CO_2$ .....	107
Figura 65. Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $CH_4-H_2S$ .....	108
Figura 66. A) Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $C_2H_6-C_3H_8$ .	110
Figura 67. B) Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $C_2H_6-C_3H_8$ ..	110
Figura 68. C) Diagrama $P-T$ para la formación de hidrato de mezcla de gas $C_2H_6-C_3H_8$ ..	111
Figura 69. Método del gradiente o máximo descenso. ....	157
Figura 70. Método de Newton-Raphson.....	161

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de las estructuras SI, SII y SH. ....	14
Tabla 2. Coeficientes para la correlación de Kobayashi (Adaptada de [29]). ....	22
Tabla 3. Constantes $a$ y $b$ para la ecuación 4 (Adaptada de [30]). ....	23
Tabla 4. Coeficientes obtenidos para la ecuación (7-10) fijando $T$ . (Adaptada de [31]) .....	25
Tabla 5. Coeficientes obtenidos para la ecuación (7-10) fijando $P$ . (Adaptada de [31]). ....	25
Tabla 6. Coeficientes obtenidos para la ecuación 11. (Adaptada de [32]) .....	26
Tabla 7. Parámetros de Kihara (Tomados de [2]). ....	45
Tabla 8. Parámetros para calcular $C_{mi}$ (260-300K) [Modificada de [2]). ....	47
Tabla 9. Propiedades termodinámicas del Hidrato Vacío y agua líquida respecto a la fase hielo a $T=0$ °C y $P=0$ , [2]. ....	51
Tabla 10. Constantes para calcular las presiones de disociación de los hidratos de referencia $P_R$ en atm, $T$ en K. ....	51
Tabla 11. Propiedades físicas de las estructuras SI y SII empleadas en el modelo propuesto. (Tomadas de Tabla 1). ....	54
Tabla 12. Parámetros de Kihara empleados en el modelo propuesto. ....	54
Tabla 13. Propiedades críticas $T_c$ , $P_c$ y $\omega$ de los componentes utilizados. ....	56
Tabla 14. Propiedades termodinámicas del Hidrato Vacío y agua líquida respecto a la fase hielo a $T=0$ °C y $P=0$ . ....	61
Tabla 15. Parámetros $a$ y $b$ para hidratos estándar (modificada de [4]). ....	70
Tabla 16. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas CH <sub>4</sub> . Fijando $P$ .....	121
Tabla 17. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . Fijando $P$ .....	122
Tabla 18. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . Fijando $P$ .....	124
Tabla 19. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . Fijando $P$ .....	125
Tabla 20. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> . Fijando $P$ ..	126
Tabla 21. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas N <sub>2</sub> . Fijando $P$ .....	127
Tabla 22. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas H <sub>2</sub> S. Fijando $P$ .....	129

Tabla 23. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas CO <sub>2</sub> . Fijando <i>P</i> .....	131
Tabla 24. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas Xe. Fijando <i>P</i> .....	133
Tabla 25. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas c-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . Fijando <i>P</i> ...	134
Tabla 26. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas O <sub>2</sub> . Fijando <i>P</i> .....	136
Tabla 27. Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . Fijando <i>P</i> .....	139
Tabla 28. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 5.6 %-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 94.4 %. Fijando <i>T</i> .....	140
Tabla 29. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 34.09 %-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 65.91 %. Fijando <i>T</i> .....	140
Tabla 30. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 64.28 %-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 35.72 %. Fijando <i>T</i> .....	141
Tabla 31. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 85.69 %-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 14.31 %. Fijando <i>T</i> .....	141
Tabla 32. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 92.87 %-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 7.13 %. Fijando <i>T</i> .....	141
Tabla 33. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 1.6 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 98.4 %. Fijando <i>T</i> .....	142
Tabla 34. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 4.7 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 95.3 %. Fijando <i>T</i> .....	142
Tabla 35. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 17.7 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 82.3 %. Fijando <i>T</i> .....	143
Tabla 36. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 56.4 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 43.6 %. Fijando <i>T</i> .....	143
Tabla 37. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 90.4 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 9.6 %. Fijando <i>T</i> .....	143
Tabla 38. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 95 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 5 %. Fijando <i>T</i> .....	144
Tabla 39. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 97.1 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 2.9 %. Fijando <i>T</i> .....	144
Tabla 40. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 97.8 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 2.2 %. Fijando <i>T</i> .....	144

Tabla 41. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 98.8 %-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 1.2 %. Fijando <i>T</i> .....	145
Tabla 42. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 36.2 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 63.8 %. Fijando <i>T</i> .....	145
Tabla 43. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 71.2 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 28.8 %. Fijando <i>T</i> .....	145
Tabla 44. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 88.3 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 11.7 %. Fijando <i>T</i> .....	146
Tabla 45. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 95.2 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 4.8 %. Fijando <i>T</i> .....	146
Tabla 46. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 97.4 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 2.6 %. Fijando <i>T</i> .....	146
Tabla 47. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 99 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1 %. Fijando <i>T</i> .....	147
Tabla 48. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 32 %-CO <sub>2</sub> 68 %. Fijando <i>T</i> .....	147
Tabla 49. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 61 %-CO <sub>2</sub> 39 %. Fijando <i>T</i> .....	147
Tabla 50. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 78 %-CO <sub>2</sub> 22 %. Fijando <i>T</i> .....	148
Tabla 51. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 87 %-CO <sub>2</sub> 13 %. Fijando <i>T</i> .....	148
Tabla 52. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 92 %-CO <sub>2</sub> 8 %. Fijando <i>T</i> .....	148
Tabla 53. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 77.8 %-H <sub>2</sub> S 22.2 %. Fijando <i>T</i> .....	149
Tabla 54. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 87.5 %-H <sub>2</sub> S 12.5 %. Fijando <i>T</i> .....	149
Tabla 55. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 88.4 %-H <sub>2</sub> S 11.6 %. Fijando <i>T</i> .....	149
Tabla 56. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 92.85 %-H <sub>2</sub> S 7.15 %. Fijando <i>T</i> .....	150

Tabla 57. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 96.89 %-H <sub>2</sub> S 3.11 %. Fijando <i>T</i> .....	150
Tabla 58. Presión incipiente de formación para hidrato de CH <sub>4</sub> 98.91 %-H <sub>2</sub> S 1.09 %. Fijando <i>T</i> .....	150
Tabla 59. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 28 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 72 %. Fijando <i>T</i> .....	151
Tabla 60. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 44.3 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 55.7 %. Fijando <i>T</i> .....	151
Tabla 61. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 45.9 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 54.1 %. Fijando <i>T</i> .....	152
Tabla 62. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 65.8 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 34.2 %. Fijando <i>T</i> .....	152
Tabla 63. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 67.8 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 32.2 %. Fijando <i>T</i> .....	153
Tabla 64. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 72.9 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 27.1 %. Fijando <i>T</i> .....	153
Tabla 65. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 74 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 26 %. Fijando <i>T</i> .....	154
Tabla 66. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 81.4 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 18.6 %. Fijando <i>T</i> .....	154
Tabla 67. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 85 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 15 %. Fijando <i>T</i> .....	155
Tabla 68. Presión incipiente de formación para hidrato de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 85.7 %-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 14.3 %. Fijando <i>T</i> .....	155
Tabla 69. Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 273.7 K.....	156
Tabla 70. Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 278.2 K.....	156
Tabla 71. Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 281.2 K.....	156
Tabla 72. Parámetros de Kihara ajustados para Metano .....	158
Tabla 73. Parámetros de Kihara ajustados para Etileno .....	158
Tabla 74. Parámetros de Kihara ajustados para Etano .....	158

Tabla 75. Parámetros de Kihara ajustados para Propano .....	158
Tabla 76. Parámetros de Kihara ajustados para Isobutano .....	159
Tabla 77. Parámetros de Kihara ajustados para Nitrógeno .....	159
Tabla 78. Parámetros de Kihara ajustados para H <sub>2</sub> S .....	159
Tabla 79. Parámetros de Kihara ajustados para CO <sub>2</sub> .....	159
Tabla 80. Parámetros de Kihara ajustados para Xenón .....	160
Tabla 81. Parámetros de Kihara ajustados para Oxígeno .....	160
Tabla 82. Parámetros de interacción binaria $k_{ij}$ . .....	162

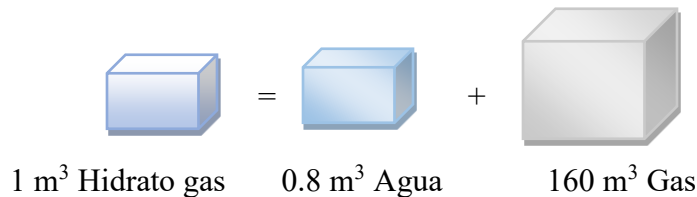


## Introducción

Los hidratos se descubrieron a principios del año 1800 por el químico británico Sir Humphrey Davy. Un hidrato de gas es una sustancia sólida cristalina formada por agua y gas; la molécula de gas está atrapada dentro de cavidades en forma de rejillas formadas por enlaces de hidrógeno de moléculas de agua [5]. La estructura del hidrato es similar a la del hielo, con la diferencia que el hidrato contiene atrapado un gas en su interior. Estas moléculas capturadas comúnmente son componentes como: metano, etano, propano, i-butano, sulfuro de hidrogeno, oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, entre otros.

Las condiciones de formación de hidratos de gas requieren cuatro elementos claves: gas, agua, baja temperatura y alta presión. Durante casi 200 años los hidratos no tuvieron importancia industrial, quedando relegados a pruebas de laboratorio. No fue sino en el año 1929 en Kazajistán cuando aparecieron los primeros problemas con hidratos de metano. A partir de entonces la industria del petróleo ha empleado recursos para el estudio de la formación de hidratos [6].

El estudio de hidratos en la industria petrolera ha tomado mucha fuerza durante los últimos años debido al impacto que tienen en el día a día en el área de perforación de crudo y transporte de gas por medio de tuberías, ya que dichos componentes al formarse bloquean las tuberías, es así como Hammerschmidt los comienza a analizar en 1934 [7]. Pero para los hidratos no todo es problema, ya que los hidratos en los sedimentos marinos tienen almacenados grandes volúmenes de gas. En la **Figura 1** se observa que un  $\text{m}^3$  de hidrato de gas se desestabiliza produciendo aproximadamente  $0.8 \text{ m}^3$  de agua y  $160 \text{ m}^3$  de gas a condiciones estándar [8].



**Figura 1.** Almacenamiento de gas en  $1 \text{ m}^3$  de hidrato gas.

Debido a esto, los hidratos podrían ser una fuente de energía importante con vista al futuro, debido a los grandes volúmenes de gas almacenados en sedimentos marinos costa afuera. Por otro lado, otra posible aplicación es respecto al  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , ya que para evitar los efectos de gas invernadero podrían ser almacenados como hidratos con la tecnología adecuada. La finalidad de desarrollar una rutina de cálculo donde se puedan calcular condiciones de temperatura y presión de formación de hidratos, es contribuir a otros estudios ya realizados, de forma que en México pueda haber nuevas herramientas para trabajar en el área de los hidratos.

## Objetivos

### Objetivo principal

Calcular las condiciones de formación de los hidratos ( $T$  y  $P$ ) en un sistema Aceite-Gas en presencia de agua mediante un modelado termodinámico, usando la ecuación de estado Peng-Robinson y un modelo para los hidratos.

### Objetivos secundarios

- Elaborar una rutina en Fortran 90 que permita calcular equilibrios termodinámicos para obtener las condiciones de presión y temperatura para la formación incipiente de hidratos, que sirva como una herramienta eficaz para estudios o trabajos que se realicen en un futuro.
- Optimización de parámetros de Kihara, así como la determinación del parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato.
- Determinar las temperaturas de formación de hidratos de 12 componentes puros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$ ).
- Calcular las presiones de formación de hidratos de 6 mezclas binarias ( $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ ).

## Hipótesis

Tomando como referencia los conceptos y consideraciones mencionadas en los apartados anteriores y aplicando una metodología adecuada para desarrollar el modelo termodinámico de equilibrio de hidratos, se propone la hipótesis siguiente:

“La ecuación de estado de Peng-Robinson con una regla de mezclado basada en la composición local, en conjunto con un modelo termodinámico de hidratos, y una rutina desarrollada en Fortran 90, es capaz de representar las condiciones de formación incipiente de hidratos (Temperatura y Presión).”

## Metodología

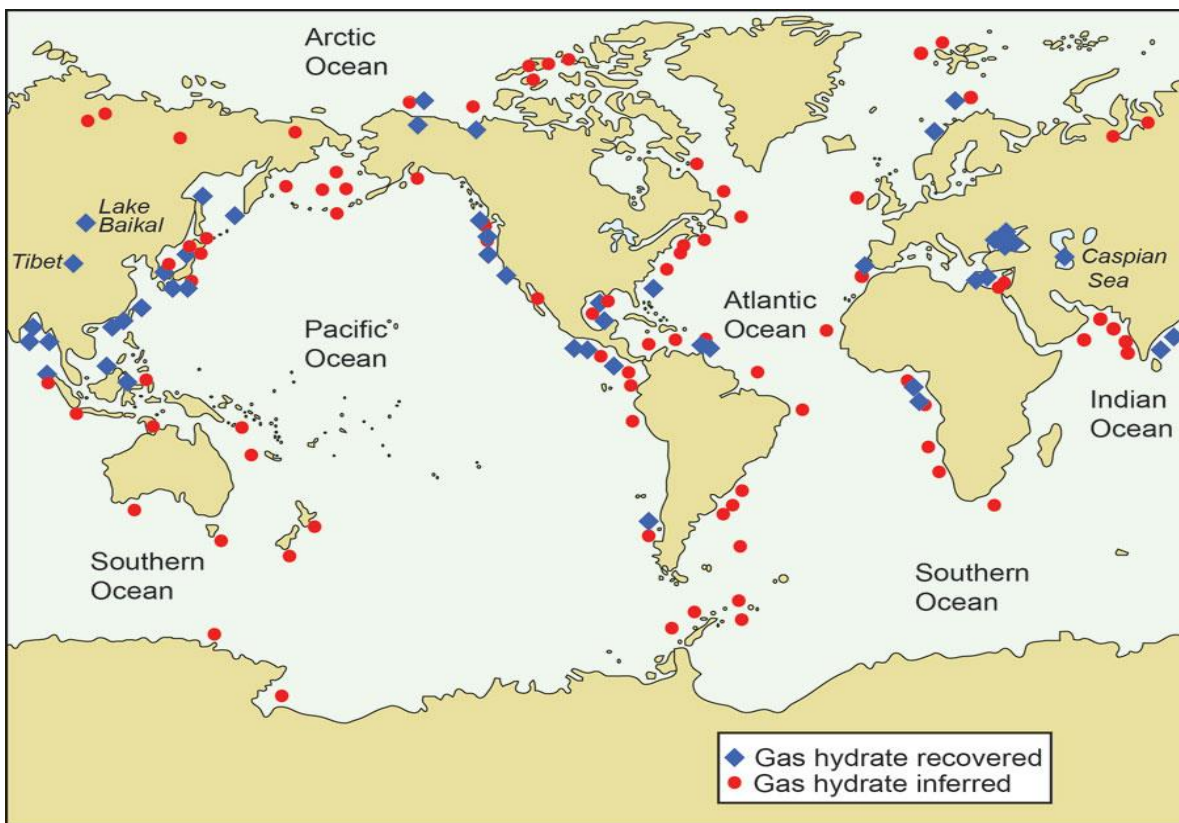
Para el desarrollo de proyecto se realizaron los pasos siguientes:

1. Se efectuó una búsqueda de datos experimentales de temperatura y presión de componentes puros, así como mezclas binarias, principalmente de equilibrios Fase acuosa-Hidrato-Vapor y Hielo-Hidrato-Vapor, así también de modelos termodinámicos de equilibrio de hidratos ya desarrollados.
2. Se procedió a desarrollar las rutinas en Fortran 90 para calcular equilibrios termodinámicos (puntos de temperatura y presión de formación incipientes de hidratos).
3. Se realizó un primer cálculo para componentes puros sin ajustar ningún parámetro, y haciendo una primera comparación con los datos experimentales.
4. Se analizaron los resultados obtenidos y se optó por ajustar los parámetros de Kihara, tomando en consideración que no hay un cambio en el volumen del entramado que atrapa a la molécula de gas.
5. Se calcularon de nuevo los puntos de formación de hidratos de componentes puros y mezclas binarias con los parámetros de Kihara ajustados y se compararon con los valores experimentales.
6. Se calcularon los puntos de formación de hidratos de componentes puros tomando los valores originales de Kihara, determinando el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato que atrapa a la molécula de gas y ajustando este mismo.
7. Se propuso una ecuación empírica para calcular el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato para mezclas binarias, y se procedió a realizar el cálculo de nuevo para obtener las presiones de formación de hidratos.
8. Se analizaron los resultados finales obtenidos.

## Capítulo 1. Generalidades de Hidratos

Los hidratos de gas metano están almacenados en grandes cantidades en la naturaleza, estimaciones recientes de las cantidades de hidrato de gas metano en el mundo oscilan entre 1500 a 15 000 gigatoneladas de carbón. A temperatura y presión estándar esto representa de 3000 a 30000 billones de metros cúbicos [1].

El 99 % de los hidratos de gas estimados se encuentra en los fondos marinos de los océanos mientras que el restante 1 % se encuentra en el área del permafrost [9]. La cantidad exacta de metano almacenado es incierta, pero la mayoría de las estimaciones realizadas concluyen que la cantidad de hidratos de metano atrapados en los fondos marinos es 1000 veces más grande que el consumido anualmente para necesidades eléctricas a nivel mundial. En la **Figura 2** se muestra las áreas del mundo donde se han encontrado almacenamiento de hidratos de metano. El rombo azul indica el metano que se ha confirmado y está en vías de recuperarse, el círculo rojo indica el metano que se espera esté almacenado pero que no se ha recuperado aún.



**Figura 2.** Zonas del mundo donde se encuentra almacenado de forma natural el metano en forma de gas hidrato [9].

## 1.1 Condiciones de formación

La estabilidad del hidrato está dada por una atracción tipo van der Waals. Las fuerzas de van der Waals son un tipo de fuerzas intermoleculares, las cuales a pesar de ser débiles determinan propiedades físicas de sustancias como: estado de agregación, punto de fusión, ebullición, solubilidad, etc. La temperatura es un elemento clave para la formación de hidratos, debido a que, si aumenta, estas fuerzas de atracción tienden a disminuir y por lo tanto el hidrato se desestabilizará, ocasionando una disociación en agua y gas.

Las moléculas de agua tienen enlaces de hidrógeno, las cuales le dan su punto de congelación (0°C), y el arreglo molecular regular y forma hexagonal que tiene en estado sólido. Por otro lado, para entender porque ocurre la formación de un hidrato, se aborda un fenómeno importante llamado “hidratación hidrofóbica”. La hidratación hidrofóbica es un fenómeno que se da en presencia de agua y una sustancia hidrofóbica (sustancia inmisible con el agua).

Uno de los ejemplos más frecuentes de sustancias hidrofóbicas son los hidrocarburos saturados, estas sustancias son consideradas desde un punto de vista químico como sustancias incapaces de interactuar con las moléculas de agua. Por otro lado, las interacciones agua-agua son más fuertes que las interacciones agua-hidrocarburo, por lo que, al hidratar sustancias hidrofóbicas (ponerlas en presencia de agua), en este caso hidrocarburos, las moléculas de agua mediante puentes de hidrogeno pueden orientarse alrededor de dicha molécula formando un tipo de enrejado en forma de cristal con apariencia muy similar a la estructura del hielo. En este caso el agua toma el papel de molécula anfitriona y la otra molécula el de invitado o huésped. El huésped será una molécula como metano, etano, etc., como se ha mencionado.

En resumen, para que haya formación de hidrato se requieren los elementos siguientes:

- Cantidad suficiente de agua.
- Un huésped como metano, etano, dióxido de carbono etc.
- Y condiciones adecuadas de presión (alta) y temperatura (baja).

En una línea de transporte de gas natural la formación de hidratos no solo se verá beneficiada por los puntos ya mencionados, si no que habrá otros que puedan influir como: alta velocidad, agitación, sitios de nucleación y agua-libre [10].

### 1.1.1 Alta velocidad

La alta velocidad de un fluido en una tubería beneficia la formación de hidratos, esto se puede observar cuando se requiere licuar un gas, primero se puede enfriar por medio del contacto con otro gas más frío u otro medio, para después expandirlo mediante una estrangulación, lo que lleva a que en una válvula de estrangulamiento y por el efecto Joule-Thompson, habrá una caída de presión y temperatura. Es por esto, que la alta velocidad ayuda en la formación de hidratos, ya que al pasar un gas por una válvula del tipo ya mencionado aumentará la velocidad y a su vez se enfriará.

### 1.1.2 Agitación

La agitación es una operación en la que el objetivo principal es aumentar el área interfacial entre dos o más fluidos en una mezcla. La agitación afecta de manera positiva en la formación de hidratos, ya que la nucleación y crecimientos de cristales de hidrato se da en la interfase agua-huésped como se menciona en el apartado siguiente.

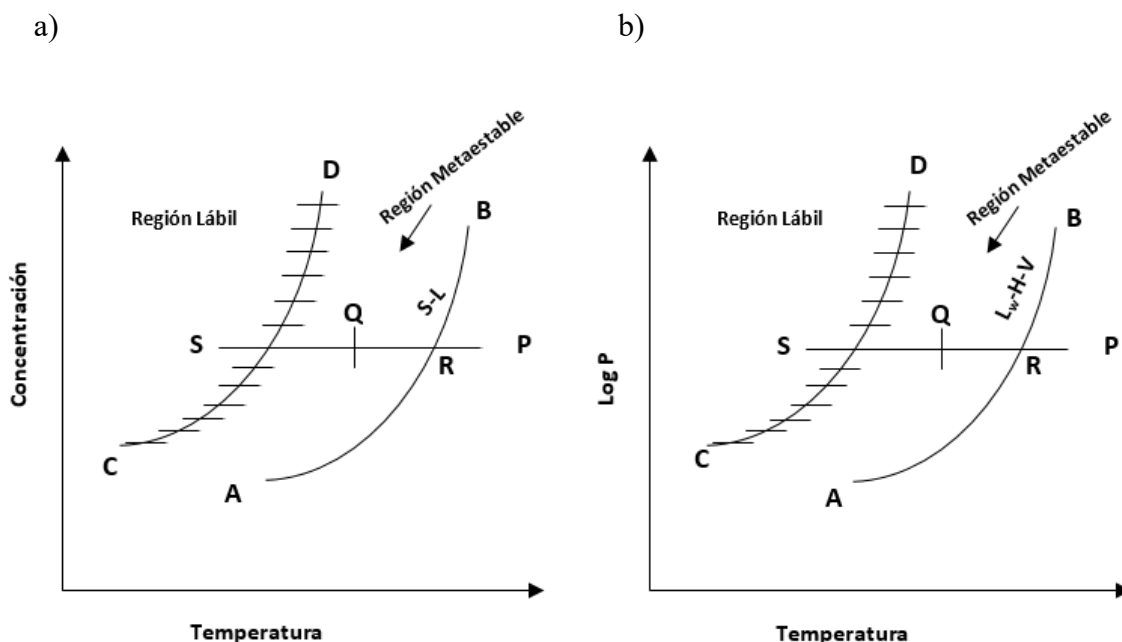
### 1.1.3 Sitios de Nucleación

La nucleación se define como “La formación de un cristal”, o el fenómeno en el que una partícula comienza un proceso de cristalización. Para entender de una manera sencilla como se da la nucleación en un proceso de cristalización, Mullin en su libro “Crystallization” [11] describe las regiones de la cristalización de la forma siguiente:

1. Zona estable.
2. Zona metaestable.
3. Zona no-estable, inestable o lábil.

En la **Figura 3a** se pueden observar estas tres zonas; la zona estable es una fase fluida, la cual se localiza a la derecha de la línea de equilibrio AB, en la que la cristalización es imposible que se lleve a cabo. La zona metaestable localizada entre las líneas de equilibrio AB y la curva normal de cristalización CD (límite de supersaturación), en esta región es poco probable que la cristalización ocurra de manera espontánea. El soluto que se encuentra en exceso respecto a la concentración de equilibrio de la solución se deposita en los cristales que ya se han formado, pero no formará núcleos o cristales nuevos. La curva CD se puede considerar como una zona donde el soluto en exceso respecto a la concentración de equilibrio de la solución, se deposita en los cristales ya formados, pero si formará núcleos o cristales nuevos.

La zona lábil a la izquierda de la curva CD es la región donde la cristalización se dará de manera espontánea debido a la supersaturación que tendrá el sistema. En el punto P ningún crecimiento de cristal ocurrirá, para que esto ocurra primero se tiene que enfriar desde el punto P hasta el R y una vez cruzada la línea AB, por enfriamiento o incremento de concentración, la nucleación puede o no ocurrir en la región metaestable (Q punto metaestable). Cuando el sistema cruce la curva normal de cristalización (CD) la nucleación se dará fácilmente debido a la sobresaturación que tendrá el sistema, ya que esta es su fuerza impulsora.



**Figura 3.** a) nucleación de un cristal en función de temperatura y concentración [11] y b) formación de hidrato en función de temperatura y presión [5].

Por otro lado, Sloan [5] realizó una analogía a la Figura 3a donde reemplaza el eje de la concentración por el eje de presión logarítmica, Figura 3b. Las curvas tienen el mismo significado en ambas figuras (a y b), sin embargo, aún no se sabe con exactitud dónde ocurre la curva CD para los hidratos.

Con la información anterior se llega a que la nucleación es la formación de un cristal rodeado de un fluido, una vez formados los núcleos de los cristales estos comenzaran a crecer hasta alcanzar un tamaño crítico.

Existen dos tipos de nucleación:

1. Homogénea: Este tipo de nucleación es muy difícil que se de en la naturaleza por sí sola, esto quiere decir que no se necesitan de la presencia de otros componentes o impurezas para llevarse a cabo. Por el contrario, si se necesita un grado elevado de enfriamiento y sobresaturación.
2. Heterogénea: La nucleación heterogénea solo se puede llevar a cabo en presencia de impurezas o de superficies (superficie de un fluido, contenedor, pared de una tubería) a enfriamientos menores a los de la nucleación homogénea [5].

Debido a que la formación de un sólido en este caso un hidrato vendrá de una fase fluida, en términos industriales un sitio de nucleación será una imperfección en una tubería, un codo, una conexión “T” entre otros, ya que en estos sitios habrá una alta concentración de agua-hidrocarburo u otro gas formador de hidrato. Esto se debe a que la nucleación y por consiguiente el crecimiento de los núcleos se dan usualmente en la interfase agua-huésped.

#### **1.1.4 Agua-libre**

El termino agua-libre o más bien como se conoce en la industria “Free-water”, se refiere a una fase acuosa, la cual no se necesita para la formación de hidratos, pero con su presencia se mejoraría. Esto debido a que, en la producción de gas natural, este siempre se obtiene de los depósitos con agua saturada, entonces con esta cantidad de agua es suficiente para que un hidrato se forme.

#### **1.2 Disociación de Hidratos**

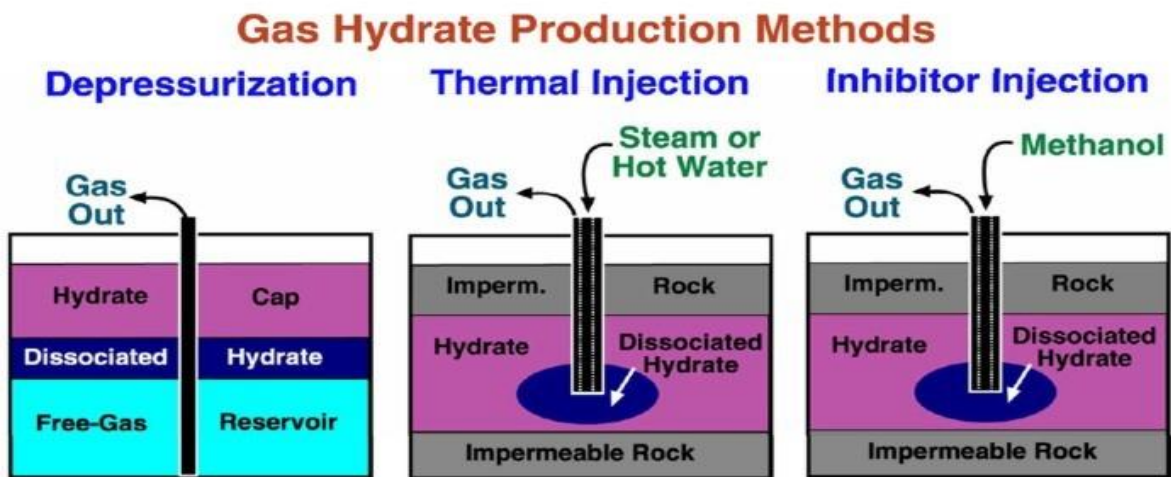
Debido a que los hidratos de gas contienen almacenados grandes cantidades de metano, se estima que en el siglo 21 lleguen a ser la fuente principal de energía a nivel mundial, siempre y cuando la tecnología y herramientas requerida para recuperar el gas proveniente de estos compuestos se desarrolle. Por otro lado, debido a los grandes problemas que los hidratos ocasionan en las líneas de tubería, se requieren técnicas que puedan disociar o descomponer el hidrato en agua y gas, por lo que, se han desarrollado métodos para eliminar estos componentes tan problemáticos en estos conductos. Así como en la formación de hidratos se necesita una disminución en la temperatura, para poder disociar un hidrato se requiere lo contrario, esto es, un aumento de temperatura. La descomposición o disociación de hidratos es un proceso endotérmico en el que se tiene que aplicar calor para poder romper los puentes de hidrogeno de la molécula de agua y las fuerzas de interacción de Van der Waals entre el agua y el gas para poder llevar el hidrato a solamente agua y gas por separado. Entre los principales métodos que se usan actualmente para disociar hidratos están: despresurización y estimulación térmica (inyección de agua caliente e inyección de vapor).



En la producción de gas por medio de pozos petroleros, la despresurización ha sido de gran ayuda respecto a los hidratos, la cual consiste en llevar o exponer a estos a una presión por debajo del punto triple donde Vapor-Hidrato-Fase acuosa sean inestables, y esto lleve a la separación de metano y agua.

La estimulación térmica consiste en suministrar calor a la zona de hidratos, las técnicas más empleadas son: la inyección de agua caliente y la inyección de vapor. La primera consiste en inyectar agua que se calienta en la superficie previamente, de manera que al elevar la temperatura del yacimiento suministrando calor por este medio se pueda romper la estabilidad del hidrato, del mismo modo; la segunda consiste en inyectar vapor desde la superficie; este proceso de inyección es relativamente más fácil que el de agua caliente, pero a diferencia de este, la inyección de vapor genera muchas pérdidas de calor.

Existen otros métodos como la inyección de inhibidores, los cuales desplazan el equilibrio del hidrato, o disminuyen la temperatura de formación del hidrato de manera que este deje de ser estable. En la **Figura 4** se muestran resumidamente los tres métodos mencionados.



**Figura 4.** Métodos para disociar o descomponer hidratos [12].

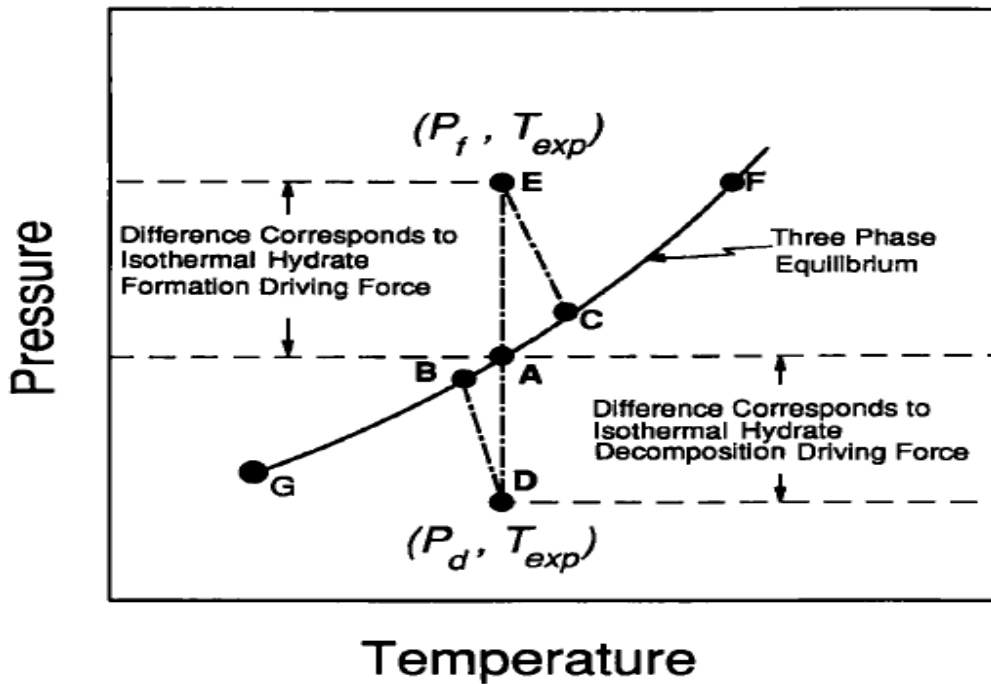
Como ya se mencionó en los apartados anteriores, la fuerza impulsora más importante para la formación de hidratos, así como para su disociación es la sobresaturación del sistema. La formación se llevará a cabo en dos etapas: la nucleación y el crecimiento. Para el caso de la disociación también se comprenden dos etapas [13]:

1. Rompimiento del enrejado que el agua forma en la superficie del hidrato y
2. Desorción del gas huésped del hidrato.

Se dice que este proceso de descomposición mencionado en los dos pasos anteriores se lleva a cabo en la superficie del hidrato y no dentro del mismo. Se podría ver como un proceso por capas, desde afuera hacia adentro. Por ende, el gas que se va liberando pasa directamente a la fase gas. En la **Figura 5** se puede observar la curva de formación y disociación de los hidratos.

La sobresaturación, se puede representar como  $C - C_{eq}$  (concentración de gas en la fase hidrato-concentración de gas en el equilibrio de tres fases), sin embargo, Kim en su trabajo [13] propone que la fuerza impulsora sea equivalente a expresarla en términos de fugacidades  $f - f_e$ , donde  $f$  es la fugacidad del gas huésped en el hidrato (punto E) y  $f_e$  es la fugacidad del gas huésped en el equilibrio de tres fases GF en figura 5.

Del mismo modo, para la disociación (punto D-A) la fuerza impulsora es equivalente a  $f_g^v - f_e$ , donde  $f_g^v$  es la fugacidad del gas huésped en la fase vapor.



**Figura 5.** Curva de formación y descomposición de hidratos [14].

### 1.3 Estructuras de los hidratos

En los años 1940's-1950's se llevaron a cabo trabajos experimentales importantes por Von Stackelberg en la Universidad de Bonn [15] [16]. Estos experimentos consistieron en difracciones de rayos-x sobre hidratos.

Al analizar dichos resultados junto con sus colaboradores llegaron al descubrimiento de dos estructuras de los hidratos, la SI y SII [17] [18]. No fue sino hasta el año 1987 cuando Ripmeester descubrió una tercera estructura (SH) [19].

Al formarse un hidrato, la estructura generada va a depender primordialmente de la molécula de gas que esté atrapada dentro del hidrato. Esto es, para moléculas de gas de diámetro entre 4.2-6 Å como el CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, la estructura que siempre se formará es SI siempre y cuando estén como componentes puros. Moléculas de tamaño menores que 4.2 Å como N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> formarán estructura SII. Del mismo modo, moléculas como C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> cuyo diámetro va de 6-7 Å formarán siempre estructura SII.

Por otro lado, moléculas más grandes con diámetro entre 7-9 Å como el iso-pentano (i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), metilciclohexano, metilciclopentano formaran estructura SH en presencia de moléculas pequeñas como el metano. En la **Figura 6** se puede observar la relación entre el diámetro de las moléculas huésped con la estructura que forman.

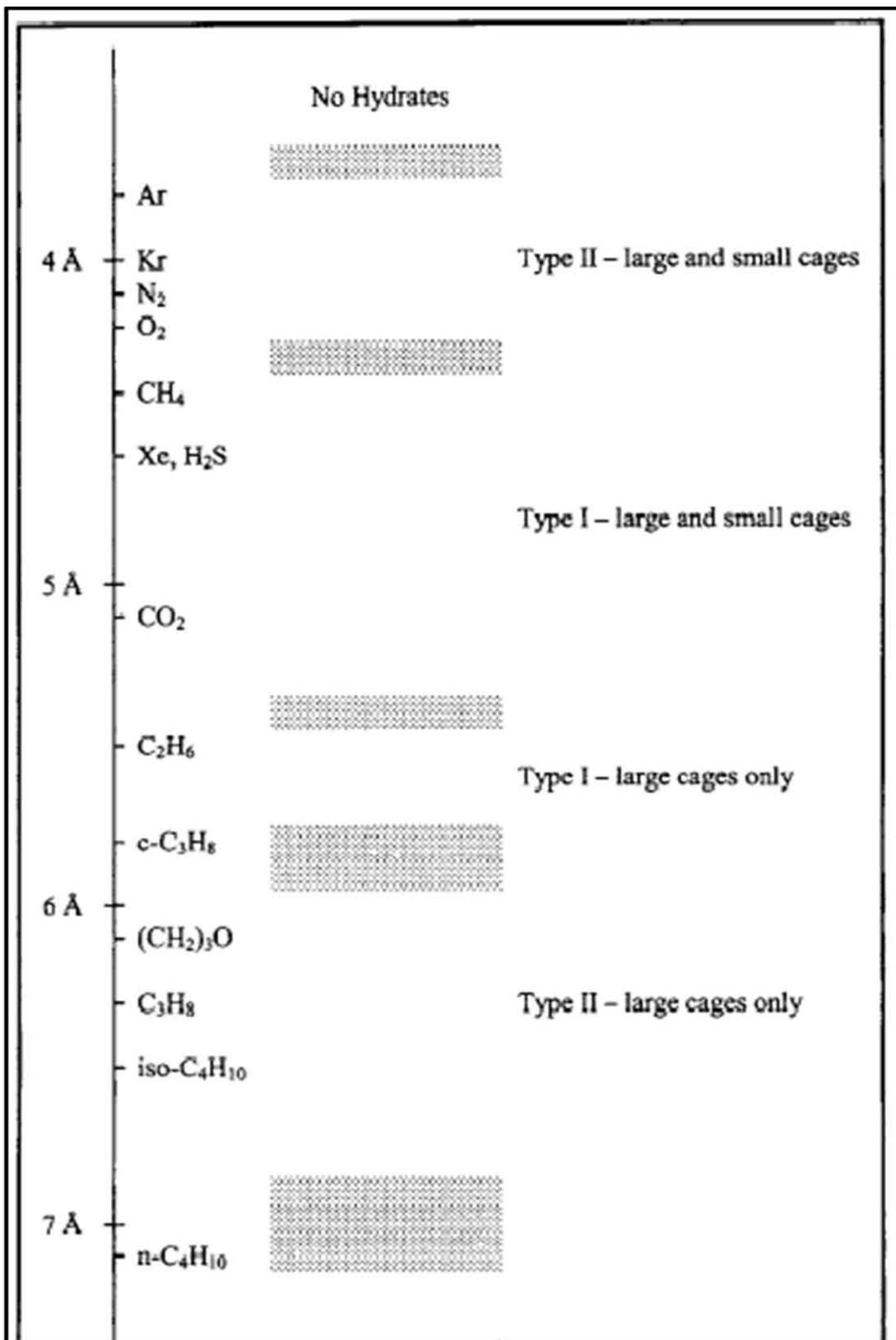
### 1.3.1 Cavidades

Como se ha mencionado, existen tres tipos de estructura, donde las más comunes en el aspecto experimental son SI y SII, debido a que se tienen muchos datos experimentales reportados, a diferencia de la estructura SH, la cual tiene un número reducido, ya que los componentes de esta estructura son de cadena larga y no soy muy comunes. En el trabajo presente los cálculos se realizaron para las estructuras SI y SII.

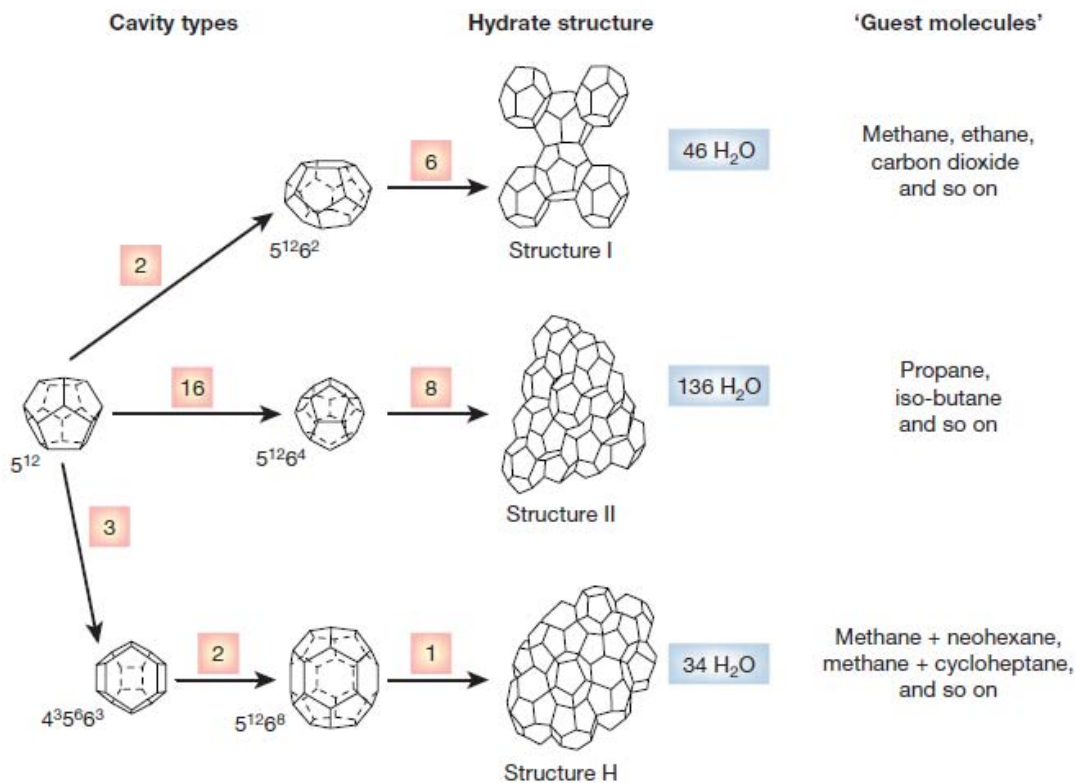
Los hidratos de estructura SI, la cual pertenece a la familia de cristales cúbicos, están formados de 46 moléculas de agua por cada ocho cavidades, dos cavidades esféricas pequeñas con 12 caras pentagonales (5<sup>12</sup>), seis cavidades largas achatadas con dos caras hexagonales y 12 caras pentagonales (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>).

Los hidratos de estructura SII, la cual sigue perteneciendo a la familia de cristales cúbicos, están formados de 136 moléculas de agua por cada 32 cavidades, 16 cavidades pequeñas con 12 caras pentagonales (5<sup>12</sup>), ocho cavidades largas con 12 caras pentagonales y cuatro caras hexagonales (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>-). En la **Figura 7** se pueden observar estas cavidades.

Los hidratos de estructura SH, la cual pertenece a la familia de cristales hexagonales, están formados de 34 moléculas de agua por cada seis cavidades, tres cavidades esféricas pequeñas con 12 caras pentagonales (5<sup>12</sup>), dos cavidades medianas con tres caras cuadradas, seis caras pentagonales, tres caras hexagonales (4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>) y una cavidad grande con 12 caras pentagonales y ocho caras hexagonales (5<sup>12</sup>6<sup>8</sup>). En la figura 7 se pueden observar las cavidades por separado y la forma que adoptan al formar las tres estructuras completas.



**Figura 6.** Comparación de las moléculas huésped con los rangos de tamaño de las cavidades de las estructuras SI y SII [10].



**Figura 7.** Cavidades de las estructuras de los hidratos SI, SII y SH [20].

### 1.3.1.1 Llenado de las cavidades

Para que las cavidades se mantengan estables se necesita la presencia repulsiva de la molécula huésped, sin esta, la cavidad colapsaría y no habría hidrato. En el caso del hielo, que, como ya se mencionó tiene una estructura muy similar a la de los hidratos, a diferencia que este si es estable sin tener atrapado dentro de el a un componente huésped como es el caso de los hidratos, es por esto, que el llenado es un punto muy importante al hablar de estabilidad en el hidrato. Este proceso de llenado no se da de manera aleatoria, las moléculas no ocuparán los espacios que ellas quieran, sino al contrario, hay una explicación fundamental para esta actividad.

A continuación, se explica un poco sobre este proceso de llenado, en el cual influye de manera clave el diámetro de las moléculas huésped; por otro lado, se aborda de manera breve como suele ser o como es en promedio el porcentaje de llenado de las cavidades, así como, cuando hay una mezcla binaria que factor se tiene que tomar en cuenta para entender como cada componente llenará la cavidad correspondiente.

**Tabla 1.** Propiedades físicas de las estructuras SI, SII y SH.

Estructura del cristal de hidrato	I		II		H		
Cavidad	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediana	Grande
Descripción	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Número de cavidades por celda unitaria	2	6	16	8	3	2	1
Número de moléculas de H <sub>2</sub> O por cavidad <sup>a</sup>	20	24	20	28	20	20	36
Radio promedio (Re) de la cavidad Å <sup>b</sup>	3.95	4.30	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71

<sup>a</sup> Numero de moléculas de agua por cavidad es también el número de coordinación (z).

<sup>b</sup> Datos tomados de referencia [21].

### - Estructura SI

La unidad básica y común para los tres tipos de estructura es la cavidad  $5^{12}$ , la cual tiene un radio promedio de 3.95 Å, la cavidad larga de esta estructura  $5^{12}6^2$  tiene un radio promedio de 4.3 Å, por lo que solo puede ocuparse por moléculas de un diámetro promedio de 4.2 hasta 6 Å. Estas moléculas pueden ser (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Xe, H<sub>2</sub>S). El porcentaje de llenado para la cavidad pequeña suele ser aproximadamente de un 50 %-70 % mínimo para que la cavidad pueda mantenerse estable, mientras que la cavidad grande suele necesitar un 95 % de llenado.

No necesariamente se necesita que todas las cavidades estén ocupadas al porcentaje ya mencionado, por ejemplo, en el caso del hidrato de etano, se estabiliza llenando mayormente la cavidad larga; se llena cerca de un 6 % de la cavidad pequeña [22]. Pero cuando se da el caso de que se llenan casi en un total las cavidades por una molécula, cada tipo de estructura tiene aproximadamente la misma composición: 82.61 % de agua y 17.39 % de componente huésped para estructura SI y 82.35 % de agua y 17.64 % de huésped para SII y SH [23].

## - Estructura SII

La estructura SII se forma con moléculas que son demasiado grandes como para ocupar las cavidades de la estructura SI; propano e iso-butano son algunas de las moléculas que forman SII, estas llenan únicamente la cavidad grande  $5^{12}6^4$ . Existen otras moléculas pequeñas que son capaces de llenar tanto las cavidades  $5^{12}6^2$  como  $5^{12}6^4$  por lo que podrían formar estructura SII (Ar, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) [24]. Por lo que para que se forme SII se requieren moléculas con un diámetro menores de 4.2Å y entre 6 y hasta un valor de 7Å.

## - Estructura SH

A comparación de las estructuras SI y SII, las cuales se pueden formar con moléculas simples, los hidratos SH necesitan una molécula pequeña como el metano para poder llenar las cavidades pequeñas y medianas ( $5^{12}$  y  $4^35^66^3$ ) y una molécula grande como el iso-pentano para ocupar la cavidad larga ( $5^{12}6^8$ ).

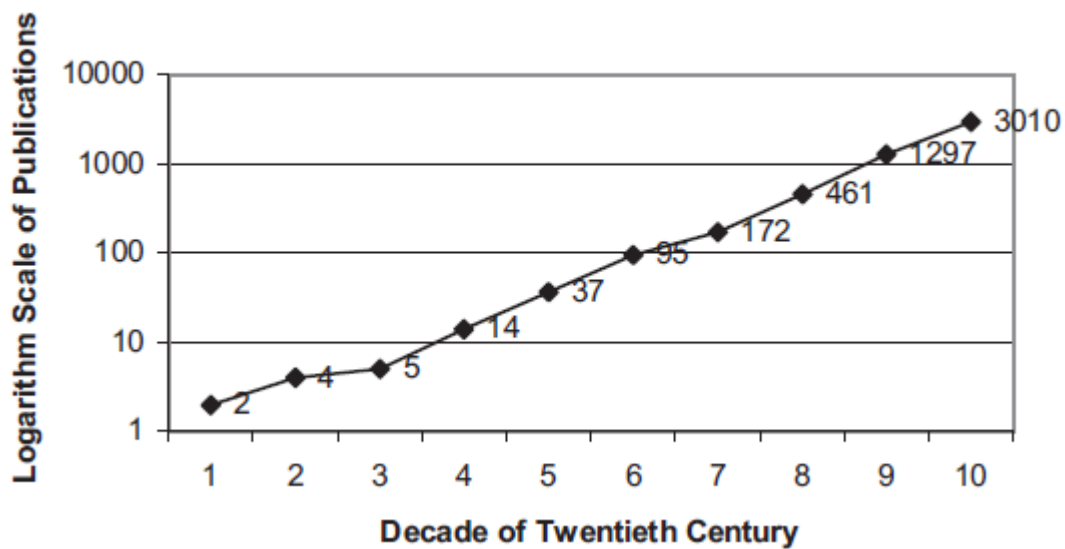
John Carroll [10] en sus estudios incluyó varias especies como formadoras de hidrato tipo SH, entre las cuales están: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, etilciclopentano, ciclo-heptano y ciclo-octano. Estos componentes comúnmente no se encuentran en el gas natural.

### 1.3.1.1.1 Mezclas

Para el caso de las mezclas, ya sea una mezcla binaria, ternaria o de más componentes, el saber que estructura se formará se vuelve un paso un poco complicado, sobre todo porque dependerá de si los componentes por separado forman SI, SII o SH, o si uno puro puede formar dos estructuras a la vez, por lo que la composición de la mezcla será una de las principales condiciones para definir que estructura se formará, no dejando de lado la temperatura y presión que son fundamentales. Poniendo como punto de explicación la mezcla metano-etano, el metano por si solo puede llegar a llenar la cavidad grande de la estructura SII, pero no la puede mantener estable, por lo que, en las mezclas de estos componentes, el metano ocupará la cavidad  $5^{12}$  y el etano la cavidad  $5^{12}6^2$ .

## Capítulo 2. Primeros Modelos Desarrollados

Años anteriores a los 1930's cuando se descubrió que los hidratos causaban problemas de taponamientos en tuberías de transmisión de gas natural por Hammerschmidt [7] las investigaciones y trabajos realizados sobre los hidratos fueron realmente pocos, debido a que se les consideraba como curiosidades de laboratorio, pero después del descubrimiento de Hammerschmidt, el número de trabajos realizados creció de manera exponencial. En la **Figura 8** se puede ver una comparación de la relación de trabajos publicados sobre hidratos con las respectivas décadas del siglo 20, se puede ver el crecimiento mencionado, así como un crecimiento todavía más grande en la década de 1960, el cual se debió a que durante este tiempo fue que se descubrieron los hidratos en la naturaleza.



**Figura 8.** Publicaciones sobre hidratos realizadas en el siglo 20 por década [23].

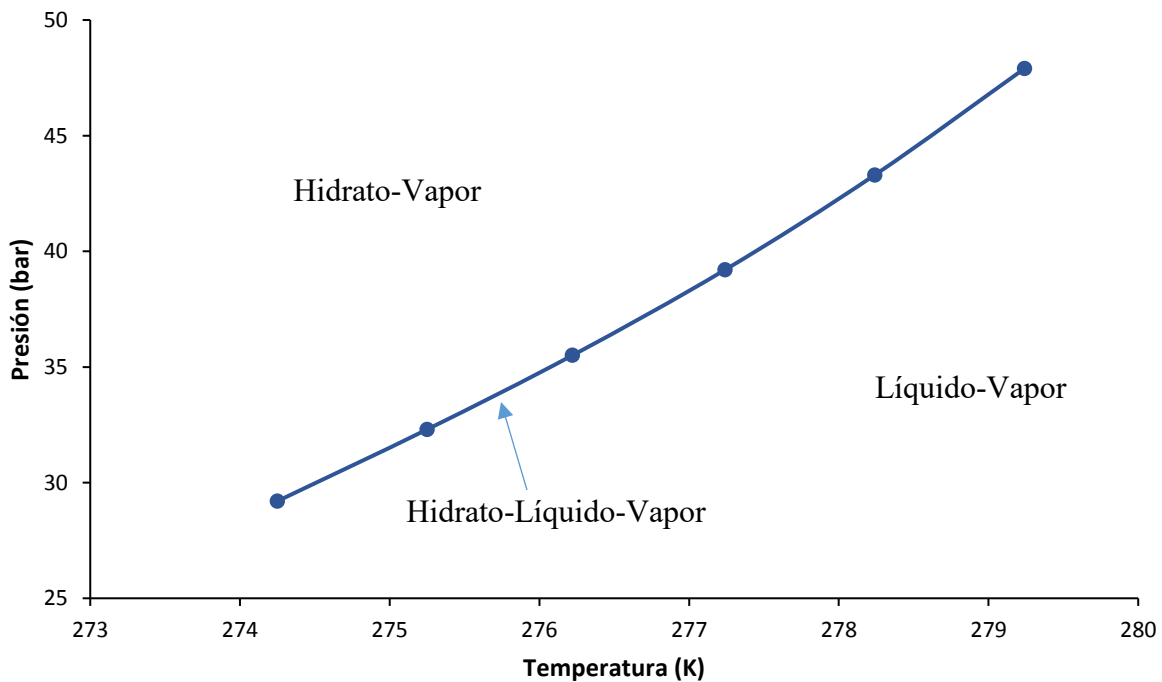
A continuación, se explican brevemente los métodos empíricos principales que se han desarrollado a lo largo de todo el tiempo en el que los hidratos han entrado en campo de estudio e investigación, así como métodos más completos como el de van der Waals-Platteuw, el cual ha sido la base para la mayoría de los algoritmos desarrollados hasta la actualidad.

Entre los métodos que se abordarán están: método de los valores de  $K$  ( $K$ -values), método de la densidad del gas, el método de Kobayashi, así como los trabajos más recientes realizados por Bahadori-Vuthaluru y Ghiasi, y el ya mencionado de Van der Waals-Platteuw.



## 2.1 Modelos de correlaciones empíricas

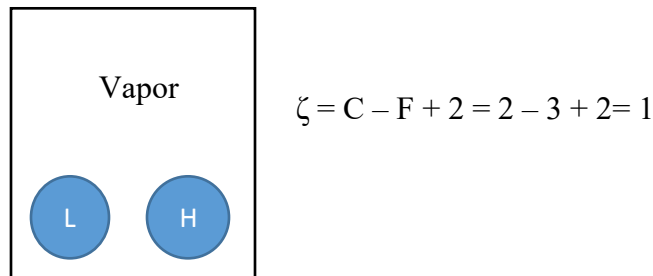
Para los ingenieros químicos, petroleros, entre otros relacionados, la base para entender muchos cálculos, predicciones, comportamientos, transiciones de fase en termodinámica, existe algo fundamental que es muy útil, que se llama “Diagrama de fase”, el cual es una representación gráfica donde se encuentran condiciones termodinámicas de equilibrio como temperatura, presión y composición. En la **Figura 9** se puede observar un ejemplo de diagrama de fases, de una representación de datos de temperatura vs presión de formación de hidratos del metano como componente puro. Para poder representar este tipo de gráficas, las cuales serán de suma importancia en este trabajo, se requieren herramientas capaces de calcular y obtener datos de temperatura y presión; en pocas palabras, que resuelvan equilibrios termodinámicos de la manera más exacta posible. Para esto, se han desarrollado muchos trabajos utilizando constantes de equilibrio como los métodos empíricos que se mencionarán a continuación, así como métodos más completos, los cuales utilizan ecuaciones de estado, siendo estas últimas de mucha utilidad en los últimos años debido a sus resultados excelentes obtenidos en la solución de equilibrios líquido-vapor.



**Figura 9.** Diagrama de la formación de hidratos ( $T$  vs  $P$ ) de metano puro. Datos tomados de Dendy Sloan [5].

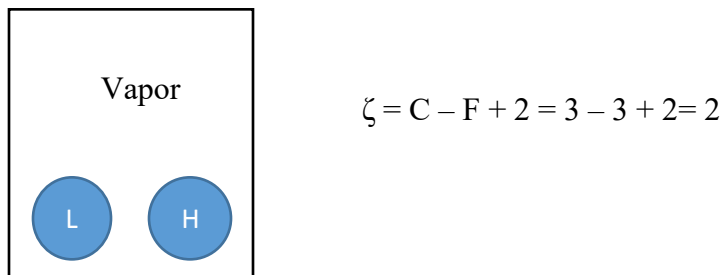
Al resolver los cálculos de equilibrio de los sistemas mostrados en la figura 9 es de mucha utilidad aplicar la regla de las fases, de modo que se tenga conocimiento de que variables se tienen que proporcionar, para poder definir el modo en que se realizarán los cálculos. Los grados de libertad  $\zeta$  que tiene el sistema hidrato-líquido-vapor se calcula por la ecuación:  $\zeta = C - F + 2$ , donde  $C$  y  $F$  son el número de componentes y el número de fases, respectivamente, presentes en el sistema. Los grados de libertad es el número de variables intensivas que se deben especificar para definir el estado de equilibrio del sistema en cuestión. Por ejemplo, para el sistema Metano-Agua-Hidrato se tiene:

Sistema Metano-Agua-Hidrato: dos componentes y tres fases (Vapor, Líquido, L, e Hidrato, H):



Al tener un grado de libertad, solo se tiene que fijar un dato, temperatura o presión para poder describir el estado de equilibrio del sistema. Esto significa que para cada valor de  $T$  habrá un valor único de  $P$  o viceversa, en el cual coexistirán las tres fases. En consecuencia, si se especifica la presión de 39.2 bar, ver figura 9, las tres fases solo coexisten a la temperatura de 277.24 K. A temperaturas mayores solo coexisten dos fases, Vapor y Líquido; y a temperaturas menores solo coexisten dos fases, Vapor e Hidrato. Para el sistema Metano-Etano-Agua-Hidrato se tiene:

Sistema Metano-Etano-Agua: tres componentes y tres fases (Vapor, Líquido, L, e Hidrato, H):



Al tener dos grados de libertad, aparte de fijar como dato temperatura o presión, es necesario especificar una segunda variable. En este caso, lo común es especificar la composición de

hidrocarburos en la fase gas, antes de agregar suficiente agua para que se pueda formar el hidrato.

### 2.1.1 Método de coeficientes de distribución (Valores de $K$ )

Para entender cómo se obtienen las condiciones de temperatura y presión de formación de hidratos, hay que tener en cuenta las fases que estos cálculos de equilibrio incluyen, las cuales son: hidrato ( $H$ ), hielo ( $I$ ), fase acuosa ( $L_w$ ), fase líquida rica en hidrocarburo ( $L_H$ ) y por último la fase gas ( $V$ ). En el trabajo presente, debido a la frecuencia con que aparecen en la industria, así como los datos experimentales obtenidos en literatura, se realizaron cálculos con los sistemas en equilibrio  $L_w-H-V$  e  $I-H-V$ .

Muchos de los algoritmos de cálculo desarrollados hasta hoy en día que utilizan ecuaciones de estado, requieren el análisis composicional del gas a trabajar, si es una mezcla binaria o en su caso mezcla multicomponente (como es el caso de un gas natural); esto es de gran ayuda, ya que se pueden obtener resultados muy buenos. Pero también, se han realizado métodos de correlación empírica las cuales no requieren conocer el análisis composicional del sistema a trabajar. El primer método que se desarrolló es el “Método de coeficientes de distribución” o como es comúnmente conocido “ $K$ -values”, Carson y Katz [25].

Este consiste en calcular las constantes de equilibrio del equilibrio Sólido-Vapor, por lo que, si toma en cuenta los análisis composicionales, y, sobre todo, hace una suposición importante, la cual es tomar a la fase sólida en este caso (Hidrato) como una solución sólida, la cual se trata similarmente a una solución líquida ideal. Cabe aclarar que las composiciones usadas son en base seca. Es por ello que para obtener la constante del equilibrio  $S-V$  se emplea la ecuación siguiente:

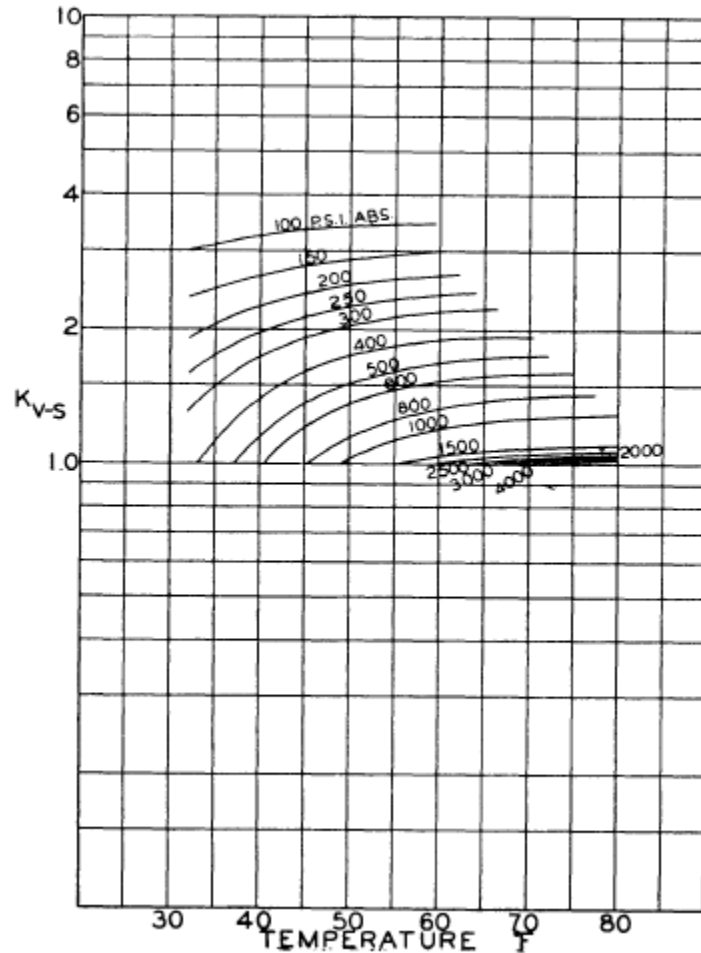
$$K^{v-s} = \frac{y_i}{z_i} \quad (1)$$

Dónde:  $y_i$  es la composición del componente  $i$ -ésimo en la fase vapor,  $z_i$  es la composición del componente  $i$ -ésimo en la fase sólida.

Para poder decir que las condiciones de formación de hidratos son correctas, se requiere cumplir la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i^{v-s}} = 1 \quad (2)$$

Este método se encuentra limitado para presiones de formación de hidratos superiores a 4000 psia para  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ , superiores a 2000 psia para  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y superiores a 1000 psia para  $\text{CO}_2$  [26]. En la **Figura 10** se puede observar la gráfica temperatura vs  $K$  a diferentes presiones del sistema Metano puro, obtenida por Carson-Katz [25].



**Figura 10.**  $K^{V-S}$  para Metano a diferentes presiones y temperaturas [25].

### 2.1.2 Método de la densidad relativa del gas

Katz [27] desarrolló otro método para obtener las condiciones de formación de hidratos donde grafica temperatura vs presión usando las densidades relativas de los gases como si fueran las composiciones de la mezcla a trabajar. Estas condiciones de formación ( $T$  y  $P$ ) se leerán entonces de un diagrama  $T$  vs  $P$  (**Figura 11**). Katz usó algunos cálculos y valores basados en el método de los valores  $K$ , al mismo tiempo, para realizar sus cálculos usó datos experimentales de varios autores, entre los más importantes Deaton y Frost [28].

Este método tiene una gran limitante, la cual es que no se puede aplicar para componentes que no sean hidrocarburos. Por lo que este método se podría decir que sirve como una primera aproximación a las condiciones de formación de hidratos.

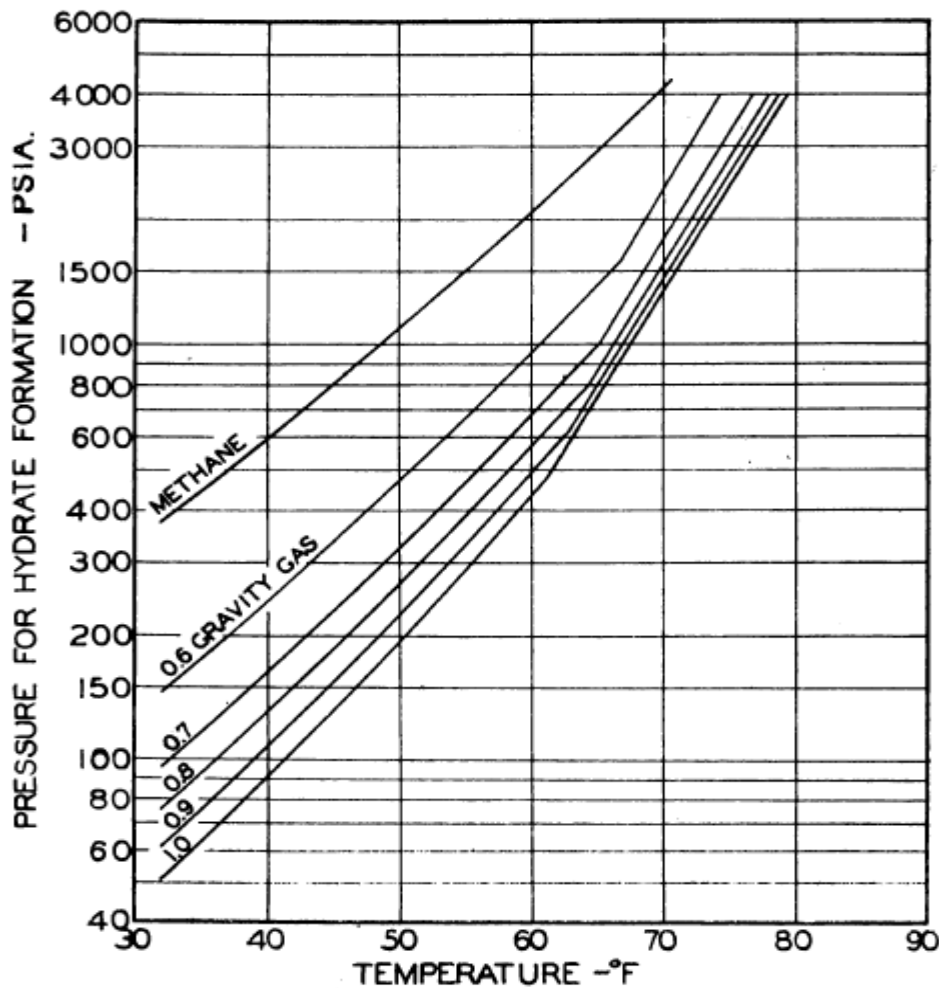


Figura 11. Gráfica de temperatura vs presión para predicción de hidratos con el método de la gravedad del gas [27].

### 2.1.3 Método de Kobayashi

Kobayashi [29] desarrolló una ecuación empírica para calcular temperaturas de formación de hidratos, en la cual ajusta la densidad relativa del gas y fija la presión para el equilibrio L<sub>w</sub>-H-V. Se toma la densidad relativa a condiciones estándar referida al aire, en este caso es igual al peso molecular del gas dividido por el correspondiente del aire. Esta ecuación es aplicable únicamente para hidrocarburos, gases que contienen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S fueron excluidos específicamente. El rango de la densidad relativa del gas va de 0.552 a 0.9, así como el rango del equilibrio de tres fases fue fijado en un rango de temperaturas de 34 a 62 °F y 65 a 1500 psia de presión [29]. La ecuación propuesta es la siguiente:

$$T = \frac{1}{\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \ln P + C_3 \ln \gamma + C_4 (\ln P)^2 + C_5 (\ln P)(\ln \gamma) \\ + C_6 (\ln \gamma)^2 + C_7 (\ln P)^3 + C_8 (\ln \gamma)(\ln P)^2 \\ + C_9 (\ln P)(\ln \gamma)^2 + C_{10} (\ln \gamma)^3 + C_{11} (\ln P)^4 \\ + C_{12} (\ln \gamma)(\ln P)^3 + C_{13} (\ln \gamma)^2 (\ln P)^2 + C_{14} (\ln P)(\ln \gamma)^3 \\ + C_{15} (\ln \gamma)^4 \end{array} \right]} \quad (3)$$

Donde los coeficientes  $C_1$ - $C_{15}$  están reportados en la tabla 2, siendo  $\gamma$  la densidad del gas.

**Tabla 2.** Coeficientes para la correlación de Kobayashi (Adaptada de [29]).

Coeficiente para ecuación de Kobayashi					
$C_1$	2.7707715E-3	$C_6$	1.785744E-4	$C_{11}$	4.6610555E-3
$C_2$	-2.782238E-3	$C_7$	1.130284E-3	$C_{12}$	5.5542412E-4
$C_3$	-5649288E-4	$C_8$	5.9728235E-4	$C_{13}$	-1.4727765E-5
$C_4$	-1.298593E-3	$C_9$	-2.3279181 E-4	$C_{14}$	1.3938082E-5
$C_5$	1.407119E-3	$C_{10}$	-2.6840758E-5	$C_{15}$	1.4885010E-6

#### 2.1.4 Correlación de Holder-Zetts-Pradhan

Holder [30] desarrolló una correlación empírica, la cual fue una de las primeras en aparecer en el campo de investigación de hidratos. En su correlación el fijó la temperatura y calculó la presión de formación (ecuación 4). El rango de componentes es mejor que los anteriores trabajos y a su vez, es válida para algunos componentes puros hidrocarburos y no hidrocarburos como  $H_2S$  y  $CO_2$ . La ecuación propuesta es la siguiente:

$$P_{Hidrato} = \exp\left[a + \frac{b}{T}\right] \quad (4)$$

Dónde:  $P$  está dada en kPa, y la temperatura en K, las constantes  $a$  y  $b$  están reportadas en la tabla 3, así como el rango de temperatura con el que fue realizada la correlación.

**Tabla 3.** Constantes  $a$  y  $b$  para la ecuación 4 (Adaptada de [30]).

Gas	Estructura	a	b	Temperatura
CH <sub>4</sub>	I	14.7170	- 1886.79	248-273
CH <sub>4</sub>	I	38.9803	- 8533.80	273-298
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	17.5110	- 3104.535	248-273
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	44.2728	-10424.248	273-287
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	17.1560	- 3269.6455	248-273
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	67.1301	-16921.84	273-278
CO <sub>2</sub>	I	18.5939	- 3161.41	248-273
CO <sub>2</sub>	I	44.5776	-10245.01	273-284
N <sub>2</sub>	I	15.1289	- 1504.276	248-273
N <sub>2</sub>	I	37.8079	- 7688.6255	273-298
H <sub>2</sub> S	I	16.5597	- 3270.409	248-273
H <sub>2</sub> S	I	34.8278	- 8266.1023	273-298

### 2.1.5 Correlación de Bahadori-Vuthaluru

Como ya se mencionó en el apartado anterior, la necesidad de desarrollar un método empírico capaz de obtener buenas aproximaciones de temperatura y presión, sin tomar en cuenta el análisis composicional llevó a Bahadori junto con su colaborador Vuthaluru (2009) a desarrollar una nueva correlación [31].

Esta correlación es únicamente para gas natural y está desarrollada de manera que se tienen dos ecuaciones, una para calcular temperatura (ecuación 5) y la otra para calcular presión (ecuación 6), ambas utilizan cuatro coeficientes polinomiales (a, b, c y d), en función del peso molecular y de las constantes A, B, C y D, las cuales dependerán de si lo que se requiere calcular es temperatura o presión.

$$\ln T = a + b \left(\frac{1}{P}\right) + c \left(\frac{1}{P}\right)^2 + d \left(\frac{1}{P}\right)^3 \quad (5)$$

$$\ln P = a + b \left(\frac{1}{T}\right) + c \left(\frac{1}{T}\right)^2 + d \left(\frac{1}{T}\right)^3 \quad (6)$$

Donde:

$$a = A_1 + B_1M + C_1M^2 + D_1M^3 \quad (7)$$

$$b = A_2 + B_2M + C_2M^2 + D_2M^3 \quad (8)$$

$$c = A_3 + B_3M + C_3M^2 + D_3M^3 \quad (9)$$

$$d = A_4 + B_4M + C_4M^2 + D_4M^3 \quad (10)$$

En las **Tablas 4 y 5** se reportan los valores de los coeficientes A1-D4 obtenidos por Bahadori-Vuthaluru. En la tabla 4 los valores reportados son cuando se utiliza la ecuación 6, eso quiere decir se fija temperatura y calcula presión, y en la tabla 5 lo contrario, se fija presión y calcula temperatura por medio de la ecuación 5. Esta correlación trabaja en un rango de peso molecular entre 16 y 29 g/mol, temperaturas entre 265-298 K y presiones entre 1200-40 000 kPa.

Esta correlación presenta una desviación promedio del 0.18 %, la cual es mejor que la mayoría de los trabajos realizados con anterioridad respecto a correlaciones empíricas, por lo que si se requieren hacer aproximaciones iniciales para cálculos de formación de hidratos este método es una buena opción, ya que es confiable y de respetable exactitud.



**Tabla 4.** Coeficientes obtenidos para la ecuación (7-10) fijando  $T$ . (Adaptada de [31])

Coeficiente	Gas Natural con peso molecular < a 23 g/mol	Gas Natural con peso molecular > a 23 g/mol
	265 K <Temperatura <298 K	265 K <Temperatura <298 K
A <sub>1</sub>	$-2.8375555003183 \times 10^5$	$9.6485148281011 \times 10^4$
B <sub>1</sub>	$4.188723721533 \times 10^4$	$-1.2987255223562 \times 10^4$
C <sub>1</sub>	$-2.0426785680161 \times 10^3$	$5.6943123183493 \times 10^2$
D <sub>1</sub>	$3.2999427860007 \times 10^1$	$-8.0291736544591$
A <sub>2</sub>	$2.3518577113598 \times 10^8$	$-8.3851942305767 \times 10^7$
B <sub>2</sub>	$-3.470311070979 \times 10^7$	$1.1292443545403 \times 10^7$
C <sub>2</sub>	$1.6921307674758 \times 10^6$	$-4.9481203210497 \times 10^5$
D <sub>2</sub>	$-2.7331526571044 \times 10^4$	$6.9743729419639 \times 10^3$
A <sub>3</sub>	$-6.4899035506028 \times 10^{10}$	$2.4283950487232 \times 10^{10}$
B <sub>3</sub>	$9.5728921505256 \times 10^9$	$-3.2713325876178 \times 10^9$
C <sub>3</sub>	$-4.667233443707 \times 10^8$	$1.4325969896394 \times 10^8$
D <sub>3</sub>	$7.5373257072387 \times 10^6$	$-2.018536147544 \times 10^6$
A <sub>4</sub>	$5.9653477415552 \times 10^{12}$	$-2.3430538061379 \times 10^{12}$
B <sub>4</sub>	$-8.796372864875 \times 10^{11}$	$3.1570181175788 \times 10^{11}$
C <sub>4</sub>	$4.2881972248701 \times 10^{10}$	$-1.38180509474908 \times 10^{10}$
D <sub>4</sub>	$-6.9241414046235 \times 10^8$	$1.9463506733398 \times 10^8$

**Tabla 5.** Coeficientes obtenidos para la ecuación (7-10) fijando  $P$ . (Adaptada de [31])

Coeficiente	Gas Natural con peso molecular > a 23 g/mol	Gas Natural con peso molecular < a 23 g/mol	Gas Natural con peso molecular < a 23 g/mol
	1200 kPa < P < 40000 kPa	1200 kPa < P < 5000 kPa	5000 kPa < P < 40000 kPa
A <sub>1</sub>	6.4185071105353	$-4.1812132784232$	7.0959703947586
B <sub>1</sub>	$-8.8017107875666 \times 10^{-2}$	1.472639349108	$-2.1806030070795 \times 10^{-1}$
C <sub>1</sub>	$3.5573429357137 \times 10^{-3}$	$-7.2745386271251 \times 10^{-2}$	$1.1305933439794 \times 10^{-2}$
D <sub>1</sub>	$-4.7499843881244 \times 10^{-5}$	$1.1897795879884 \times 10^{-3}$	$-1.927203195626 \times 10^{-4}$
A <sub>2</sub>	$-8.6426289139868 \times 10^3$	$4.5284975000181 \times 10^4$	$-1.2584649421592 \times 10^5$
B <sub>2</sub>	$1.0243307852297 \times 10^3$	$-6.8628124449813 \times 10^3$	$1.8993111766336 \times 10^4$
C <sub>2</sub>	$-4.09663925465509 \times 10^1$	$3.4240721860406 \times 10^2$	$-9.5260058127234 \times 10^2$
D <sub>2</sub>	$5.4450050757729 \times 10^{-1}$	$-5.642533019$	$1.5806820089029 \times 10^1$
A <sub>3</sub>	$1.159643030462 \times 10^7$	$-8.317075073225 \times 10^7$	$9.2190382283151 \times 10^8$
B <sub>3</sub>	$-1.3859027774109 \times 10^6$	$1.2604810249225 \times 10^7$	$-1.4030410567488 \times 10^8$
C <sub>3</sub>	$5.5353148270822 \times 10^4$	$-6.3018579466138 \times 10^5$	$7.0820417989994 \times 10^6$
D <sub>3</sub>	$-7.339994547645 \times 10^2$	$1.0408848430973 \times 10^4$	$-1.1818763471949 \times 10^5$
A <sub>4</sub>	$-4.0200951475377 \times 10^9$	$5.8589773993386 \times 10^9$	$-2.1053548626211 \times 10^{12}$
B <sub>4</sub>	$4.791331833062 \times 10^8$	$-9.6634962535354 \times 10^8$	$3.213992597219 \times 10^{11}$
C <sub>4</sub>	$-1.9036325296009 \times 10^7$	$5.13473142241307 \times 10^7$	$-1.6274767262739 \times 10^{10}$
D <sub>4</sub>	$2.5113297404156 \times 10^5$	$-8.87818586492 \times 10^5$	$2.724884324573 \times 10^8$

### 2.1.6 Correlación de Ghiasi

En el 2012 Ghiasi [32] desarrolló lo que hasta hoy es la correlación empírica que mejor resultados ha arrojado. Ghiasi realizó una comparación entre sus errores y los obtenidos por Bahadori-Vuthaluru [31], demostrando así, la gran capacidad de su nueva correlación. Esta ecuación consiste en calcular la temperatura de formación, dejando como variable independiente la presión y el peso molecular del gas (ecuación 11).

$$T = A_0 + A_1(M) + A_2M^2 + A_3 \ln P + A_4(\ln P)^2 + A_5M \ln P \quad (11)$$

Se puede ver que esta ecuación es polinomial con seis coeficientes, los cuales están reportados en la **Tabla 6**. Para el desarrollo de esta ecuación Ghiasi usó 372 datos recolectados del método de densidad relativa de Katz [27], así como, para encontrar los seis coeficientes A<sub>0</sub>-A<sub>5</sub> hizo empleo del algoritmo Levenberg-Marquardt (2011).

**Tabla 6.** Coeficientes obtenidos para la ecuación 11. (Adaptada de [32])

Coeficiente	Peso molecular < a 20.276 g/mol	Peso molecular > a 20.276 g/mol
A <sub>0</sub>	$-5.90887080347664 \times 10^{12}$	$1.4741276881923 \times 10^2$
A <sub>1</sub>	$7.17754331007759 \times 10^{11}$	2.15593388172961
A <sub>2</sub>	$-2.17361404375832 \times 10^{10}$	$-1.46082945336827 \times 10^{-2}$
A <sub>3</sub>	$4.06355656277843 \times 10$	$2.04016389753734 \times 10$
A <sub>4</sub>	$-6.97710038282601 \times 10^{-1}$	$-6.47793186302938 \times 10^{-1}$
A <sub>5</sub>	-1.22686123207178	$-1.35138997513053 \times 10^{-1}$

### Capítulo 3. Desarrollo del Modelo de Hidratos

Después de hablar sobre los métodos empíricos y su gran ayuda en la obtención de condiciones de formación iniciales y aproximadas, toca el turno de hablar de los métodos en los que este trabajo se basa, así como las suposiciones y consideraciones que se tienen que tomar en cuenta. Estos métodos a diferencia de los anteriores ya mencionados, emplean una ecuación de estado, en este caso la ecuación que se emplea es la de Peng-Robinson. Lo que significa que se necesitará un análisis composicional de la mezcla o sistema a trabajar. A continuación, se explican los modelos de van der Waals-Platteeuw y como Parrish-Prausnitz desarrollaron el primer algoritmo para el cálculo de condiciones de formación de hidratos extendiendo la teoría de van der Waals y Platteeuw, así como, las consideraciones, suposiciones y modificaciones hechas a este modelo para plantear el trabajo propuesto.

#### 3.1 Diagramas de fases

Como primer punto importante, se explica brevemente el fenómeno que se aborda en este trabajo, para esto se definen las siguientes fases y su índice correspondiente con el que se manejan en el presente trabajo:

*I*: Hielo

*H*: Hidrato

*L<sub>w</sub>*: Fase acuosa

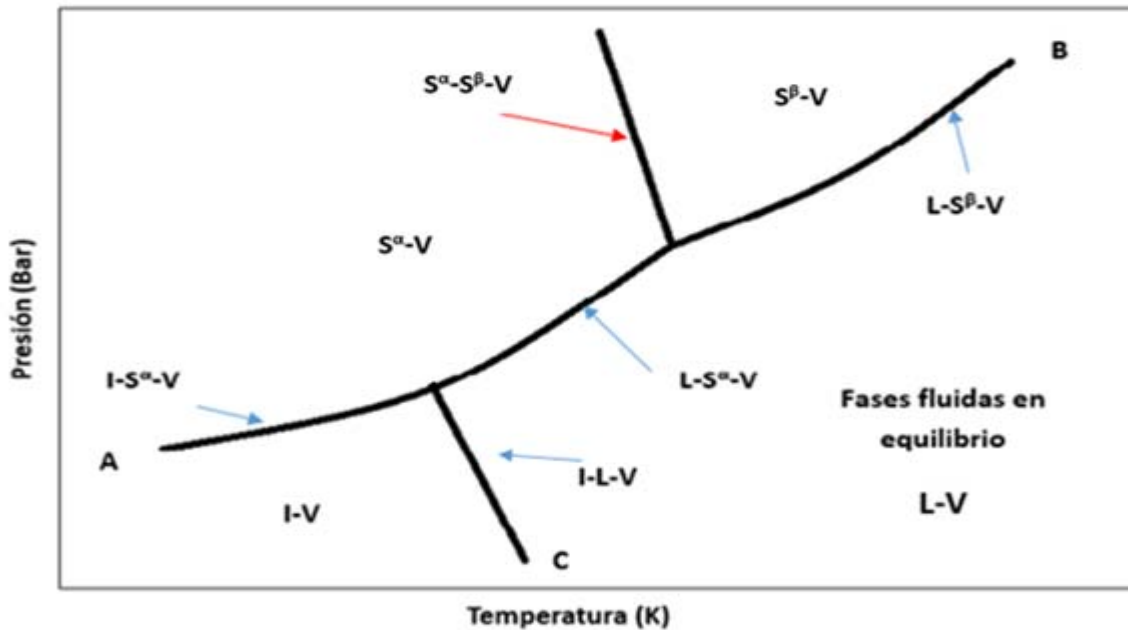
*L*: Fase líquida

*V*: Fase vapor

*S<sup>α</sup>*: Sólido  $\alpha$  (Hidrato)

*S<sup>β</sup>*: Sólido  $\beta$  (Hidrato)

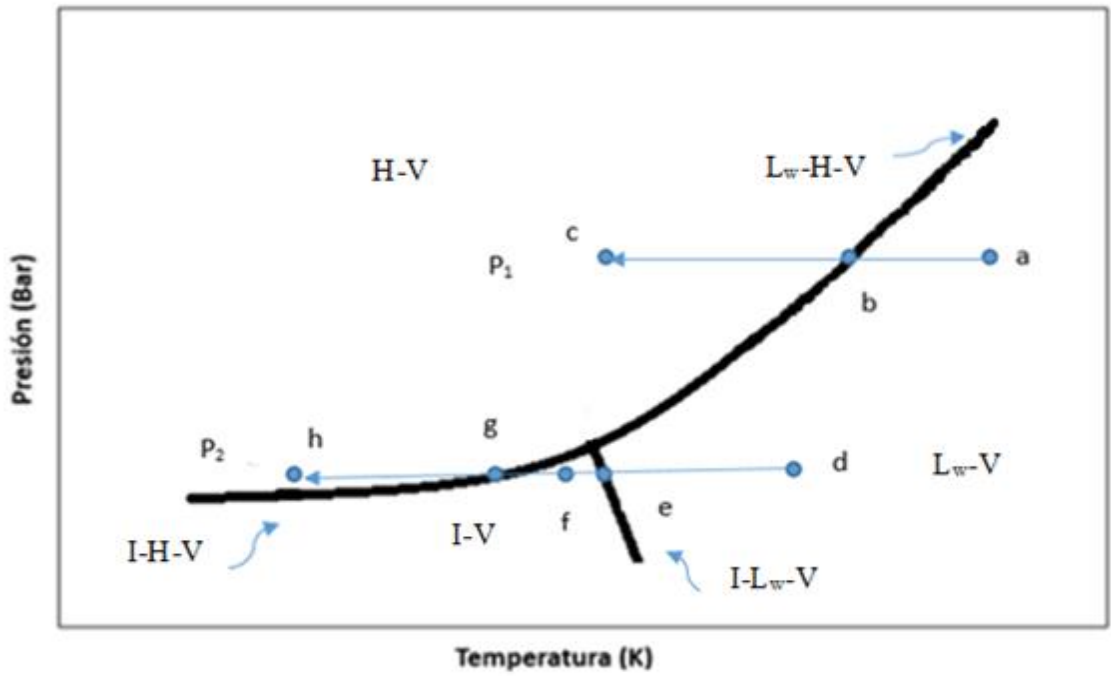
Como observación los sólidos *S<sup>α</sup>* y *S<sup>β</sup>* son definidos para representar las fases sólidas presentes en la figura 12 y van a ser hidrato estructura I o II dependiendo del caso. La transición *S<sup>α</sup>* a *S<sup>β</sup>* fue fijada en equilibrio con las fases *L-V*, pero también puede ocurrir del lado del equilibrio con las fases *I-V*. Por otro lado, la rutina desarrollada calculará puntos de formación incipiente de hidratos (*T* y *P*) para componentes puros (metano, etano, etileno, propileno, propano, isobutano, nitrógeno, dióxido de carbono, ciclopropano, ácido sulfhídrico, oxígeno y xenón) y mezclas binarias ( $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  y  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ ), lo que equivale a los puntos sobre la curva AB para el equilibrio hielo-hidrato-vapor o fase acuosa-hidrato-vapor y la línea C, la cual es la línea de equilibrio hielo-líquido-vapor, ambas representadas en la **Figura 12**. Estos puntos obtenidos servirán para construir un diagrama de fases *P-T* donde se podrá observar los puntos donde se comenzará a dar la formación o disociación de los hidratos. En la figura 12 se puede observar un diagrama de fases completo *P-T* donde están representados los sistemas hielo-sólido (hidrato) -líquido-vapor.



**Figura 12.** Diagrama de fases  $P-T$  para un sistema con dos fases sólidas.

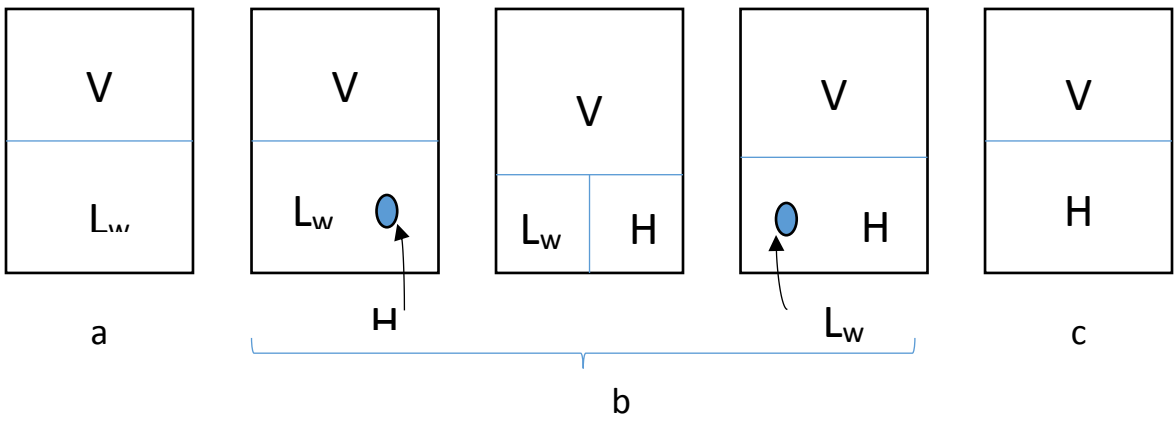
La rutina desarrollada está enfocada en calcular solamente los puntos sobre la curva  $AB$  y la línea de equilibrio  $C$ , es decir, los equilibrios termodinámicos señalados con las flechas azules. Cabe aclarar un punto importante, el porqué del uso de  $L_w$  (fase acuosa) como fase líquida. Esto debido a que experimentalmente los trabajos realizados sobre formación de hidratos involucran un sistema de hidrocarburo con un exceso de agua, lo que arroja datos experimentales bajo este supuesto. Entonces, la formación del hidrato parte de un sistema formado por dos fases, ya sea  $L_w-V$  o  $I-V$  y, para ello, es necesario resolver el problema de equilibrio *Flash* de dos fases. Al hacer el cálculo del *Flash*  $L-V$  en este trabajo, se obtuvo una fase vapor rica en hidrocarburo, con una cantidad pequeña de agua y a su vez, una fase líquida rica en agua con una cantidad pequeña de hidrocarburo, por lo que la fase líquida que se representará en adelante será una fase acuosa  $L_w$ .

En la **Figura 13** se muestra el diagrama de fases  $P-T$  de formación de hidratos a presión constante, donde se puede ver dos tipos de trayectorias, las cuales llevan a un equilibrio Hidrato-Vapor. La primera está representada por las letras  $a-b-c$ , donde se parte de un sistema en equilibrio  $L_w-V$  (punto  $a$ ), seguido de un equilibrio  $L_w-H-V$  (punto  $b$ ), para por último llegar al equilibrio  $H-V$  (punto  $c$ ), mientras que la segunda trayectoria está representada por las letras  $d-e-f-g-h$ , donde se parte de un sistema en equilibrio  $L_w-V$  (punto  $d$ ), a continuación se llega a un equilibrio  $L_w-I-V$  (punto  $e$ ), posteriormente se llega a un equilibrio  $I-V$  (punto  $f$ ), seguido de un equilibrio  $I-H-V$  (punto  $g$ ), para por último llegar a el equilibrio  $H-V$  (punto  $h$ ).



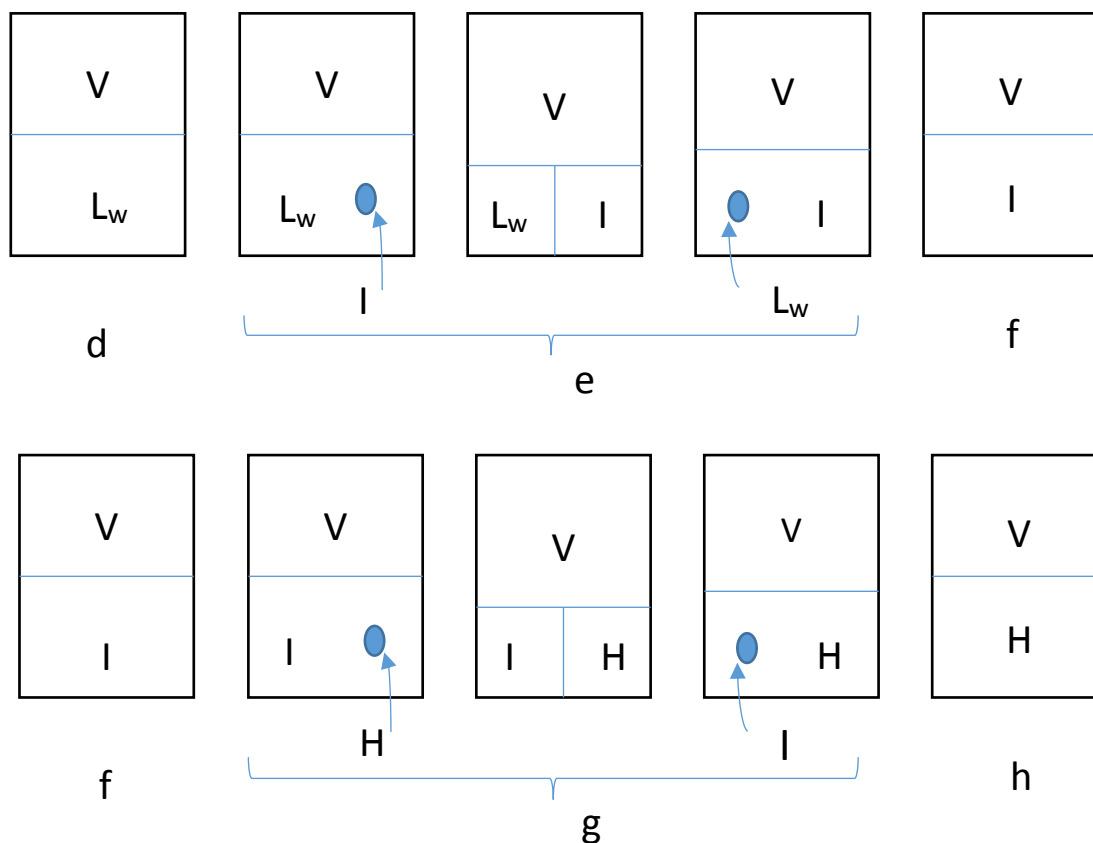
**Figura 13.** Diagrama de fases  $P$ - $T$  para formación de hidratos. Trayectoria a  $P$  constante.

En la **Figura 14** se observa el fenómeno ocurrido en cada punto de la trayectoria, desde un equilibrio  $L_w$ - $V$  hasta el equilibrio  $H$ - $V$  (punto c), donde el punto “a” está a una  $P_1$  constante y una  $T$  inicial, de forma que cuando la temperatura disminuye hasta llegar al punto “b”, habrá la formación del primer cristal de hidrato, que a su vez estará en equilibrio con las fases  $L_w$ - $V$  y desaparecerá la última gota de la fase acuosa, y con otra disminución de la temperatura se llegará hasta el punto “c” donde habrá un equilibrio  $H$ - $V$ . Cabe aclarar que en el punto “b” no hay cambios de temperaturas, sin embargo, lo que, si cambia, son las cantidades de las fases presentes.



**Figura 14.** Trayectoria de un punto en el sistema  $L_w$ - $V$  hasta el sistema  $H$ - $V$  a  $P$  constante.

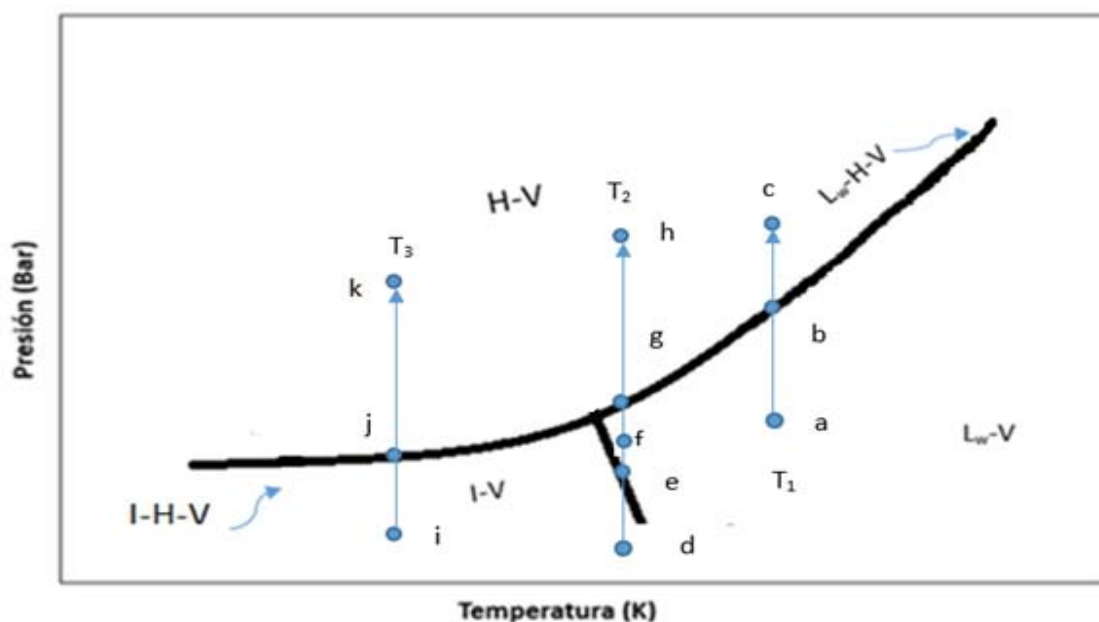
Del mismo modo en la **Figura 15** se observa la trayectoria desde el sistema en equilibrio  $L_w$ - $V$  a  $P_2$  constante y a una  $T$  inicial, de forma que cuando la temperatura disminuya hasta llegar al punto “e”, se formará el primer cristal de hielo, y a su vez, se dará la formación de la fase hielo, la cual estará en equilibrio con las fases  $L_w$ - $V$ , seguido de la desaparición de la última gota de la fase acuosa  $L_w$ , hasta llegar al punto “f” donde habrá un sistema  $I$ - $V$  en equilibrio, a medida que la temperatura siga disminuyendo se alcanzará el punto “g” donde habrá un equilibrio  $I$ - $H$ - $V$ , en el que aparecerá el primer cristal de hidrato y desaparecerá el último cristal de hielo, para dar paso al punto “h” donde el sistema  $V$ - $H$  estará en equilibrio.



**Figura 15.** Trayectoria de un punto en el sistema  $L_w$ - $V$  hasta el sistema  $H$ - $V$ , pasando por el sistema  $I$ - $V$  a  $P$  constante.

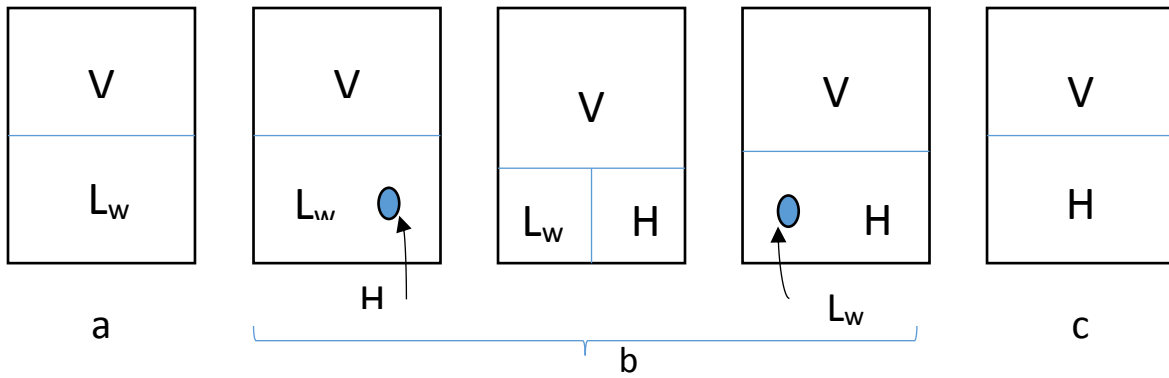
Nuevamente cabe aclarar que en los puntos “e” y “g” no hay cambio de temperatura, sin embargo, lo que, si cambia, son las cantidades de las fases presentes.

En la **Figura 16** se muestra el diagrama de fases  $P-T$  de formación de hidratos a temperatura constante, donde se puede ver tres tipos de trayectorias, las cuales llevan a un equilibrio Hidrato-Vapor. La primera está representada por las letras  $a-b-c$ , donde se parte de un sistema en equilibrio  $L_w-V$  (punto a), seguido de un equilibrio  $L_w-H-V$  (punto b), para por último llegar al equilibrio  $H-V$  (punto c), del mismo modo, la segunda trayectoria está representada por las letras  $d-e-f-g-h$ , donde se parte de un sistema en equilibrio  $I-V$  (punto d), a continuación se llega a un equilibrio  $L_w-I-V$  (punto e), posteriormente se llega a un equilibrio  $L_w-H-V$  (punto g), para llegar al equilibrio  $H-V$  (punto h), y por último en la tercera trayectoria se parte de un sistema en equilibrio  $I-V$  (punto i), seguido de un equilibrio  $I-H-V$  (punto j), para por último llegar al equilibrio  $H-V$  (punto k).



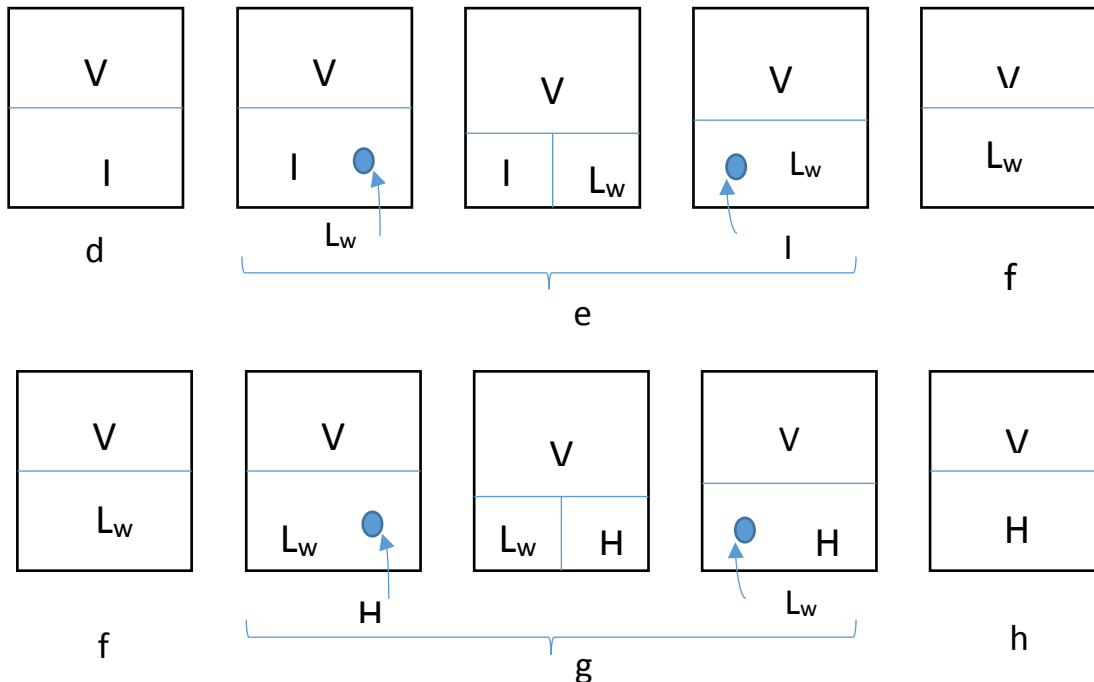
**Figura 16.** Diagrama de fases  $P-T$  para formación de hidratos. Trayectoria a  $T$  constante.

En la **Figura 17** se observa el fenómeno ocurrido en cada punto de la trayectoria desde un equilibrio  $L_w-V$  hasta el equilibrio  $H-V$  (punto c), donde el punto “a” está a una  $T_1$  constante y una  $P$  inicial, de forma que cuando la presión aumenta hasta llegar al punto “b”, habrá la formación del primer cristal de hidrato, a su vez estará en equilibrio con las fases  $L_w-V$  y desaparecerá la última gota de la fase acuosa, conforme aumente la presión se llegará hasta el punto “c” donde habrá un equilibrio  $H-V$ . En el punto “b” no hay cambio de presión, sin embargo, lo que, si cambia, son las cantidades de las fases presentes.



**Figura 17.** Trayectoria de un punto en el sistema  $L_w-V$  hasta el sistema  $H-V$  a  $T$  constante.

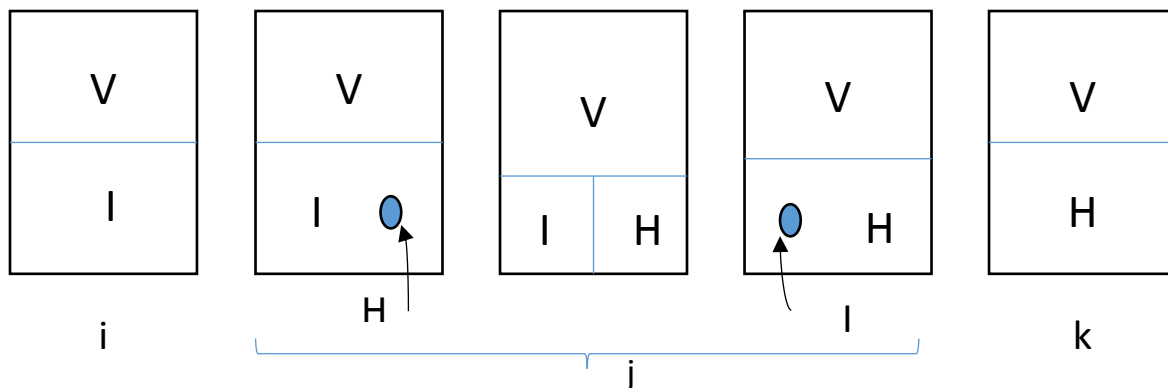
Del mismo modo en la **Figura 18** se observa la trayectoria desde el sistema en equilibrio  $I-V$  (punto d) a  $T_2$  constante y a una  $P$  inicial, de forma que cuando la presión aumente hasta llegar al punto “e”, se formará la primera gota de líquido, y a su vez, se dará la formación de la fase acuosa, la cual estará en equilibrio con las fases  $I-V$ , seguido de la desaparición del último cristal de hielo, con otro aumento de presión, el equilibrio llegará al punto “f” donde habrá un sistema  $L_w-V$  en equilibrio, a medida que la presión siga aumentando se alcanzará el punto “g” donde habrá un equilibrio  $L_w-H-V$ , en el que aparecerá el primer cristal de hidrato y desaparecerá la última gota de líquido, y con otro aumento de presión se alcanzará el punto “h” donde el sistema  $V-H$  estará en equilibrio.



**Figura 18.** Trayectoria de un punto en el sistema  $I-V$  hasta el sistema  $H-V$ , pasando por el sistema  $L_w-V$  a  $T$  constante.



En la **Figura 19** se observa el fenómeno ocurrido en cada punto de la trayectoria desde el equilibrio  $I-V$  (punto i), hasta el equilibrio  $H-V$  (punto k), donde el punto “i” está a una  $T_3$  constante y una  $P$  inicial, de forma que cuando la presión aumente hasta llegar al punto “j”, habrá la formación del primer cristal de hidrato, a su vez estará en equilibrio con las fases  $I-V$  y desaparecerá el último cristal de hielo, y con otro aumento en la presión, se llegará hasta el punto “k” donde habrá un equilibrio  $H-V$ . Cabe aclarar que en los puntos “b” y “j” no hay cambio de presión, sin embargo, lo que, si cambia, son las cantidades de las fases presentes.



**Figura 19.** Trayectoria de un punto en el sistema  $I-V$  hasta el sistema  $H-V$  a  $T$  constante.

En este trabajo los puntos c, h y k, los cuales representan el equilibrio hidrato-vapor, no son calculados. Los puntos que se calculan son: b, g y j, los cuales están sobre las curvas  $L_w-H-V$  e  $I-H-V$ .

### 3.2 Trayectoria termodinámica

Para poder llevar a cabo el cálculo del equilibrio en el algoritmo de este trabajo, se requiere establecer las ecuaciones de equilibrio necesarias y la manera como se calcularán cada uno de sus componentes. Se abordan dos casos, el primero corresponde al equilibrio cuando están presentes las fases vapor ( $V$ ) y la fase acuosa ( $L_w$ ), a partir de las cuales se forma la fase hidrato; en este caso en el equilibrio están presentes tres fases: Vapor ( $V$ ), Líquido ( $L_w$ ) e Hidrato ( $H$ ). La segunda corresponde al equilibrio cuando están presentes las fases vapor ( $V$ ) y la fase hielo ( $I$ ), a partir de las cuales se forma la fase hidrato; en este caso en el equilibrio están presentes tres fases: Vapor ( $V$ ), Hielo ( $I$ ) e Hidrato ( $H$ ).

Tanto para el primero como para el segundo caso, al ser sistemas en equilibrio, se tiene que cumplir la relación fundamental en el equilibrio de fases, lo cual es que el potencial químico o la fugacidad de un componente “a” tiene que ser el mismo en todas las fases existentes, por lo que para el primer caso se plantean las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{H_2O}^{Lw} = \hat{\mu}_{H_2O}^V & \quad \circ \quad \hat{f}_{H_2O}^{Lw} = \hat{f}_{H_2O}^V \\ \hat{\mu}_{HC}^{Lw} = \hat{\mu}_{HC}^V & \quad \circ \quad \hat{f}_{HC}^{Lw} = \hat{f}_{HC}^V \\ \hat{\mu}_{H_2O}^{Lw} = \hat{\mu}_{H_2O}^H & \quad \circ \quad \hat{f}_{H_2O}^{Lw} = \hat{f}_{H_2O}^H \\ \hat{\mu}_{HC}^{Lw} = \hat{\mu}_{HC}^H & \quad \circ \quad \hat{f}_{HC}^{Lw} = \hat{f}_{HC}^H \end{aligned}$$

Siendo HC referente a un hidrocarburo o a un no hidrocarburo.

El problema de equilibrio que se resuelve en este trabajo es el punto incipiente de formación del hidrato. De este modo, los cálculos de la formación del hidrato parten de resolver el problema *Flash* de dos fases  $L_w$ - $V$ . En este trabajo, para las dos primeras ecuaciones, se emplean las ecuaciones en términos de fugacidad, por lo que,  $\hat{f}_{H_2O}^{Lw} = \hat{f}_{H_2O}^V$  y  $\hat{f}_{HC}^{Lw} = \hat{f}_{HC}^V$ , se resuelven al calcular el *Flash*  $L_w$ - $V$ . Para los cálculos de las fugacidades en las fases  $V$  y  $L_w$  se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson.

La cuarta ecuación también se emplea en términos de fugacidad. Como se indicó anteriormente, la fugacidad de la fase  $L_w$  se calcula con Peng-Robinson, de manera que con la ecuación  $\hat{f}_{HC}^{Lw} = \hat{f}_{HC}^H$  se determina la fugacidad de HC en el hidrato. Este valor se emplea en el modelo termodinámico del hidrato cuando se calcula la fracción de llenado del hidrato. Para el caso de la tercera ecuación se emplea la que está en términos de potencial químico  $\hat{\mu}_{H_2O}^{Lw} = \hat{\mu}_{H_2O}^H$ , esto debido a que las ecuaciones del modelo de hidrato están en términos de potencial químico.

Para el potencial químico del agua en la fase  $L_w$  se parte de que se conoce la fugacidad del agua en esta fase, calculada con Peng-Robinson. Para calcular el potencial químico del agua en el hidrato se define una trayectoria termodinámica, la cual se aborda en breve.

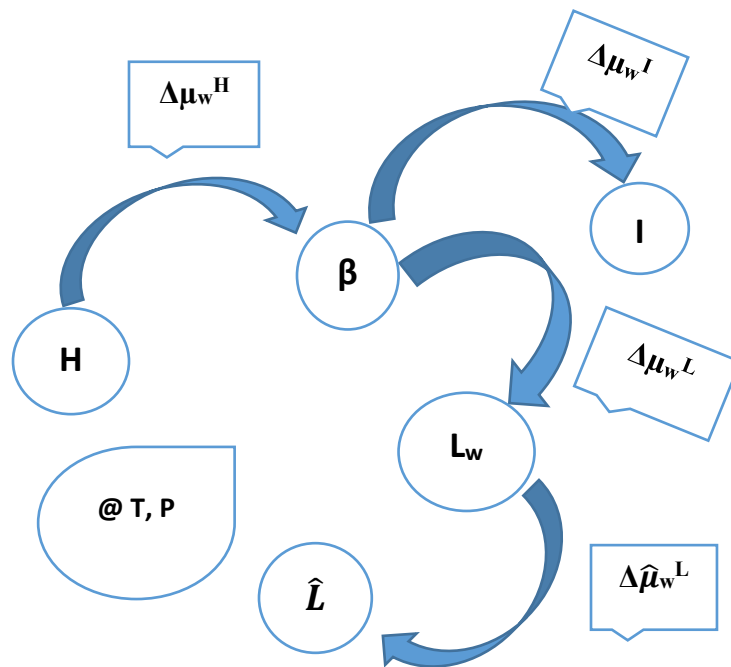
Para el segundo caso, en el que el equilibrio contiene las fases  $I-H-V$ , se plantean las ecuaciones siguientes:

$$\mu_{H_2O}^I = \hat{\mu}_{H_2O}^V \quad \circ \quad f_{H_2O}^I = \hat{f}_{H_2O}^V$$

$$\mu_{H_2O}^I = \hat{\mu}_{H_2O}^H \quad \circ \quad f_{H_2O}^I = \hat{f}_{H_2O}^H$$

$$\hat{\mu}_{HC}^V = \hat{\mu}_{HC}^H \quad \circ \quad \hat{f}_{HC}^V = \hat{f}_{HC}^H$$

Para la primera ecuación se toma la ecuación en términos de fugacidad  $f_{H_2O}^I = \hat{f}_{H_2O}^V$ , la cual se calcula al resolver un Flash  $I-V$ . mientras que para la segunda ecuación se utiliza la que está en términos de potencial químico  $\mu_{H_2O}^I = \hat{\mu}_{H_2O}^H$ , debido a que las ecuaciones del modelo del hidrato están en términos del potencial químico. La tercera ecuación en términos de fugacidad, donde la fase  $V$  se calcula con Peng-Robinson, de manera que con la ecuación  $\hat{f}_{HC}^V = \hat{f}_{HC}^H$  se determina la fugacidad del HC en el hidrato. La trayectoria termodinámica a seguir en este trabajo para la formación del hidrato a partir de hielo ( $I$ ) o fase acuosa líquida ( $L_w$ ) es planteada en la **Figura 20**:



**Figura 20.** Trayectoria para establecer la ecuación propuesta que resuelve el equilibrio del sistema.

donde:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_w^H &: \mu_w^\beta - \mu_w^H \\ \Delta\mu_w^L &: \mu_w^L - \mu_w^\beta \\ \Delta\hat{\mu}_w^L &: \hat{\mu}_w^L - \mu_w^L \\ \Delta\mu_w^I &: \mu_w^I - \mu_w^\beta\end{aligned}$$

Los estados presentes en esta trayectoria son los siguientes:

**H:** Hidrato formado por las cavidades de la estructura del agua parcialmente lleno con las moléculas de los gases huésped.

**$\beta$ :** Hidrato formado por las cavidades de la estructura del agua vacías, sin moléculas huésped.

**$L_w$ :** Fase líquida de agua pura.

**I:** Fase sólida de hielo en equilibrio con la fase  $V$ .

**$\hat{L}$ :** Fase líquida formada por la mezcla  $H_2O$ -HC en equilibrio con la fase  $V$ .

Lo que esta trayectoria indica es lo siguiente: para calcular el potencial químico del agua en la fase hidrato ( $H$ ) lleno con las moléculas huésped, se parte del potencial químico del agua en el hidrato vacío o enrejado vacío  $\beta$  (estado hipotético que se propone para poder calcular las diferencias de potencial químico). En el paso siguiente el potencial químico del enrejado vacío  $\beta$  se calcula a partir del potencial químico del agua pura, ya sea como hielo ( $I$ ) o como agua líquida ( $L_w$ ), según sea el caso. En el caso del equilibrio  $L_w$ - $H$ , el último paso incluye la diferencia de los potenciales químicos del agua pura y del agua en la mezcla  $H_2O$ -HC.

El objetivo de esta trayectoria es ayudar a definir la  $\Delta\mu_w^{Total}$ , la cual en el equilibrio tenga un valor de cero, por lo que para los dos casos mencionados anteriormente se plantean las dos ecuaciones siguientes:

$$\Delta\mu_w^{Total} = \hat{\mu}_w^L - \mu_w^H \quad \text{para equilibrio } L_w\text{-}H\text{-}V$$

$$\Delta\mu_w^{Total} = \mu_w^I - \mu_w^H \quad \text{para equilibrio } I\text{-}H\text{-}V$$

Estas ecuaciones representan el inicio y final de la trayectoria propuesta; sin embargo, para poder llevar a cabo el cálculo del equilibrio por medio del algoritmo de este trabajo, se requieren calcular las diferencias de potenciales químicos, respetando la trayectoria

termodinámica propuesta. Para el caso del equilibrio  $L_w-H-V$ , se plantea la ecuación 12, la cual en el equilibrio se busca tenga un valor de cero:

$$\Delta\mu_w^{Total} = \Delta\mu_w^H + \Delta\mu_w^L + \Delta\hat{\mu}_w^L \quad (12)$$

Con esta ecuación se podrá calcular la temperatura o presión incipiente de formación del hidrato partiendo de un estado inicial en el sistema  $L_w-V$ . Para el caso del equilibrio  $I-H-V$ , partiendo de un estado inicial del sistema  $I-V$  la ecuación correspondiente es la siguiente:

$$\Delta\mu_w^{Total} = \Delta\mu_w^H + \Delta\mu_w^I \quad (13)$$

Para el cálculo del potencial químico del agua en la fase hidrato, fase hielo, fase líquida acuosa y fase líquida de mezcla se explicará detenidamente en el apartado 3.5, así como las adecuaciones y suposiciones que se han propuesto en este trabajo.

### 3.3 Modelo de van der Waals-Platteeuw

Van der Waals y Platteeuw 1959 fueron los primeros en desarrollar un modelo para hidratos, el cual está basado en la termodinámica estadística (Las propiedades termodinámicas de los hidratos se derivan de una generalización de la adsorción ideal tridimensional [3]). Como uno de los principales fundamentos, se encuentra que la fase sólida puede describirse con un modelo similar al de Langmuir para la adsorción de gases.

Las suposiciones de las que van der Waals y Platteeuw partieron fueron:

- I. La contribución de las moléculas anfitrionas a la energía libre es independiente al modo de ocupación de las cavidades, esto es, las moléculas huésped no distorsionan las cavidades.
- II. Las moléculas atrapadas están dentro de las cavidades, y no pueden contener más de una molécula por cavidad.
- III. La interacción mutua de las moléculas huésped se desprecia, esto es: la función de partición para el movimiento de las moléculas huésped es independiente del número y tipo de moléculas huésped presentes.
- IV. La estadística clásica es válida (efectos cuánticos descartados).
- V. El movimiento de la molécula atrapada se da en una cavidad esférica.
- VI. En el modelo solamente las fuerzas de London son importantes para describir la interacción gas-H<sub>2</sub>O; todas las fuerzas polares se consideran en el enlace de hidrógeno del enrejado del hidrato [2].
- VII. La teoría de Lennard-Jones-Devonshire se usa para calcular el potencial de celda  $W(r)$  [2].

La suposición número 1, es de gran importancia en este trabajo. Esta se abordará en el apartado 3.7. Van der Waals y Platteeuw fueron los primeros en desarrollar una ecuación para el cálculo de la diferencia del potencial químico del agua en la fase hidrato, la cual es uno de los componentes de la trayectoria descrita anteriormente y se escribe de la siguiente manera:

$$\Delta\mu_w^H = -RT \sum_i v_i \ln(1 - \theta_{li}) \quad (14)$$

donde  $v_i$  representa el número de cavidades de tipo  $i$  dividido entre el número de moléculas de agua en el enrejado del hidrato,  $\theta_{li}$  representa la fracción de llenado del componente  $l$  en la cavidad  $i$ . Esta ecuación solo puede aplicarse para un solo componente huésped. Así mismo, esta ecuación indica que a mayor fracción de llenado mayor será la diferencia del potencial químico del agua en la fase hidrato.

### 3.3.1 Modelo de Langmuir

Para entender el modelo de Langmuir, se parte de la definición de adsorción, la cual es: “Proceso de unión de una sustancia a la superficie de otra, generalmente, puede ocurrir en cualquier combinación de dos fases (gas-sólido)” [33]. Este fenómeno ocurre debido a que las moléculas o iones situados en la superficie de un sólido (o líquido), no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí a otras moléculas, reteniéndolas en la superficie [34]. En la **Figura 21** se puede observar de manera sencilla el proceso de adsorción.

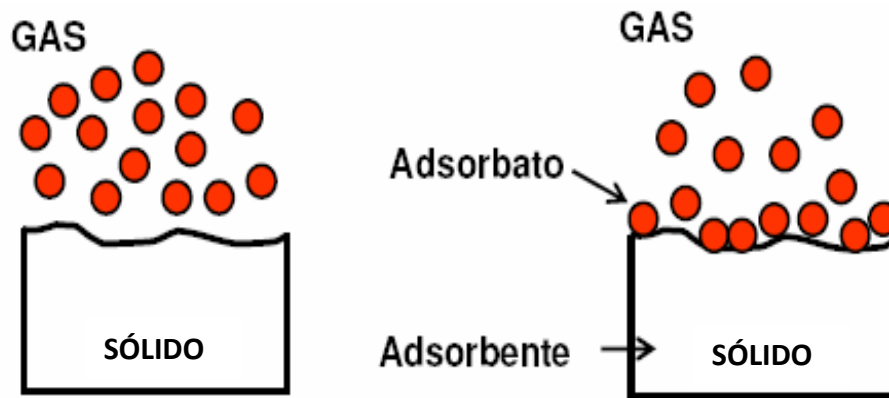


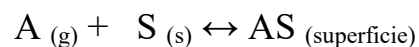
Figura 21. Proceso de adsorción de un gas en un sólido.

La capacidad de adsorción de un gas por un sólido en el equilibrio depende de:

- Cantidad de adsorbato por unidad de peso.
- Área efectiva del sólido (cantidad de adsorbente)
- Naturaleza química y temperatura.

El modelo de la adsorción de Langmuir supone:

- 1) La adsorción máxima se presenta en una monocapa (una molécula por sitio).
- 2) La superficie del sólido es uniforme
- 3) Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
- 4) La adsorción ocurre en centros específicos.



donde:

A: Adsorbato gaseoso

S: Lugar desocupado sobre la superficie

AS: A adsorbido o sitio ocupado

Para poder llegar a la ecuación final de Langmuir se tiene una analogía; así como hay un proceso de adsorción (reacción directa), también hay un proceso de desorción (reacción inversa) cuyas ecuaciones se representan de la manera siguiente:

$$\text{velocidad de adsorción} = K_a P(1 - \theta) \quad (15)$$

$$\text{velocidad de desorción} = K_d \theta \quad (16)$$

donde  $K_a$  y  $K_d$  representan las constantes de adsorción y desorción, respectivamente. Al estar el sistema en equilibrio se igualan ambas ecuaciones y se despeja la fracción de sitios ocupados  $\theta$ .

$$\theta = \frac{K_a P}{K_d + K_a P} \quad (17)$$

Al efectuar la analogía con los hidratos, los sitios ocupados pasarían a ser “las fracciones de ocupancia en las cavidades”, la adsorción será el proceso de enrejamiento de la molécula huésped en la cavidad vacía y desorción será el proceso donde se disocia el hidrato y el gas se desliga de la cavidad. La constante de Langmuir para el hidrato será:

$$C_H = \frac{K_a}{K_d} \quad (18)$$

Por lo que la ecuación 17 se convierte en:

$$\theta = \frac{C_H P}{1 + C_H P} \quad (19)$$

donde  $\theta$  es la fracción de llenado (ecuación 14) del componente huésped en la cavidad correspondiente.

Por otro lado, para calcular la constante de Langmuir, la cual es un parámetro importante en este fenómeno, ya que explica la interacción del gas huésped-H<sub>2</sub>O, van der Waals-Platteeuw utilizando la teoría de celdas de Lennard-Jones-Devonshire, desarrollaron la ecuación para calcular esta constante, la cual se representa de la manera siguiente:



$$C_H = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{\infty} \exp\left[\frac{-w(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (20)$$

donde:

$T$ : temperatura absoluta (K)

$k$ : constante de Boltzmann (1.38E-16 erg/K)

$w(r)$ : Potencial de celda esférico simétrico (teoría de celdas de Lennard-Jones-Devonshire)

$r$ : radio de la celda

Del mismo modo,  $w(r)$  representa la interacción de las moléculas huésped con las moléculas vecinas de agua ( $z$ -número de coordinación). Estas interacciones se calculan en pares, por lo que, el potencial par 6-12 de Lennard-Jones es útil para el cálculo de estas interacciones. En la ecuación 21 se expresa la función para calcular  $w(r)$ :

$$w(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (21)$$

donde  $\sigma$  es la distancia entre centros de las moléculas, donde el potencial tiene un valor de cero y  $\varepsilon$  es la energía característica de interacción entre las moléculas (energía de atracción máxima entre dos moléculas, donde el potencial es el mínimo). Esta función muestra los caracteres típicos de las interacciones moleculares: atracción débil para separaciones grandes ( $r^{-6}$ ) y repulsión fuerte para separaciones pequeñas ( $r^{-12}$ ).

En la **Figura 22** se puede observar este comportamiento, donde el eje de las abscisas está dado por  $r$ , y el eje de las  $y$  por la energía potencial. Se puede observar que  $\sigma$  es la distancia máxima centro a centro a la que pueden estar unidas dos moléculas; a esta distancia la energía potencial será cero; si  $r$  disminuye ligeramente más que  $\sigma$ , tendrán lugar las fuerzas de repulsión (valores altos). Si  $r$  toma un valor ligeramente mayor que  $\sigma$ , la interacción de las dos moléculas llegará a un punto, tal que la energía potencial tendrá un valor mínimo (las moléculas estarán estables a una  $r$  en equilibrio), a medida que  $r$  aumente, aparecerá la fuerza de atracción entre las moléculas, la cual será débil como ya se ha mencionado.

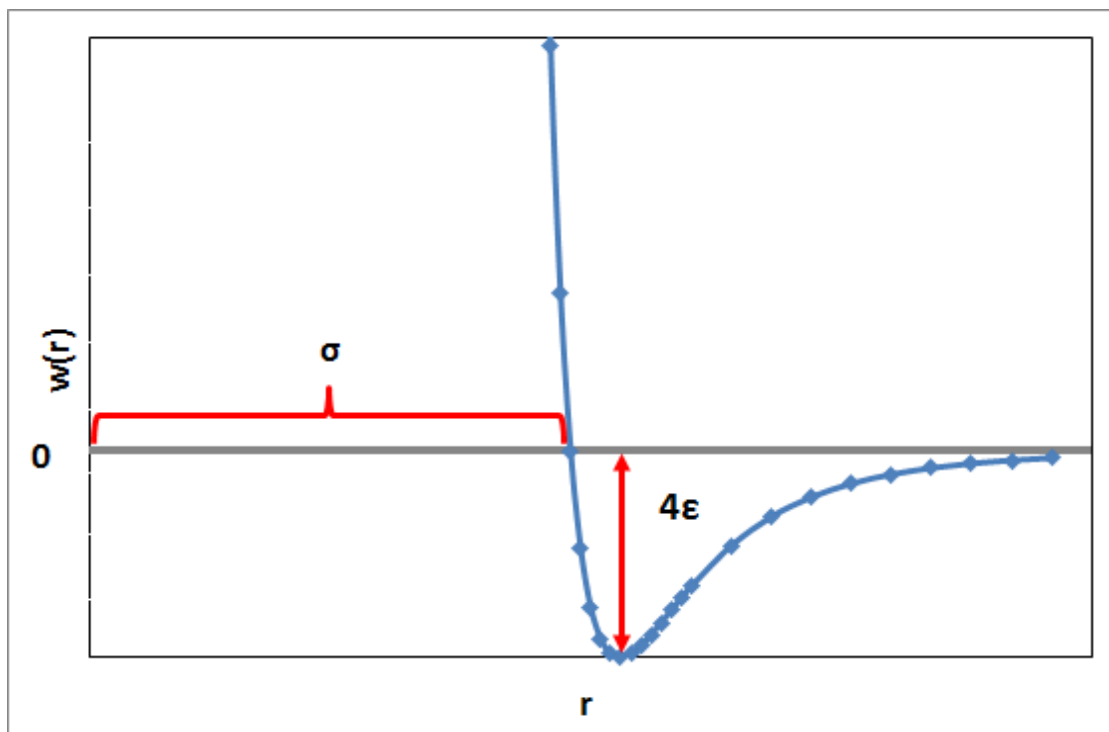


Figura 22. Comportamiento de la función del potencial de Lennard-Jones.

### 3.4 Modelo de Parrish- Prausnitz

El algoritmo de Parrish-Prausnitz [2] fue el primer algoritmo de cálculo desarrollado como tal para calcular condiciones de formación de hidratos. Este método ha sido hasta hoy en día, la base para todos los métodos que se han desarrollado en otros trabajos, el cual está basado en las ecuaciones desarrolladas por van der Waals-Platteeuw [3]. A diferencia del trabajo de van der Waals-Platteeuw, Parrish-Prausnitz extendieron esta teoría considerando tres modificaciones importantes, las cuales son:

- 1) Las ecuaciones se aplican para más de un componente huésped (sistemas multicomponente).
- 2) Sustituyeron el término presión por el término fugacidad en la ecuación 19.
- 3) Utilizaron el potencial de Kihara con núcleo esférico para calcular el potencial de celda en la teoría de Lennard-Jones-Devonshire, en lugar del potencial de Lennard-Jones.

Además, no solo desarrollaron la ecuación para calcular la diferencia del potencial químico del agua en la fase hidrato, sino que también desarrollaron las ecuaciones para calcular otros dos componentes de la trayectoria propuesta, los cuales son: la diferencia del potencial químico del agua en la fase líquida pura y en la fase hielo.

### 3.4.1 Diferencia del potencial químico del agua en el hidrato y el agua en el hidrato vacío

Parrish-Prausnitz siguieron considerando como base principal que la condición de equilibrio de fases se da respecto al componente agua, al igual que van der Waals-Platteeuw. Por lo que la condición de equilibrio se mantiene y las ecuaciones 12 y 13 son la base de su algoritmo.

Aplicando la modificación uno en la cual se expande de un componente a multicomponente, la ecuación 14 se reescribe de la forma siguiente:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{mj} \right) \quad (23)$$

Donde  $v_m$  es el número de cavidades del tipo  $m$  dividido entre el número de moléculas de agua en el enrejado.

Del mismo modo, modifican la ecuación 19 para calcular la fracción de cavidades de tipo  $m$  ocupadas por el componente  $j$  con la siguiente expresión:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j}{1 + \sum_j C_{mj} f_j} \quad (24)$$

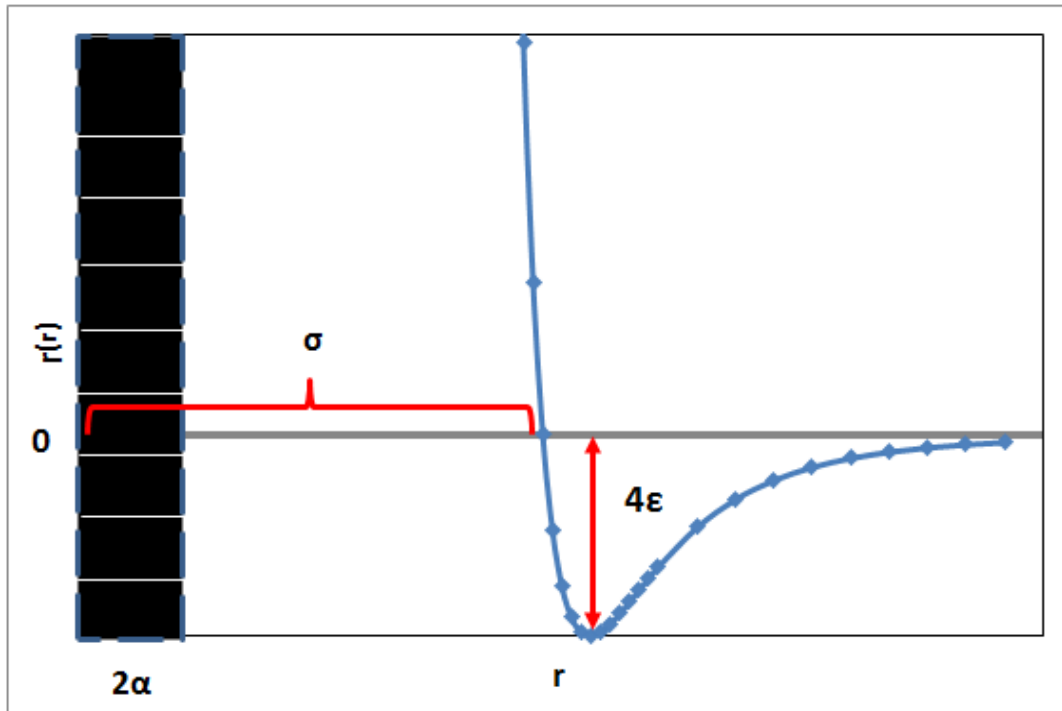
Donde  $f_l$  es la fugacidad del componente  $l$  en la fase vapor y es calculada con la ecuación de estado RK [35], la cual es abordada en el apartado 3.4.2, siendo este el punto dos que modificaron Parrish-Prausnitz.  $C_{mj}$  es la constante de Langmuir del componente  $l$  en la cavidad tipo  $m$ .

La constante de Langmuir, como ya ha sido mencionado, es un valor fundamental en el cálculo del equilibrio del hidrato, por ser quien representa la interacción gas-H<sub>2</sub>O, esta constante se calcula con la ecuación 20 propuesta por van der Waals-Platteeuw. En este punto es donde aparece la tercera modificación hecha por Parrish-Prausnitz la cual es, usar el potencial de Kihara con núcleo esférico para calcular el potencial de celda  $w(r)$ . La ecuación 25 muestra la función de Kihara para la interacción de la molécula de gas huésped y una sola molécula de agua:

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \infty, \quad r \leq 2\alpha \\ \gamma(r) &= 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2\alpha}{r - 2\alpha} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - 2\alpha}{r - 2\alpha} \right)^6 \right], \quad r \geq 2\alpha \end{aligned} \quad (25)$$

Donde el término  $\alpha$  es el radio del núcleo esférico,  $\varepsilon$  al igual que en la ecuación 21 sigue siendo la energía característica entre dos moléculas respectivamente.

La diferencia recae en que Kihara considera que las moléculas tienen un núcleo imposible de penetrar a comparación de Lennard-Jones, el cual dice que si se aplica una cantidad de energía considerable los núcleos de las moléculas podrían interpenetrarse. En la **Figura 23** se puede observar el comportamiento de la función de Kihara.



**Figura 23.** Comportamiento de la función del potencial de Kihara.

Al hacer la sumatoria de las interacciones de la molécula gas huésped con todas las moléculas de agua vecinas la ecuación 25 se convierte en:

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{\alpha}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left( \delta^4 + \frac{\alpha}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (26)$$

donde:

$$\delta^N = \frac{\left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} \right]}{N} \quad (27)$$

Donde  $N$  toma un valor de 4, 5, 10 y 11,  $z$  es el número de coordinación y  $R$  el radio de la celda de la cavidad. En la **Tabla 7** se muestran los valores de los parámetros de Kihara obtenidos por Parrish-Prausnitz.

**Tabla 7.** Parámetros de Kihara (Tomados de [2]).

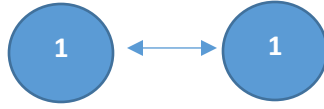
<b>Parámetros de Kihara para interacciones Gas-H<sub>2</sub>O</b>			
<b>Gas</b>	<b>2<math>\alpha</math>, Å</b>	<b><math>\sigma</math>, Å</b>	<b><math>\epsilon/k</math>, K</b>
Metano	0.6	3.2398	153.17
Etano	0.8	3.3180	174.97
Etileno	0.94	3.2910	172.87
Propano	1.36	3.3030	200.94
Propileno	1.30	3.2304	202.42
Ciclopropano	1.00	3.4559	210.58
Isobutano	1.60	3.1244	220.52
Nitrógeno	0.70	3.6142	127.95
Oxígeno	0.72	2.7673	166.37
Dióxido de Carbono	0.72	2.9681	169.09
Ácido Sulfhídrico	0.72	3.1558	205.85
Xenón	0.56	3.1906	201.34

Para calcular la constante de Langmuir se usa la ecuación 28, sin embargo, para entender los límites de integración se explica lo siguiente:

$$C_H = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R-2\alpha} \exp\left[\frac{-w(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (28)$$

Para entender esta parte, se ejemplifican tres sistemas:

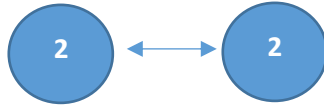
1. Sistema binario con moléculas iguales 1



$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \leq 2\alpha_1$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon_1 \left[ \left( \frac{\sigma_1 - 2\alpha_1}{r - 2\alpha_1} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_1 - 2\alpha_1}{r - 2\alpha_1} \right)^6 \right], \quad r \geq 2\alpha_1$$

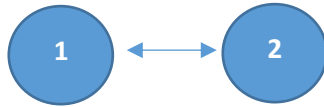
2. Sistema binario con moléculas iguales 2



$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \leq 2\alpha_2$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon_2 \left[ \left( \frac{\sigma_2 - 2\alpha_2}{r - 2\alpha_2} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_2 - 2\alpha_2}{r - 2\alpha_2} \right)^6 \right], \quad r \geq 2\alpha_2$$

3. Sistema binario con moléculas diferentes 1 y 2



$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \leq 2\alpha_{12}$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon_{12} \left[ \left( \frac{\sigma_{12} - 2\alpha_{12}}{r - 2\alpha_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{12} - 2\alpha_{12}}{r - 2\alpha_{12}} \right)^6 \right], \quad r \geq 2\alpha_{12}$$

En este caso y en nuestro estudio, el sistema empleado es el tres, ya que las moléculas que interaccionan son el gas huésped y el agua, las cuales son de diferente tamaño, por lo que los parámetros de Kihara en este caso, los reportados por Parrish-Prausnitz y del mismo modo los empleados en este estudio son de las moléculas en interacción, por eso el sufijo <sup>12</sup>.

Para la parte de la integración de la ecuación 28, al tomar la función de Kihara valores menores o iguales a  $2\alpha$ , como se observa en la figura 23, esta se irá hasta infinito, ya que es la distancia que representa la parte impenetrable en una molécula. De modo que, para evitar estos valores, los cuales no son de utilidad para estos cálculos, se le resta a  $R$  el valor de  $2\alpha$ , siendo el límite de integración desde cero hasta  $R-2\alpha$ .

Por otro lado, Parrish-Prausnitz desarrollaron una ecuación empírica (ecuación 29) para calcular la constante de Langmuir en el rango de 260-300 K, con el objetivo de simplificar el cálculo al realizarlo con la ecuación 28, en la **Tabla 8** se muestran las constantes para el cálculo de la  $C_{ml}$ .

$$C_{ml} = \left(\frac{A_{ml}}{T}\right) \exp\left(\frac{B_{ml}}{T}\right) \quad (29)$$

**Tabla 8.** Parámetros para calcular  $C_{ml}$  (260-300K) [Modificada de [2]].

Parámetros para calcular constante de Langmuir 260-300 K					
Cavidad	Estructura SI				
	Pequeña, K		Grande, K		
	Gas	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$	$A_{ml} \times 10^2$	$B_{ml} \times 10^{-3}$
	Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2,7379
	Etano	0.0	0.0	0.6906	3.6316
	Etileno	0.0830	2.3969	0.5448	3.6638
	Propano	0.0	0.0	0.0	0.0
	Propileno	0.0	0.0	0.0	0.0
	Ciclopropano	0.0	0.0	0.1449	4.5796
	Isobutano	0.0	0.0	0.0	0.0
	Nitrógeno	3.8087	2.2055	1.8420	2.3013
	Oxígeno	17.3629	2.2893	5.7732	1.9354
	Dióxido de Carbono	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779
	Ácido Sulfhídrico	3.0343	3.7360	1.6740	3.6109
	Xenón	4.0824	3.6063	2.0657	3.4133

Tabla 8. Continuación				
Cavidad	Estructura SII			
	Pequeña, K		Grande, K	
Gas	$A_{ml} \times 10^3$	$B_{ml} \times 10^{-3}$	$A_{ml} \times 10^2$	$B_{ml} \times 10^{-3}$
Metano	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
Etano	0.0	0.0	4.0818	3.0384
Etileno	0.0641	2.0425	3.4940	3.1071
Propano	0.0	0.0	1.2353	4.4061
Propileno	0.0	0.0	2.0174	4.0057
Ciclopropano	0.0	0.0	1.3136	4.6534
Isobutano	0.0	0.0	1.5730	4.4530
Nitrógeno	3.0284	2.1750	7.5149	1.8606
Oxígeno	14.4306	2.3826	15.3820	1.5187
Dióxido de Carbono	0.9091	2.6954	4.8262	2.5718
Ácido Sulfhídrico	2.3758	3.7506	7.3631	2.8541
Xenón	3.2288	3.6467	8.3580	2.7090

### 3.4.2 Fugacidad del agua en la fase vapor

Para calcular los potenciales químicos del agua y componente huésped en la fase vapor, los cuales son requeridos en términos de fugacidad, se emplea la siguiente ecuación:

$$\hat{f}_l^V = \varphi_l y_l P \quad (30)$$

Donde:

$\varphi$ : coeficiente de fugacidad del componente  $l$

$y$ : composición del componente  $l$  en la fase vapor

$P$ : presión del sistema

El coeficiente de fugacidad se calcula empleando la ecuación de estado modificada Redlich-Kwong [35] la cual es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)} \quad (31)$$



donde los parámetros para componentes puros se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$a_{ii} = \frac{\Omega_{ai} R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (32)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R^2 T_{cij}^{2.5}}{2P_{cij}} \quad (33)$$

$$b_i = \frac{\Omega_{bi} R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (34)$$

$$P_{ij} = \frac{z_{cij} R T_{cij}}{v_{cij}} \quad (35)$$

Debido a la necesidad de calcular estas propiedades termodinámicas en sistemas donde hay mezclas de varios componentes, se comenzaron a desarrollar reglas de mezclado, en las cuales se utilizan parámetros de interacción entre los componentes de la mezcla para poder calcular los parámetros  $a$  y  $b$  de las ecuaciones de estado. Una de las más importantes y más utilizadas es la regla de mezclado clásica de Van der Waals, la cual se emplea en este trabajo.

Donde los parámetros  $a$  y  $b$  para mezclas con esta regla de mezclado se calculan de la manera siguiente:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \quad (a_{ij} \neq \sqrt{a_{ii} a_{jj}}) \quad (36)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (37)$$

Siendo  $x$ , la composición en fracción mol del componente  $i, j$  respectivamente.

### 3.4.3 Diferencia del potencial químico del agua pura (*L* o *I*) y el agua en el hidrato vacío

En este apartado se abordan las ecuaciones que Parrish y Prausnitz desarrollaron para calcular las diferencias del potencial químico del agua en la fase líquida pura y en la fase hielo, las cuales son ingredientes de las ecuaciones 12-13, para esto propusieron lo siguiente:

Si la fase hidrato está en equilibrio con las fases *I-V* se tiene la ecuación siguiente:

$$\Delta\mu_w^{Total} = \Delta\mu_w^H - \Delta\mu_w^I \quad (38)$$

donde  $\Delta\mu_w^I = \mu_w^\beta - \mu_w^I$  se calcula de la manera siguiente:

$$\Delta\mu_w^I(T, P) = \Delta\mu_w^I(T, P_R) + \Delta v_w^I(P - P_R) \quad (39)$$

El término  $\Delta\mu_w^I(T, P_R)$  es referido a un hidrato de referencia, el cual se calcula a una temperatura dada y a una presión de disociación de un hidrato de referencia  $P_R$  con la ecuación 40:

$$\frac{\Delta\mu_w^I(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^I(T_o, P_o)}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_w^I}{RT^2} dT + \int_{T_o}^T \frac{\Delta v_w^I}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (40)$$

donde  $P_o$  es la presión de disociación del hidrato de referencia a la temperatura del punto de congelación del agua,  $T_o=0^\circ\text{C}$  y  $P_o=0$ ,  $\Delta h_w^I$  y  $\Delta v_w^I$  son las diferencias de entalpía y volumen molar del enrejado vacío  $\beta$  menos la fase hielo a  $T=0^\circ\text{C}$  y  $P=0$ .

Del mismo modo, si la fase hidrato está en equilibrio con las fases *L<sub>w</sub>-V* se tiene la ecuación de equilibrio siguiente:

$$\Delta\mu_w^{Total} = \Delta\mu_w^H - \Delta\mu_w^L + RT \ln x_w \quad (41)$$

donde:  $x_w$  es la fracción mol del agua en la fase líquida (asumida a un valor cercano a la unidad), y  $\Delta\mu_w^L = \mu_w^\beta - \mu_w^L$  se calcula de la manera siguiente:

$$\Delta\mu_w^L(T, P) = \Delta\mu_w^L(T, P_R) + (\Delta v_w^I + \Delta v_w^f)(P - P_R) \quad (42)$$

Al igual que  $\Delta\mu_w^I(T, P_R)$ ,  $\Delta\mu_w^L(T, P_R)$  está referido a un hidrato de referencia, el cual se calcula a una temperatura dada y a una presión de disociación de un hidrato de referencia  $P_R$  con la ecuación 43:

$$\frac{\Delta\mu_w^L(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^L(T_o, P_o)}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta h_w^I + \Delta h_w^f)}{RT^2} dT + \int_{T_o}^T \frac{(\Delta v_w^I + \Delta v_w^f)}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (43)$$

Donde  $\Delta h_w^f$  y  $\Delta v_w^f$  son las entalpías de fusión y volumen de fusión molar del agua de la fase hielo a la fase líquida a  $T=0$  °C y  $P=0$ . Los términos  $\Delta\mu_w^L(T_o, P_o)$  y  $\Delta\mu_w^L(T_o, P_o)$  tiene el mismo valor ya que a 0 °C el agua líquida y el hielo se encuentran en equilibrio, por lo que su valor está reportado en la **Tabla 9** al igual que el valor de las entalpías y volúmenes mencionados en las ecuaciones anteriores.

**Tabla 9.** Propiedades termodinámicas del Hidrato Vacío y agua líquida respecto a la fase hielo a  $T=0$  °C y  $P=0$ , [2].

	Estructura SI	Estructura SII
$\mu_w^\beta - \mu_w^{IOL}$ , cal/mol	302	211
$h_w^\beta - h_w^I$ , cal/mol	275	193
$v_w^\beta - v_w^I$ , cm <sup>3</sup> /mol	3.0	3.4
$h_w^L - h_w^I$ , cal/mol	1436.3	
$C_{p_w}^L - C_{p_w}^\beta$ , cal/mol-K	9.11-0.0336(T-273.15)	
$v_w^L - v_w^I$ , cm <sup>3</sup> /mol	-1.63	

El término  $dP/dT$  se refiere a la pendiente de la curva  $P$ - $T$  del hidrato de referencia. La  $P_R$  se calcula mediante la ecuación empírica siguiente:

$$\ln P_R = A_R + \frac{B_R}{T} + C_R \ln T \quad (44)$$

donde las constantes  $A_R$ ,  $B_R$  y  $C_R$  se están dadas en la **Tabla 10**, a su vez en esta tabla se pueden observar los hidratos utilizados como referencia para cada estructura, así como los rangos de temperatura en que pueden ser utilizados.

**Tabla 10.** Constantes para calcular las presiones de disociación de los hidratos de referencia  $P_R$  en atm,  $T$  en K.

Estructura SI	$A_R$	$B_R$	$C_R$	Temperatura en K
Xenón [36]	23.0439	-3357.57	-1.85	211-273
Metano	-1212.2	44344	187.719	273-300
Estructura SII	$A_R$	$B_R$	$C_R$	Temperatura en K
Bromoclorodifluorometano [37]	11.5115	4092.37	0.316033	253-273
Mezclas de gas natural J. [38]	-1023.14	34984.3	159.923	273-291
Mezclas de gas natural [39]	4071.64	-193428.8	-599.755	291-303

### 3.5 Modelo desarrollado

En el presente trabajo se desarrolló una rutina en Fortran 90 capaz de calcular todos los ingredientes de las ecuaciones 12-13, esto es, calcular el equilibrio de fases de los sistemas  $L_w-H-V$  e  $H-I-V$  para obtener los puntos de formación incipiente del hidrato solamente de las estructuras SI y SII. Para ello el algoritmo propuesto se basa fundamentalmente en las ecuaciones desarrolladas por Parrish y Prausnitz 1972 [2]. Sin embargo, se hicieron algunas modificaciones y consideraciones como se explicará a continuación.

#### 3.5.1 Diferencia del potencial químico del agua en el hidrato y el agua en el hidrato vacío

Para obtener el valor del ingrediente  $\Delta\mu_w^H$ , se empleó la ecuación 28 aplicándola para todo el rango de temperatura en vez de usar la ecuación 29 para el rango de 260-300 K como lo realizaron Parrish y Prausnitz. Por otro lado, en la ecuación 26 aparecen los parámetros de Kihara  $\alpha$ ,  $\sigma$  y  $\varepsilon$ , sin embargo, debido a que los valores de  $\varepsilon$  están reportados como  $\varepsilon/k$  siendo  $k$  la constante de Boltzmann, se omitió la  $k$  dentro del exponencial que divide al  $w(r)$  en la ecuación 28, por lo que la ecuación a emplear en este algoritmo para la constante de Langmuir queda de la manera siguiente:

$$C_H = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R-2\alpha} \exp\left[\frac{-w(r)}{T}\right] r^2 dr \quad (45)$$

Debido a que la constante de Langmuir tendrá unidades de  $\text{\AA}^3/\text{erg}$  y además las unidades requeridas de presión son en unidades bar, se realizó un cambio de unidades para representar la  $C_H$  en 1/bar, por lo que:

$$C_H = \frac{4\pi}{kT} (INT)$$

Siendo  $INT$  la integral desde 0 a  $R-2\alpha$  con  $\text{\AA}^3$  como unidades, de manera que el cambio de unidades queda de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\text{\AA}^3}{\text{erg}}\right) \times \left(\frac{\text{erg}}{10^{-7}\text{J}}\right) \times \left(\frac{\text{m}}{10^{10}\text{\AA}}\right)^3 \times \left(\frac{\text{J}}{\text{Nm}}\right) \times \left(\frac{\text{N}}{\text{Pa}\cdot\text{m}^2}\right) \times \left(\frac{10^5\text{P}}{\text{bar}}\right) = 1 \times 10^{-18} \frac{1}{\text{bar}}$$

Quedando la ecuación 45 de la manera siguiente:

$$C_H = (1 \times 10^{-18}) \frac{4\pi}{kT} \int_0^{Re-2\alpha} \exp\left[\frac{-w(r)}{T}\right] r^2 dr \quad (46)$$

donde  $w(r)$  es calculado con el método de la cuadratura gaussiana de cuatro puntos. La ecuación 46 es la empleada en el algoritmo de cálculo de la rutina Hidratos.

$w(r)$  y  $\delta^N$  siguen siendo la ecuación 26 y 27 antes mencionadas:

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{\alpha}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left( \delta^4 + \frac{\alpha}{R} \delta^5 \right) \right]$$

$$\delta^N = \frac{\left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} \right]}{N}$$

Teniendo la forma en que se calculará la constante de Langmuir, se procede a calcular la diferencia del potencial del agua en el hidrato, la cual se calcula con la ecuación 23 de Parrish-Prausnitz:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{mj} \right)$$

donde  $v_m$  es el número de cavidades del tipo  $m$  dividido entre el número de moléculas de agua en el enrejado, del mismo modo la fracción de cavidades de tipo  $m$  ocupadas por el componente  $j$  es la ecuación 24:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j}{1 + \sum_j C_{mj} f_j}$$

donde  $f_l$  es la fugacidad del componente  $l$  en la fase vapor y se calcula con la ecuación de estado Peng Robinson, la cual se aborda brevemente en el apartado siguiente.

Para poder utilizar estas ecuaciones, se requieren los valores de las propiedades físicas de las estructuras de los hidratos como  $Re$ ,  $v_m$ ,  $z$  tomados de la tabla 1, así como los parámetros de Kihara, estos valores son tomados de tres autores diferentes, Parrish-Prausnitz (1972), Ballard (2002) y Osiadacz (2009), del mismo modo, son tomados también como valores iniciales en la optimización de parámetros como se explicará más adelante.

En las **Tablas 11** y **12** se encuentran reportados estos parámetros.

**Tabla 11.** Propiedades físicas de las estructuras SI y SII empleadas en el modelo propuesto.  
(Tomadas de Tabla 1).

Estructura del cristal de hidrato	I		II	
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande
<b>Cavidad</b>				
<b>Número de moléculas de H<sub>2</sub>O por celda unitaria<sup>a</sup></b>	46		136	
<b>Número de cavidades por celda unitaria</b>	2	6	16	8
<b>Número de coordinación, z</b>	20	24	20	28
<b>Número de cavidades tipo m por molécula de H<sub>2</sub>O, v<sub>m</sub></b>	2/46	6/46	16/136	8/136
<b>Radio promedio (Re) de la cavidad, Å</b>	3.95	4.30	3.91	4.73

<sup>a</sup> Tomadas de Parrish-Prausnitz 1972 [2].

**Tabla 12.** Parámetros de Kihara empleados en el modelo propuesto.

Parámetros de Kihara para interacciones Gas-H <sub>2</sub> O			
Gas	$\alpha$ , Å	$\sigma$ , Å	$\epsilon/k$ , K
Metano <sup>a</sup>	0.3	3.2398	153.17
Etano <sup>a</sup>	0.4	3.3180	174.97
Etileno <sup>a</sup>	0.47	3.2910	172.87
Propano <sup>c</sup>	0.6643	3.5341	184.06
Propileno <sup>b</sup>	0.65	3.3304	186.08
Ciclopropano <sup>a</sup>	0.5	3.4559	210.58
Isobutano <sup>c</sup>	0.8073	3.5154	195.24
Nitrógeno <sup>c</sup>	0.3545	3.1302	123.49
Oxígeno <sup>a</sup>	0.36	2.7673	166.37
Dióxido de Carbono <sup>c</sup>	0.8987	2.7848	171.33
Ácido Sulfídrico <sup>c</sup>	0.2025	3.3180	199.25
Xenón <sup>b</sup>	0.2357	3.3297	193.71

<sup>a</sup> Tomadas de Parrish-Prausnitz 1972 [2].

<sup>b</sup> Tomadas de Ballard 2002 [4].

<sup>c</sup> Tomadas de Osiadacz 2009 [21].

### 3.5.2 Fugacidad del agua en la fase vapor

Para el cálculo de la fugacidad del agua en la fase vapor, este queda planteado de la misma manera que la ecuación 30:

$$\hat{f}_l^V = \varphi_l y_l P$$

donde:

$\varphi$ : coeficiente de fugacidad del componente  $l$

$y$ : composición del componente  $l$  en la fase vapor

$P$ : presión del sistema

El coeficiente de fugacidad en este trabajo se calcula empleando por su gran relación con hidrocarburos la ecuación de estado Peng Robinson [40], la cual es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (47)$$

donde los parámetros para componentes puros se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$a(T) = a(T_c) * \alpha(T_r, \omega) \quad (48)$$

$$a(T_c) = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (49)$$

siendo  $\alpha(T_r, \omega) = \alpha$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \quad (50)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (51)$$

$$b(T_c) = \frac{0.0778RT_c}{P_c} \quad (52)$$

En este trabajo, al igual que en el de Parrish-Prausnitz se emplea la regla de mezclado de Van der Waals, siendo las ecuaciones para calcular los parámetros  $a$  y  $b$  las siguientes:

$$a = \sum_{i=1}^{Nc} \sum_{j=1}^{Nc} x_i x_j a_{ij} \quad (53)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (54)$$

donde:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5} \quad (55)$$

$$a_i = a(T) \quad (56)$$

$$b_i = b(T_c) \quad (57)$$

En la **Tabla 13** se muestran los parámetros de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico empleados en la ecuación de estado Peng Robinson.

**Tabla 13.** Propiedades críticas  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$  de los componentes utilizados.

Propiedades Críticas $T_c$ , $P_c$ y $\omega$			
Gas	$T_c$ , K	$P_c$ , bar	$\omega$
Metano	190.7	46.41	0.0115
Etano	305.430	48.84	0.0986
Etileno	282.359	50.32	0.085
Propano	369.9	42.57	0.1524
Propileno	365.0	46.2	0.148
Ciclopropano	397.85	54.95	0.13
Isobutano	408.05	36.48	0.1848
Nitrógeno	126.15	33.94	0.04
Oxígeno	154.75	50.8	0.019
Dióxido de Carbono	304.1	73.7	0.2389
Ácido Sulfhídrico	373.65	90.08	0.081
Xenón	289.7	58.2	0.008
Agua	647.25	221.2	0.344

Parámetros tomados del simulador Aspen HYSYS.



### 3.5.3 Diferencia del potencial químico del agua en la fase agua pura (*L* o *I*) y el agua en el hidrato vacío

En este apartado se explica el procedimiento para calcular la diferencia del potencial químico del agua en la fase líquida pura y en la fase hielo, dependiendo del caso. Cabe mencionar que al calcular estos componentes  $\Delta\mu_w^L$  y  $\Delta\mu_w^I$  de las ecuaciones 12 y 13, estos fueron obtenidos siguiendo la trayectoria propuesta como se ya se mencionó:

$$\Delta\mu_w^L = \mu_w^L - \mu_w^\beta$$

$$\Delta\mu_w^I = \mu_w^I - \mu_w^\beta$$

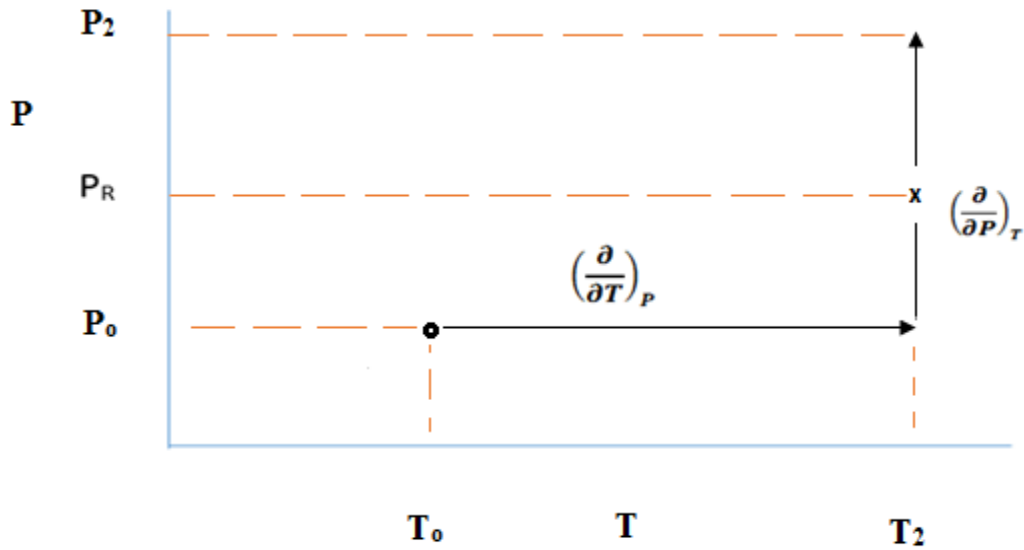
Como se observa, los índices son en sentido contrario a como Parrish y Prausnitz lo denotan, ya que ellos calculan  $\Delta\mu_w^L$ , como la diferencia entre el potencial químico del agua en el hidrato vacío menos el potencial químico del agua en la fase líquida pura, y de igual manera para  $\Delta\mu_w^I$ . Esto se puede ver en las ecuaciones siguientes como se ha mencionado en el apartado 3.4.3:

$$\Delta\mu_w^L = \mu_w^\beta - \mu_w^L$$

$$\Delta\mu_w^I = \mu_w^\beta - \mu_w^I$$

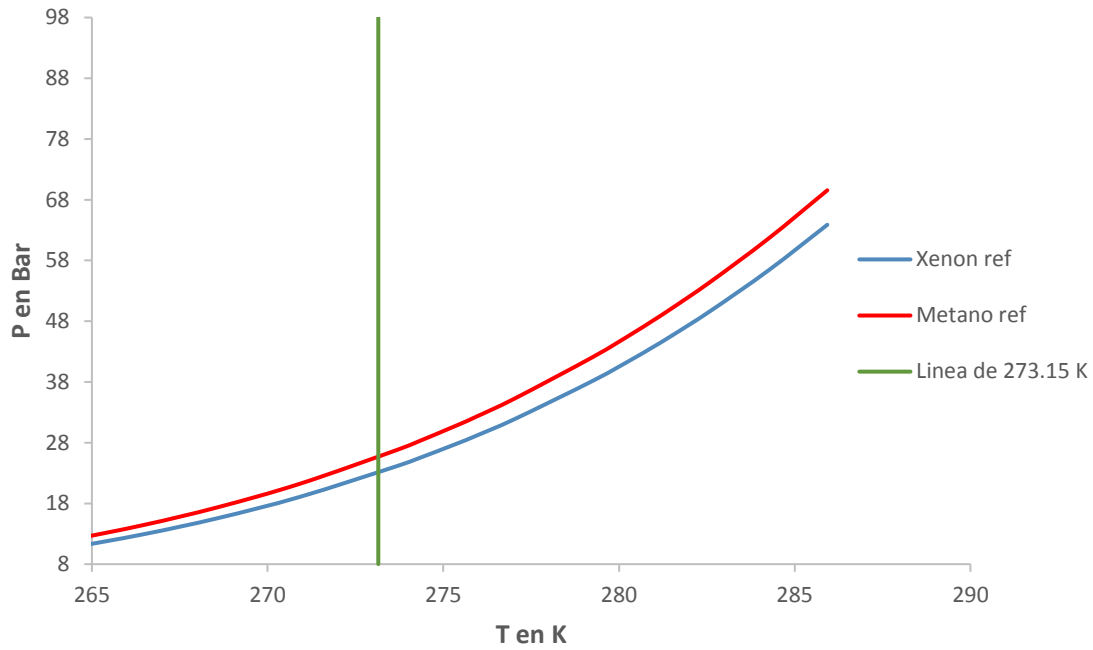
Por lo que, en este trabajo, al tener que respetar la trayectoria propuesta en la figura 20, lo que se realiza es calcular estas dos diferencias de potenciales con las ecuaciones propuestas por Parrish y Prausnitz, pero al emplearlas en las ecuaciones 12 y 13 se les cambia el signo.

Como principio fundamental en termodinámica, se sabe que, para ir de un estado inicial a un estado final, hay muchas trayectorias, por lo que se puede emplear la que convenga dependiendo de los datos que se puedan tener, siempre y cuando se utilicen las ecuaciones correctas. En la **Figura 24** se observa una gráfica *P-T*, donde se tiene como punto inicial el estado a ( $P_0, T_0$ ) de las ecuaciones 39-42, el cual podría seguir trayectorias diferentes para alcanzar el estado a ( $P_2, T_2$ ) que sería el estado final ( $P, T$ ) de las ecuaciones 39-42. Sin embargo, la trayectoria seguida se representa en la figura 24.



**Figura 24.** Trayectoria de  $P_0, T_0$  a  $P_2, T_2$  empleando una  $P$  de referencia.

Como se puede observar, en su modelo Parrish y Prausnitz utilizan una presión de referencia  $P_R$  para llegar del estado inicial al estado final. Por lo que, al calcular  $\Delta\mu_w^L$  y  $\Delta\mu_w^I$ , se podrían utilizar las ecuaciones 39, 40, 42 y 43, sin embargo, al hacer unas primeras pruebas al calcular presiones y temperaturas incipientes de formación de hidrato del metano puro, empleando xenón y metano como referencias, y empleando sus respectivas constantes  $A_R, B_R$  y  $C_R$  de la tabla 10, se obtuvieron discontinuidades en la curva como se ve en la **Figura 25**. Debido a que el xenón de referencia es utilizado en el rango de 211-273 K y el metano 273-300 K, de manera que, para realizar estos cálculos, se optó por emplear ambos componentes de referencia en el rango completo de temperatura, cuyo propósito era verificar que haya un cruce de las curvas de la figura 25 en el punto de 273.15 K, lo cual nos estaría representando bien el cambio en los rangos de temperatura, pero no sucedió de esta manera.



**Figura 25.** Discontinuidad de las curvas de formación de Metano, empleando Xenón y Metano como referencias.

Por lo que, en este trabajo se optó por no usar las ecuaciones de Parrish-Prausnitz donde emplea la presión de referencia. Por otro lado, Ballard y Sloan Jr. (2002) [41] propusieron una integral donde la presión de referencia es descartada, quedando la integral del volumen de la manera siguiente:

$$\int_{P_0}^P \frac{(\Delta v_w)}{RT} dP$$

Quedando las ecuaciones que se emplean en este trabajo de la manera siguiente:

Para el equilibrio  $L_w-H-V$ :

$$\frac{\Delta\mu_w^L(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H_w^{\beta-L})}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{(\Delta v_w^{\beta-L})}{RT} dP \quad (58)$$

donde:

$$\Delta H_w^{\beta-L} = h_w^\beta - h_w^L = (\mathbf{h}_w^\beta - \mathbf{h}_w^I)_{(T_o, P_o)} + (\mathbf{h}_w^I - \mathbf{h}_w^L)_{T_o, P_o} + \int_{T_o}^T \Delta C p_w^{\beta-L} dT$$

$$\Delta C p_w^{\beta-L} = C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^L$$

$$C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^L = \Delta C p_w^{\beta-L} (T_o) + \Delta b^{\beta-L} (T - T_o)$$

$$C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^L = -9.11 + 0.0336(T - T_o)$$

$$\int_{T_o}^T \Delta C p_w^{\beta-L} dT = \int_{T_o}^T [(-9.11 + 0.0336(T - T_o))] dT$$

$$\Delta v_w^{\beta-L} = (\mathbf{v}_w^\beta - \mathbf{v}_w^I)_{(T_o, P_o)} + (\mathbf{v}_w^I - \mathbf{v}_w^L)_{(T_o, P_o)}$$

Términos remarcados son tomados de la **Tabla 14**.

Para el equilibrio *I-H-V*:

$$\frac{\Delta \mu_w^I(T, P)}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^I(T_o, P_o)}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta H_w^{\beta-I}}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-I}}{RT} dP \quad (59)$$

$$\Delta H_w^{\beta-I} = h_w^\beta - h_w^I = (\mathbf{h}_w^\beta - \mathbf{h}_w^I)_{(T_o, P_o)} + \int_{T_o}^T \Delta C p_w^{\beta-I} dT$$

$$\Delta C p_w^{\beta-I} = C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^I$$

$$C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^I = \Delta C p_w^{\beta-I} (T_o) + \Delta b^{\beta-I} (T - T_o)$$

$$C_{p_w}^\beta - C_{p_w}^I = 0.135 + 4.78011 \times 10^{-4} (T - T_o)$$

$$\int_{T_o}^T \Delta C p_w^{\beta-I} dT = \int_{T_o}^T [0.135 + 4.78011 \times 10^{-4}(T - T_o)] dT$$

$$\Delta v_w^{\beta-I} = (v_w^{\beta} - v_w^I)_{(T_o, P_o)}$$

Términos remarcados son tomados de la tabla 14.

**Tabla 14.** Propiedades termodinámicas del Hidrato Vacío y agua líquida respecto a la fase hielo a  $T=0$  °C y  $P=0$ .

	Estructura SI	Estructura SII
$\mu_w^{\beta} - \mu_w^{I \circ L}$ , cal/mol <sup>a</sup>	302	211
$h_w^{\beta} - h_w^I$ , cal/mol <sup>a</sup>	275	193
$v_w^{\beta} - v_w^I$ , cm <sup>3</sup> /mol <sup>a</sup>	3.0	3.4
$h_w^I - h_w^L$ , cal/mol <sup>a</sup>	-1436.3	
$C_{p_w}^{\beta} - C_{p_w}^L$ , cal/mol-K <sup>a</sup>	-9.11 + 0.0336(T-273.15)	
$C_{p_w}^{\beta} - C_{p_w}^I$ , cal/mol-K <sup>b</sup>	0.135 + 4.78011x10 <sup>-4</sup> (T-273.15)	
$C_{p_w}^I - C_{p_w}^L$ , cal/mol-K <sup>c</sup>	-9.055 + 0.0423(T-273.15)	
$v_w^I - v_w^L$ , cm <sup>3</sup> /mol	1.63	

<sup>a</sup> Tomado de tabla 9

<sup>b</sup> Tomado de [21]

<sup>c</sup> Tomado de [42]

### 3.5.4 Diferencia del potencial químico del agua en la fase L y el agua en la fase L pura

En este apartado se aborda el cálculo del componente faltante en las ecuaciones 12 y 13, el cual es la diferencia del potencial químico del agua en la fase líquida formada por la mezcla H<sub>2</sub>O-HC. En este trabajo, a comparación con el de Parrish y Prausnitz, donde proponen calcular este diferencial como  $RT \ln x_w$  siendo  $x_w$  la composición en fracción mol del agua en la fase líquida, se propone calcular  $\Delta \hat{\mu}_w^L$  con la ecuación siguiente:

$$\Delta \hat{\mu}_w^L = RT \ln \frac{\hat{f}_{H_2O}^L}{f_{H_2O}^L} \quad (60)$$

donde  $\hat{f}_{H_2O}^L$  y  $f_{H_2O}^L$  son las fugacidades del agua en la fase líquida y en la fase líquida pura respectivamente. A su vez,  $\hat{f}_{H_2O}^L$  es obtenida al resolver el *Flash*  $L_w-V$  y  $f_{H_2O}^L$  se calcula con Peng Robinson.

### 3.5.5 Equilibrio Hielo-Vapor

Anteriormente se mencionó que para resolver el equilibrio  $L_w-V$  se optó por resolver un *Flash*  $L_w-V$ . En este apartado se aborda la manera en que se resuelve el equilibrio del sistema de dos fases  $I-V$  para obtener la fugacidad de la molécula huésped en la fase fluida, de manera que, se pueda emplear en la ecuación para el cálculo de la fracción de llenado. En algunos casos, el hielo puede estar en equilibrio con una fase líquida, de modo que es necesario determinar si la fase en equilibrio con el hielo es un líquido o un vapor. Este punto se resuelve con el criterio de equilibrio del mínimo en la energía de Gibbs. A continuación, se explica las ecuaciones necesarias para resolver el equilibrio del sistema  $I-V$  o  $I-L$  y por simplicidad se denota como  $I-F$ , donde  $F$  es una fase vapor o una fase líquida, según corresponda.

Entonces, el problema de equilibrio que se resuelve es el siguiente:

Dadas temperatura y presión y la composición de la mezcla de hidrocarburos (moléculas huésped), en base seca, encontrar la composición de agua en la fase fluida que está en equilibrio con la fase hielo, determinando si la fase fluida es un líquido o un vapor.

Como primer paso se plantea la ecuación de equilibrio del sistema  $I-F$  en términos de fugacidad, la cual es:

$$\hat{f}_{H_2O}^F = f_{H_2O}^I; \quad F = L \text{ o } V \quad (61)$$

donde la fugacidad del agua en la fase hielo se calcula con la ecuación siguiente:

$$f_{H_2O}^I = f_{H_2O}^L \exp \left[ \frac{\mu_{H_2O}^I - \mu_{H_2O}^L}{RT} \right] \quad (62)$$

donde  $f_{H_2O}^L$  es la fugacidad del agua como líquida pura y se calcula con Peng-Robinson.

A su vez, la ecuación 62 se deriva de la ecuación general de la diferencia de potenciales químicos de dos fases [43]:

$$\hat{\mu}_i^I - \hat{\mu}_i^{II} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^I}{\hat{f}_i^{II}}$$

Para calcular la diferencia de potenciales  $\mu_{H_2O}^I - \mu_{H_2O}^L$  se resta la ecuación 59 de la ecuación 58 quedando de la manera siguiente:

$$\frac{\Delta\mu_w^L - \Delta\mu_w^I}{RT} = \frac{\mu_w^I - \mu_w^L}{RT}$$

$$\frac{\mu_w^I - \mu_w^L}{RT} = - \int_{T_o}^T \frac{\Delta H_w^{I-L}}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v_w^{I-L}}{RT} dP \quad (63)$$

$$\Delta H_w^{I-L} = h_w^I - h_w^L = (\mathbf{h}_w^I - \mathbf{h}_w^L)_{(T_o, P_o)} + \int_{T_o}^T \Delta C p_w^{I-L} dT$$

$$\Delta C p_w^{I-L} = C_{p_w}^I - C_{p_w}^L$$

$$C_{p_w}^I - C_{p_w}^L = \Delta C p_w^{I-L}(T_o) + \Delta b^{I-L}(T - T_o)$$

$$C_{p_w}^I - C_{p_w}^L = -9.055 + 0.0423(T - T_o)$$

$$\Delta v_w^{I-L} = (\mathbf{v}_w^I - \mathbf{v}_w^L)_{(T_o, P_o)}$$

Términos remarcados son tomados de la tabla 14.

Por otro lado, para calcular la fugacidad del agua en la fase fluida  $\hat{f}_{H_2O}^F$ , se emplea la ecuación de estado Peng-Robinson y la fugacidad calculada previamente  $f_{H_2O}^I$ . Al tener que resolver el equilibrio de la ecuación 61, se plantea un algoritmo empleando el método de sustitución sucesiva. Pero antes es necesario abordar, la manera en que se calcula  $\hat{f}_{H_2O}^F$ , esto debido, a que en este trabajo al dar una composición inicial y  $(T_o, P)$ , se requiere saber en qué fase está la mezcla inicial. A diferencia de un *Flash L-V* donde se obtienen las dos fases y sus respectivas composiciones, en un equilibrio *I-F* esto sucede de una manera un poco diferente.

Es por esto, que al tener la necesidad de saber en qué fase fluida está la mezcla inicial, si líquida o vapor, y al ser la rutina PROP la que calcula el coeficiente de fugacidad resolviendo la ecuación de estado, se explica lo siguiente:

Partiendo de la ecuación de Peng Robinson (ecuación 47):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$$

Su expresión cubica en términos del factor de compresibilidad es la siguiente:

$$Z^3 - [1 - (u - 1)B]Z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]Z - [AB + wB^2 + wB^3] = 0 \quad (64)$$

donde:

$$u = 2 \text{ y } w = -1$$

$$A = \frac{aP}{RT^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$\alpha = 1 - (u - 1)B$$

$$\beta = A - uB - uB^2 + wB^2$$

$$\gamma = AB + wB^2 + wB^3$$

$$C = 3\beta - \alpha^2$$

$$D = -\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma$$

$$Q = C^3 + D^2$$

Al resolver la ecuación 64, pueden resultar dos casos, el primero con tres raíces reales diferentes, donde la mayor se le asigna al vapor y la menor a la fase líquida, y donde la raíz restante se toma como valor sin significado físico, por ende, es descartada, mientras el segundo caso es cuando se obtiene una raíz real. Para saber que caso es, se requieren las variables  $C$ ,  $D$  y  $Q$ , donde:

- Si  $Q \leq 0$  se tiene el primer caso, siendo  $\theta = \arccos[-D/\sqrt{-C^3}]$  por lo tanto:

Para la raíz del líquido:

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) \right]$$

Para la raíz del vapor:

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right]$$

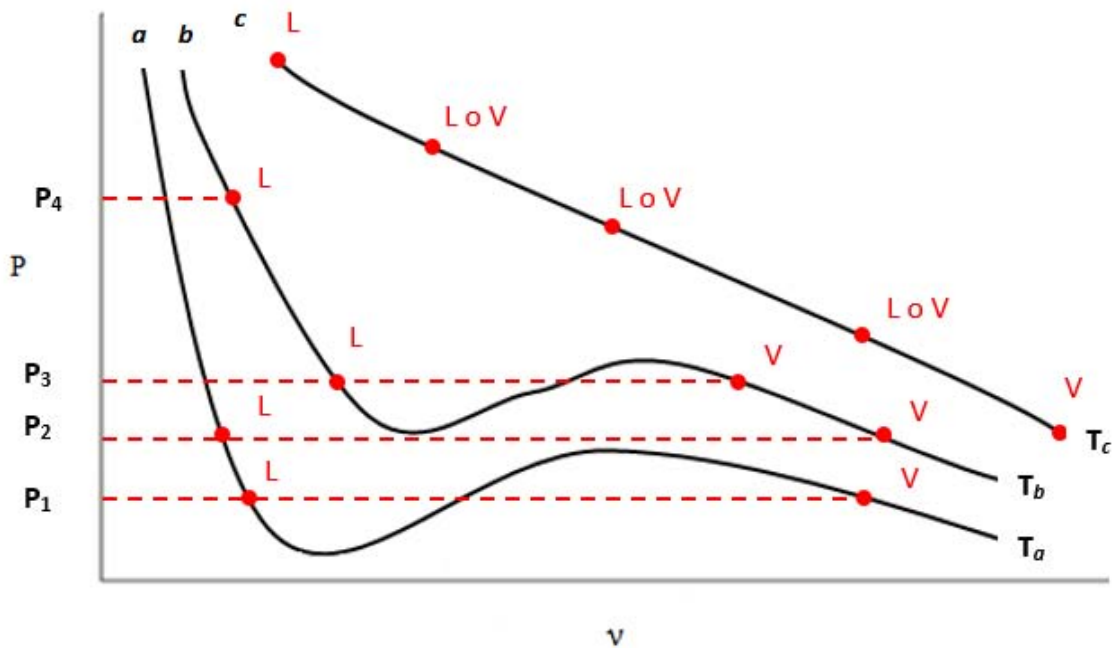
- Si  $Q > 0$  se tiene el segundo caso, donde:

$$Z = \frac{1}{3} \left[ \alpha + (-D + \sqrt{Q})^3 + (-D - \sqrt{Q})^3 \right]$$



En la **Figura 26** se puede observar de manera ilustrativa los dos casos ya mencionados. Sobre la curva “a” a la temperatura  $T_a$  y presión  $P_1$  y en la curva “b” a  $T_b$  y  $P_3$  se presenta el caso de las tres raíces, donde se tiene la raíz de la fase líquida y la fase vapor, quedando la de en medio descartada. En la curva “a” a  $T_a$  y  $P_2$  se tiene el caso dos, donde hay una raíz real, la cual es la fase líquida. Lo mismo sucede en la curva “b” a  $T_b$  y a las presiones  $P_2$  y  $P_4$  donde se tiene como raíz la fase líquida y vapor respectivamente. Para este segundo caso, se menciona de manera breve lo siguiente: si se plantea un problema de manera que se requiere una fase líquida como solución, pero al resolver la ecuación de estado se obtiene una fase vapor, entonces se crea una fase líquida extrapolada que ayude a la convergencia del cálculo, sin embargo, físicamente como respuesta será descartada. Esto se puede realizar con el algoritmo de extrapolación desarrollado por Mathias 1984 [44].

Para el caso de la curva “c” se presenta el segundo caso, sin embargo, a diferencia de las curvas *a* y *b*, esta se encuentra a una temperatura por encima del punto crítico, donde en los tres puntos medios habrá fase líquida o fase vapor, por ejemplo, si se parte de la fase vapor en dirección a la fase líquida final habrá un punto en el que se tendrá fase líquida, pero sin haber un cambio de fase.



**Figura 26.** Diagrama *P-V* de la ejemplificación de las raíces de la solución de la ecuación de estado.

Después de haber hecho énfasis en lo anterior, se llega a que para poder saber en qué fase está la mezcla inicial, se propone hacer una prueba de estabilidad para ambas fases, líquida y vapor con un mínimo en la energía de Gibbs, siendo  $SUMAL$  y  $SUMAV$  las energías de Gibbs para la fase líquida y vapor respectivamente, donde si  $SUMAL < SUMAV$  la fase estable será la líquida, del mismo modo, si  $SUMAV < SUMAL$  la fase estable será la fase vapor. Por otro lado, si  $SUMAL = SUMAV$ , se tendrá un tercer caso donde habrá una sola raíz, líquida o vapor. Para calcular  $SUMAL$  y  $SUMAV$  primeramente se plantea la ecuación de la energía Gibbs de forma general:

$$g = \sum x_i \mu_i^o - RT \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o}$$

De manera que las energías de Gibbs para la fase líquida y vapor quedan de la siguiente manera:

$$g^L = \sum x_i \mu_i^o - RT \sum x_i \ln f_i^o + RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^L$$

$$g^V = \sum x_i \mu_i^o - RT \sum x_i \ln f_i^o + RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^V$$

Cabe mencionar que los valores de los términos  $\sum x_i \mu_i^o$  y  $RT \sum x_i \ln f_i^o$  no cambian, ya que son calculados a un mismo estado de referencia, lo cual lleva a tomar en cuenta únicamente los términos  $RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^L$  y  $RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^V$ , esto es:

$$SUMAL = RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^L$$

$$SUMAV = RT \sum x_i \ln \hat{f}_i^V$$

Por lo que el algoritmo para el cálculo de la fugacidad del agua en la fase fluida queda de la siguiente manera:

de ecuación 61 se tiene:

$$P x_{H_2O} \hat{\phi}_{H_2O}^L = f_{H_2O}^L \quad (65)$$

$$P x_{H_2O} \hat{\phi}_{H_2O}^V = f_{H_2O}^V \quad (66)$$

En esta ecuación la única incógnita es la fracción mol del agua. Para obtenerla se plantea el algoritmo siguiente:

- 1) Determinar el valor inicial de  $x_{H_2O}$ : considerando que el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad.

$$x_{H_2O} = f_{H_2O}^L / P$$

- 2) Con  $x_{H_2O}$ ,  $T$  y  $P$ , calcular las propiedades como líquido y como vapor utilizando la rutina PROP, la cual es llamada dos veces, una para obtener  $\hat{\phi}_{H_2O}^L$  y la otra para obtener  $\hat{\phi}_{H_2O}^V$ .
- 3) Con los coeficientes de fugacidad, calcular las fugacidades (ecuación 67), y aplicar la lógica con la energía de Gibbs y determinar cuál fase es la estable.

Si la solución de la ecuación de estado corresponde al caso primero, tres raíces reales, se tiene que determinar cuál es la fase estable. En este caso:

Si  $SUMAL < SUMAV$ , la fase estable es líquida y  $\hat{\phi}_{H_2O}^F = \hat{\phi}_{H_2O}^L$

Si  $SUMAV < SUMAL$ , la fase estable es vapor y  $\hat{\phi}_{H_2O}^F = \hat{\phi}_{H_2O}^V$

Si la solución de la ecuación de estado corresponde al segundo caso, una sola raíz real, entonces  $SUMAV = SUMAL$  y se toma  $\hat{\phi}_{H_2O}^F = \hat{\phi}_{H_2O}^V$ .

Entonces, a partir de lo anterior se tiene:

$$\hat{f}_{H_2O}^F = x_{H_2O} \hat{\phi}_{H_2O}^F P \quad (67)$$

- 4) Calcular el error:

$$Error = \frac{P x_{H_2O} \hat{\phi}_{H_2O}^F - f_{H_2O}^L}{f_{H_2O}^L}$$

- 5) Prueba de convergencia con la tolerancia:

$$|Error| < Tol = 10^{-6}$$

- 6) Calcular nueva  $x_{H_2O}$ :

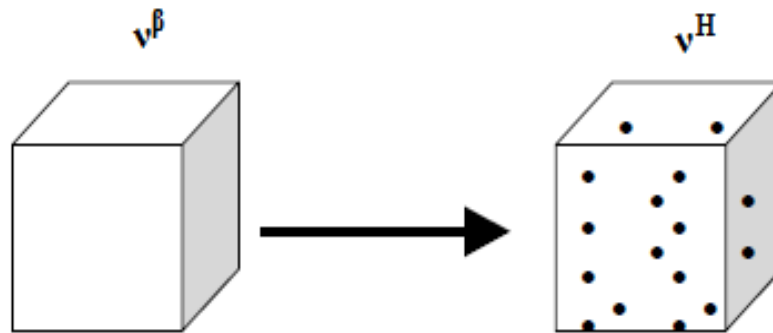
$$x_{H_2O} = \frac{f_{H_2O}^L}{P \hat{\phi}_{H_2O}^F} \quad (68)$$

- 7) Regreso a paso 1.

Al obtener la  $x_{H_2O}$  correcta se calcula fugacidad del agua en la fase fluida con la ecuación 67.

### 3.6 Ajuste A

Para esta primera propuesta se toma uno de los supuestos importantes de Parrish-Prausnitz, el cual es que el volumen de la cavidad no se verá afectado, independientemente de la molécula huésped involucrada por lo que  $\Delta V_H=0$  (ver figura 27). Donde  $\Delta V_H = v^H \cdot v^\beta$  es el volumen de la cavidad llena menos el volumen de la cavidad vacía. Por lo que el cálculo se realiza respetando las ecuaciones mencionadas en el apartado anterior.



**Figura 27.** Llenado de cavidades sin cambio en el volumen de la cavidad [20].

Se optó como cálculos iniciales, tomar todos los parámetros originales empleados en este algoritmo, para después observar los comportamientos de las curvas  $P-T$  de formación de hidratos con los respectivos datos experimentales reportados tanto para componentes puros como para mezclas binarias. Una vez analizadas dichas curvas, se procedió a seleccionar los parámetros que podrían ser ajustados para mejorar el comportamiento de las curvas  $P-T$ , así acercarse mejor a los valores reportados experimentalmente.

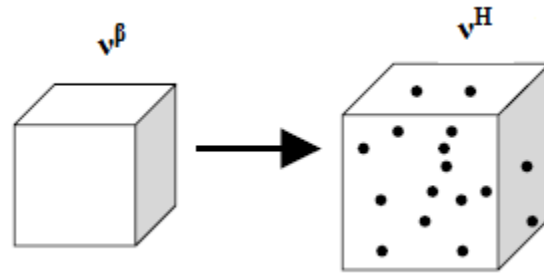
Para este caso se decidió ajustar los parámetros de Kihara, debido a que influyen de manera importante en los cálculos de los puntos incipientes de formación de hidratos.

Para poder realizar este ajuste, se empleó el método del gradiente o máximo descenso, donde el ajuste fue para cada componente puro. En el Apéndice B se aborda más a detalle este método, así como los valores obtenidos para cada componente puro.

### 3.7 Ajuste B

Para esta segunda propuesta, la suposición hecha por Parrish y Prausnitz en la que el volumen del hidrato no cambia al variar la molécula huésped es descartada. De manera que, se emplean los parámetros originales requeridos, y se propone una ecuación empírica para calcular el parámetro del volumen de la cavidad del hidrato, por lo que, este volumen se puede ver como la nueva variable de ajuste.

Ballard (2002) [4] por medio de difracción de rayos X mostró que el volumen del enrejado se distorsiona dependiendo de que molécula huésped se encuentra atrapada, esto se puede observar en la figura 28.



**Figura 28.** Llenado de cavidades con cambio en el volumen de la cavidad [20].

Por lo que, propone la ecuación 69 para la diferencia del potencial químico del agua en el hidrato, en lugar de la ecuación 23, que representa un modelo de solución sólida ideal en la que el cambio de volumen  $\Delta V_H=0$  como ya se mencionó.

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{mj} \right) - RT \ln \gamma_w^H \quad (69)$$

Donde  $\gamma_w^H$  es el coeficiente de actividad del agua en el hidrato, con respecto al hidrato vacío, el cual explica las no idealidades debido al enrejamiento de la molécula huésped, llevando a modificar el tamaño de la cavidad. Es por esto, que Ballard definió el coeficiente de actividad en términos del diferencial del volumen entre el hidrato vacío y el hidrato. Por lo que  $\gamma_w^H$  tenderá a 1 cuando  $\Delta V_H$  tienda a 0. La ecuación propuesta por Ballard es la siguiente:

$$\ln \gamma_w^H = \frac{\Delta g_{wo}^\beta}{RT_o} + \frac{\Delta h_{wo}^\beta}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_H}{RT} dP \quad (70)$$

Siendo  $\Delta g_{wo}^\beta$  el cambio en la energía de Gibbs debido a la distorsión del volumen,  $\Delta h_{wo}^\beta$  el cambio en la entalpia de formación a condiciones de referencia, y  $\Delta V_H$  el cambio en el volumen del hidrato formado menos el hidrato estándar o vacío. En su trabajo Ballard definió arbitrariamente  $\Delta g_{wo}^\beta$  y  $\Delta h_{wo}^\beta$  en función de  $\Delta V_H$ , siendo:

$$\begin{aligned}\Delta g_{wo}^\beta &= a\Delta V_{H0} \\ \Delta h_{wo}^\beta &= b\Delta V_{H0}\end{aligned}$$

Donde  $a$  y  $b$  son constantes obtenidas para cada estructura del hidrato, las cuales se pueden ver en la **Tabla 15**.

**Tabla 15.** Parámetros  $a$  y  $b$  para hidratos estándar (modificada de [4]).

	Estructura SI	Estructura SII
$a, \text{J/cm}^3$	25.74	260
$b, \text{J/cm}^3$	-481.32	-68.64

El volumen del hidrato está representado por la ecuación 71:

$$v_H(T, P, x) = v_0 \exp[\alpha_1(T - T_o) + \alpha_2(T - T_o)^2 + \alpha_3(T - T_o)^3 - \kappa(P - P_o)] \quad (71)$$

Donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  son parámetros que dependen de la estructura del hidrato, mientras que  $\kappa$  (factor de compresibilidad) y  $v_0$  dependen de la composición de las moléculas huésped.

El volumen del hidrato estándar se calcula de igual manera con la ecuación 71, pero a diferencia del volumen del hidrato formado, este ya no depende de la composición, por lo tanto, el término  $v_0$  se asume como constante, siendo para SI y SII el volumen del hidrato de metano y propano respectivamente. La ecuación para calcular  $v_0$  es:

$$v_0(x) = \left[ a_o^* + \sum_m N_m \sum_i f(\theta_{im}) \Delta r_{im} \right]^3 \quad (72)$$

Donde  $N_m$  es el número de cajas del tipo  $m$  en el hidrato,  $\Delta r_{im}$  es la constante de repulsividad para el componente huésped  $i$  en la caja del tipo  $m$  en el hidrato, mientras que  $a_o^*$  es un parámetro del enrejado estándar a  $T_o$  y  $P_o$ .

La función  $f(\theta_{im})$ , se calcula con las ecuaciones siguientes:

$$f(\theta_{im}) = \frac{(1 + \eta_m)\theta_{im}}{1 + \eta_m\theta_{im}} \exp(D_i - \bar{D}), \quad \text{Para } 5^{12} \quad (73)$$

$$f(\theta_{im}) = \frac{(1 + \eta_m)\theta_{im}}{1 + \eta_m\theta_{im}}, \quad \text{Para } 5^{12}6^2 \text{ y } 5^{12}6^4 \quad (74)$$

donde:

$\eta_m$ : número de coordinación de la caja  $m$  por molécula de H<sub>2</sub>O en el hidrato.

$\theta_{im}$ : fracción de ocupancia de la molécula  $i$  en la caja  $m$ .

$D_i$ : diámetro molecular de la molécula  $i$

$\bar{D}$ : diámetro molecular promedio de ocupación fraccional de las moléculas huésped en el hidrato.

Como se puede observar, esta ecuación propuesta y desarrollada por Ballard es una ecuación confiable y de gran ayuda para calcular los puntos de formación de hidratos. Sin embargo, en este trabajo se propone una ecuación empírica basada en tomar  $\Delta V_H = \Delta V_{H0}$  en la ecuación 70, dando como resultado la ecuación 75:

$$\ln \gamma_w^H = \frac{a\Delta V_{H0}}{RT_o} + \frac{b\Delta V_{H0}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_{H0}}{RT} dP \quad (75)$$

$$RT \ln \gamma_w^H = \Delta V_{H0} \left[ a \left( \frac{T}{T_o} \right) + b \left( 1 - \frac{T}{T_o} \right) + (P - P_o) \right] \quad (76)$$

donde  $\Delta V_{H0}$  es una constante empírica característica de cada molécula huésped, la cual será nombrada como “parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato” (PDVCH).

Para mezclas de gases se proponen ecuaciones empíricas dependientes de la composición de la mezcla de gases, como se discutirá en el capítulo de resultados.

Al proponer este modelo sencillo, se está claro que no se obtendrán resultados tan exactos a comparación con el trabajo de Ballard, por lo mismo, que es una ecuación empírica la que se está proponiendo, sin embargo, el motivo de esta propuesta es corroborar y comprobar que efectivamente el cambio en el volumen del hidrato, al usar diferentes moléculas huésped influye en el mejoramiento de las curvas  $P$ - $T$  de formación de hidratos. En el apartado de resultados se podrá observar a detalle como al trabajar con mezclas, este cambio de volumen influye y mejora los puntos de formación obtenidos.

## Capítulo 4. Estructura de la rutina “Hidratos” desarrollada en Fortran 90

El lenguaje de programación Fortran ha sido y es en la actualidad una herramienta importante en muchas áreas, en el que involucre la necesidad de cálculos rigurosos. Es la base de la mayoría de los lenguajes de programación existentes. Las rutinas desarrolladas en este trabajo fueron hechas en Fortran 90, las cuales tienen en común variables que son empleadas en diversos cálculos, para ello Fortran 90 tienen una estructura que simplifica esto, el cual es “variables globales”, con la cual el usuario no tiene que dar los datos de entrada en cada rutina, si no que al definir una variable como global, esta se declara una vez y puede ser destinada hacia cualquier rutina, esto a comparación de la versión anterior que es Fortran 77, la cual, en vez de variables globales, empleaba el comando “COMMON” para introducir datos, lo cual era menos eficiente viéndolo desde el punto de vista de hacer una rutina más corta, así como leer los datos desde algún archivo del disco dura donde se ejecuten los programas [45], la cual es una forma de introducir datos que son requeridos por las rutinas en Fortran.

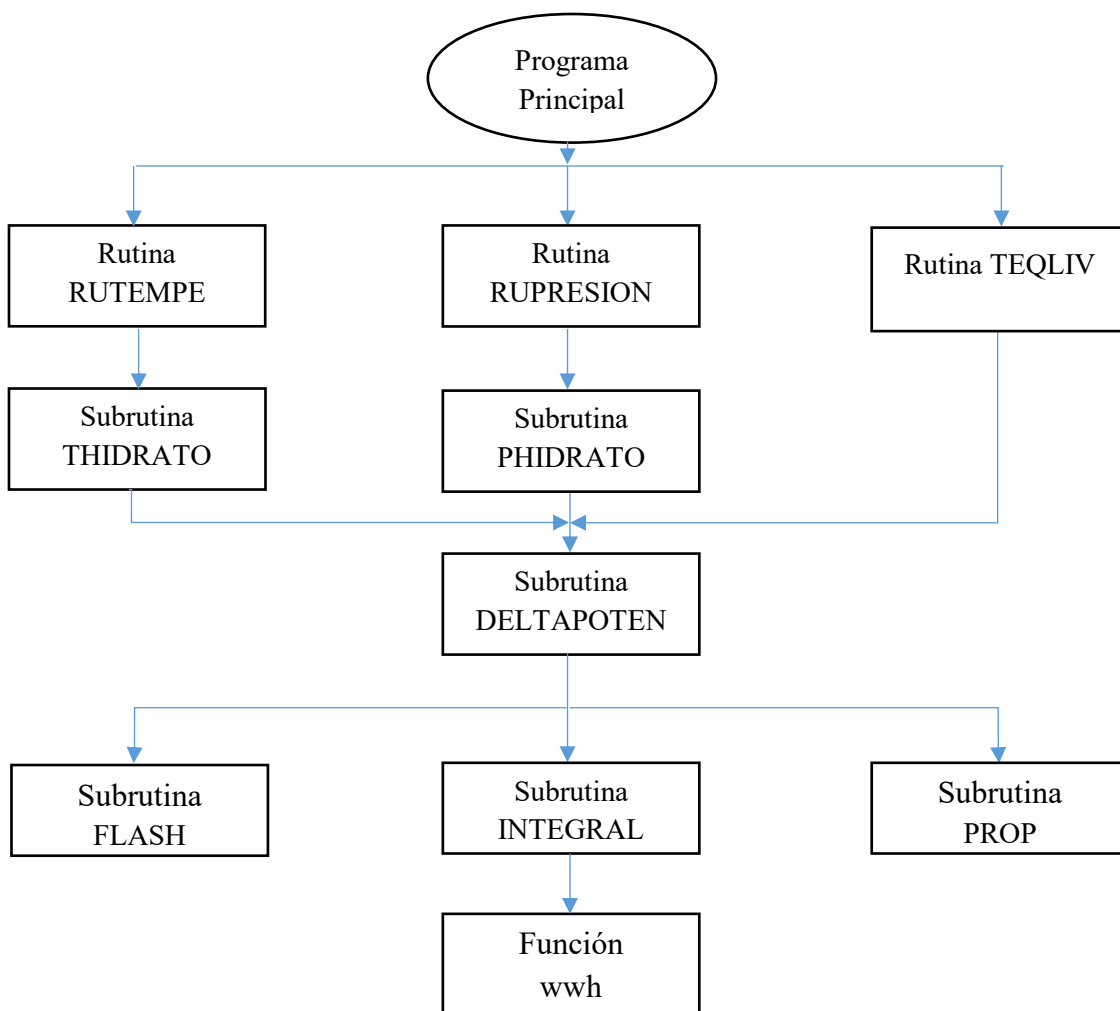
Por otro lado, la rutina desarrollada tiene el nombre de “Rutina Hidrato”, la cual toma como base la rutina VLEpower desarrollada por Isaac Vázquez [46], la cual, a su vez, partió del módulo básicas, desarrollado por el Dr. Fernando Barragán Aroche y el Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda [45]. De VLEpower, se tomó el MoludoBásicas.F90, donde las rutinas que se emplearon para la rutina Hidratos son:

- Subrutina PROP ( $x$ ,  $iFase$ )
- Subrutina FLASH ( $z$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $inic$ ,  $ite$ )

En la **Figura 29** se observa el diagrama de jerarquía de la rutina hidratos, donde se puede observar como cabeza el programa principal, dentro del cual el usuario escogerá que rutina llamar, ya sea, RUTEMPE, RUPRESION o TEQLIV dependiendo si lo que se requiere calcular es la temperatura, presión incipiente de formación o temperatura incipiente del equilibrio  $I-L-V$ . En un segundo nivel, las rutinas RUTEMP y RUPRESION (estas calculan varios puntos de  $T$  y  $P$  dependiendo del número de datos experimentales por haber) llaman a las subrutinas THIDRATO y PHIDRATO respectivamente, las cuales, calculan por medio del método de Newton las  $T$  y  $P$  correctas que satisfacen el equilibrio del hidrato. Mientras que TEQLIV calcula de igual modo con un Newton la temperatura que satisface el equilibrio de fases  $L_w-I-V$  para una presión dada. Como tercer nivel, estas tres rutinas llaman a la subrutina DELTAPOTEN, con esta subrutina se calcula el equilibrio de fases el hidrato.



En el cuarto nivel se puede ver las subrutinas que DELTAPOTEN necesita llamar, las cuales son: INTEGRAL, la cual calcula la constante de Langmuir para el gas empleado, y la subrutina FLASH que, con sus variables de salida, al igual que PROP ayudan a calcular la fugacidad del gas en la fase vapor, así como, otros pequeños cálculos dentro de la rutina DELTAPOTEN. Y finalmente, en el último nivel se encuentra la función “wwh”, cuya labor es calcular el potencial de celda de Kihara, esta es llamada por la subrutina integral.



**Figura 29.** Diagrama de Jerarquía de la Rutina Hidratos.

Cabe mencionar que las rutinas claves son THIDRATO, PHIDRATO y TEQLIV ya que estas calculan los puntos incipientes de formación del equilibrio  $L_w-H-V$ ,  $I-H-V$  y  $L_w-I-V$ , con los cuales se construyen los diagramas de fases en este trabajo. Las **Figuras 30, 31, 32 y 33** muestran el procedimiento numérico que utilizan las rutinas THIDRATO y PHIDRATO para calcular la temperatura y presión de formación de hidratos respectivamente.

El procedimiento empleado por estas dos rutinas se muestra de la manera siguiente:

- 1) Escoger si se quiere calcular  $T$  o  $P$  de formación.
- 2) Leer los datos necesarios para que las rutinas puedan funcionar: composición global de la mezcla inicial  $H_2O-HC$ , parámetros de Kihara, propiedades críticas, propiedades físicas de las moléculas huésped.
- 3) Leer valor inicial de temperatura o presión de la mezcla inicial.
- 4) Llamar a la subrutina DELTAPOTEN. En esta rutina se efectúan los siguientes cálculos:

I. Resolver *FLASH*  $L_w-V$  e  $I-V$ .

II. Calcular las energías de Gibbs para el equilibrio  $L_w-V$  ( $G^{LV}$ ) y el equilibrio  $I-V$  ( $G^{IV}$ ) con las siguientes ecuaciones:

Siendo la ecuación de la energía de Gibbs de forma general para el equilibrio  $L_w-V$  la siguiente:

$$g = \frac{L_w}{F} \sum x_i \hat{\mu}_i^L + \frac{V}{F} \sum y_i \hat{\mu}_i^V$$

$G^{LV}$  queda de la manera siguiente:

$$G^{LV} = \sum z_i \mu_i^o - RT \sum z_i \ln f_i^o + RT \sum \left( \frac{L_w}{F} x_i \ln \hat{f}_i^L + \frac{V}{F} y_i \ln \hat{f}_i^V \right)$$

Para el equilibrio  $I-V$  la ecuación de la energía de Gibbs de forma general es:

$$g = \frac{S}{F} \sum x_i \hat{\mu}_i^I + \frac{V}{F} \sum y_i \hat{\mu}_i^V$$

Por lo que  $G^{IV}$  queda de la manera siguiente:

$$G^{IV} = \sum z_i \mu_i^o - RT \sum z_i \ln f_i^o + RT \left\{ \sum_{i=1} \left( \frac{V}{F} y_i^{IV} \ln \hat{f}_i^V \right) + \frac{S}{F} \ln f_{H_2O}^I \right\}$$

donde el termino  $y_i^{IV}$  para el caso del agua es la  $x_{H_2O}$  calculada con la ecuación 68, en el apartado 3.5.5. Por otra parte, en las ecuaciones de  $G^{LV}$  y  $G^{IV}$ , los términos  $\sum z_i \mu_i^o$  y  $RT \sum z_i \ln f_i^o$  al ser calculados con el mismo estado de referencia no cambian, de manera que no se toman en cuenta.

III. Prueba de estabilidad con el criterio de equilibrio del mínimo en la energía de Gibbs:

- ✧ Si  $G^{LV} < G^{IV}$  el punto de partida para la formación del hidrato es  $L_w-V$ , siendo el equilibrio final  $H-L_w-V$
- ✧ Si  $G^{IV} < G^{LV}$  el punto de partida para la formación del hidrato es  $I-V$ , siendo el equilibrio final  $H-I-V$

IV. Calcular fugacidades del agua y la molécula huésped para la fase vapor del sistema estable determinado en el punto III.

$$\hat{f}_{H_2O}^V = y_{H_2O} \hat{\phi}_{H_2O}^V P$$

$$\hat{f}_{HC}^V = y_{HC} \hat{\phi}_{HC}^V P$$

V. Calcular  $\Delta\mu_w^{Total}$  para cada estructura de hidrato y su respectivo equilibrio:

$$\mathbf{DMUTOTAL1} = \Delta\mu_w^{HSI} + \Delta\mu_w^L + \Delta\hat{\mu}_w^L$$

$$\mathbf{DMUTOTAL2} = \Delta\mu_w^{HSII} + \Delta\mu_w^L + \Delta\hat{\mu}_w^L$$

$$\mathbf{DMUTOTAL3} = \Delta\mu_w^{HSI} + \Delta\mu_w^I$$

$$\mathbf{DMUTOTAL4} = \Delta\mu_w^{HSII} + \Delta\mu_w^I$$

donde el superíndice  $HSI$  y  $HSII$  es hidrato estructura uno y dos respectivamente.

**DMUTOTAL1** se refiere al equilibrio hidrato estructura uno con las fases  $L_w-V$ ,  
**DMUTOTAL2** se refiere al equilibrio hidrato estructura dos con las fases  $L_w-V$ ,  
**DMUTOTAL3** se refiere al equilibrio hidrato estructura uno con las fases  $I-V$  y  
**DMUTOTAL4** se refiere al equilibrio hidrato estructura dos con las fases  $I-V$ .

VI. Prueba de estabilidad de la estructura del hidrato:

Para sistema estable  $L_w-V$ :

- ✧ Si  $\mathbf{DMUTOTAL1} > \mathbf{DMUTOTAL2}$  el hidrato que se forma es SI en el equilibrio  $H-L_w-V$
- ✧ Si  $\mathbf{DMUTOTAL2} > \mathbf{DMUTOTAL1}$  el hidrato que se forma es SII en el equilibrio  $H-L_w-V$

Para sistema estable  $I-V$ :

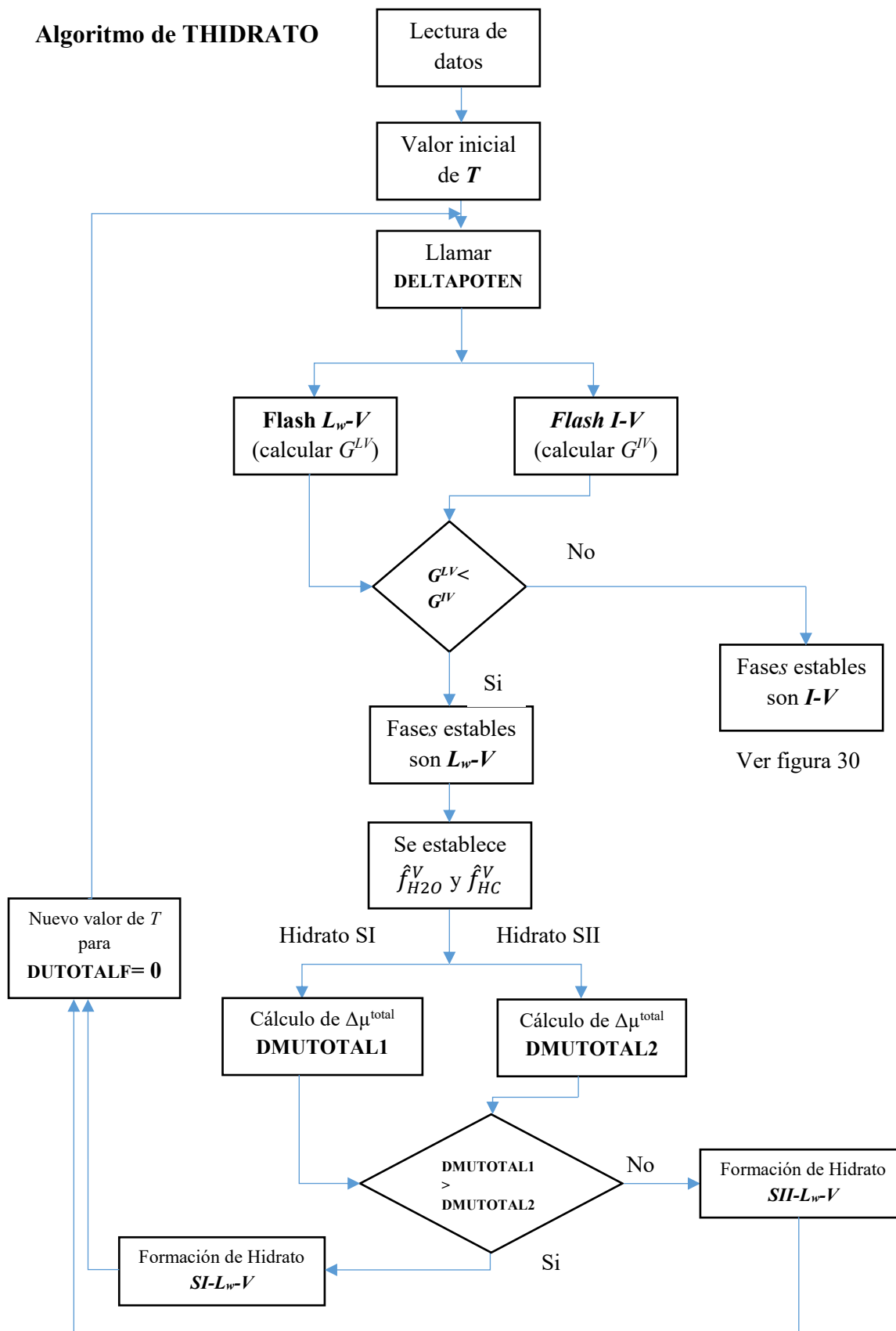
- ✧ Si  $DMUTOTAL3 > DMUTOTAL4$  el hidrato que se forma es SI en el equilibrio  $H-I-V$
- ✧ Si  $DMUTOTAL4 > DMUTOTAL3$  el hidrato que se forma es SII en el equilibrio  $H-I-V$

A la  $DMUTOTAL$  final, la cual indica la estructura de hidrato formada, así como el equilibrio correspondiente se le asigna el nombre  $DMUTOTALF$ . Por otro lado, cabe recalcar que, dentro de la rutina, el algoritmo está desarrollado de forma que, independiente de que sistema en equilibrio en el punto de partida sea el estable, ya sea  $L_w-V$  o  $I-V$ , se calculan las cuatro  $DMUTOTAL$ , aunque solo se usen dos dependiendo del caso. Este aspecto se puede ver como un detalle a pulir a futuro dentro del algoritmo, sin embargo, este detalle no causa ningún problema.

**5) Prueba de convergencia:**

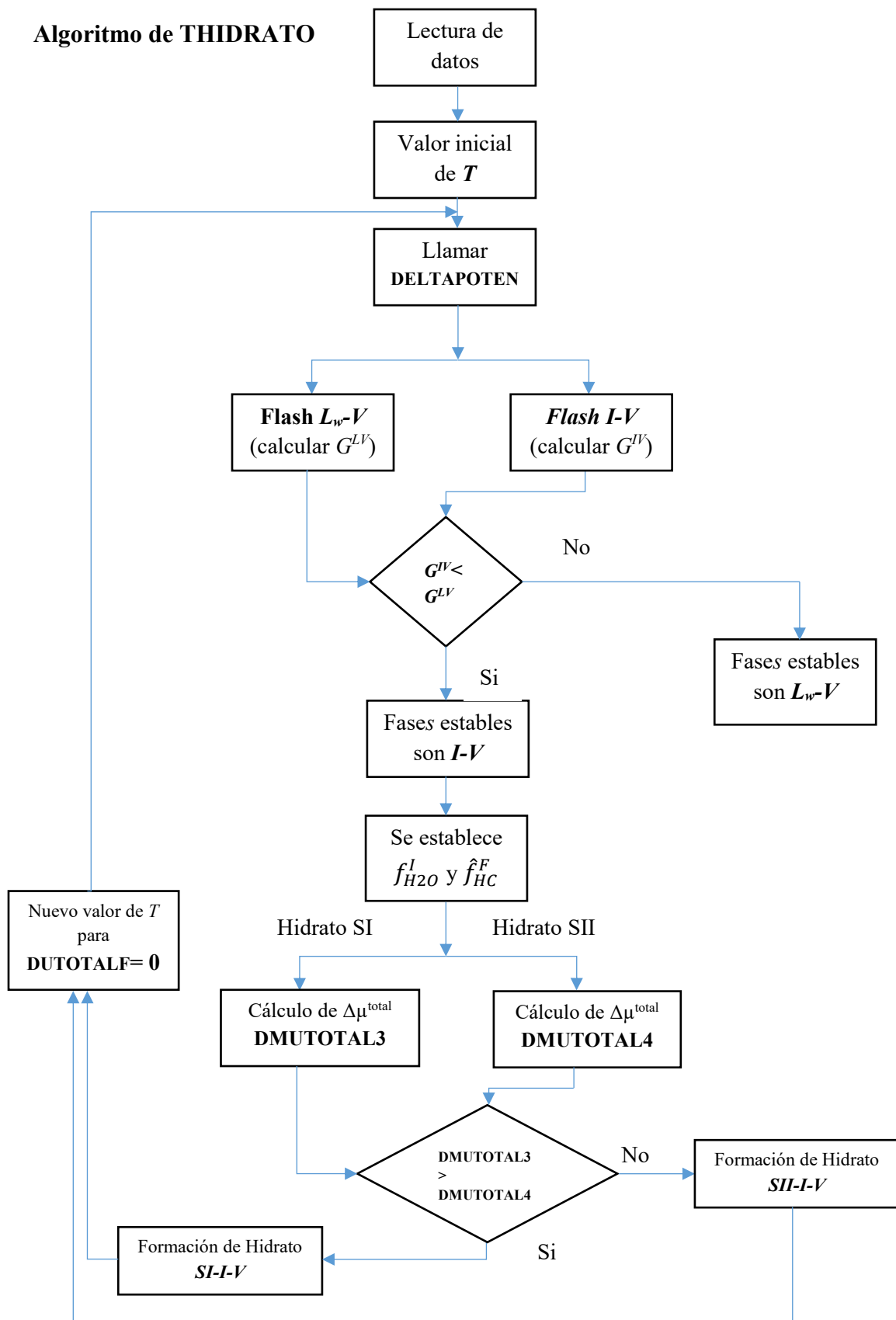
Si  $DMUTOTALF=0$ , la temperatura o presión calculada es la correcta, si no, se itera una nueva temperatura o presión con el método de Newton-Raphson.

**Algoritmo de THIDRATO**



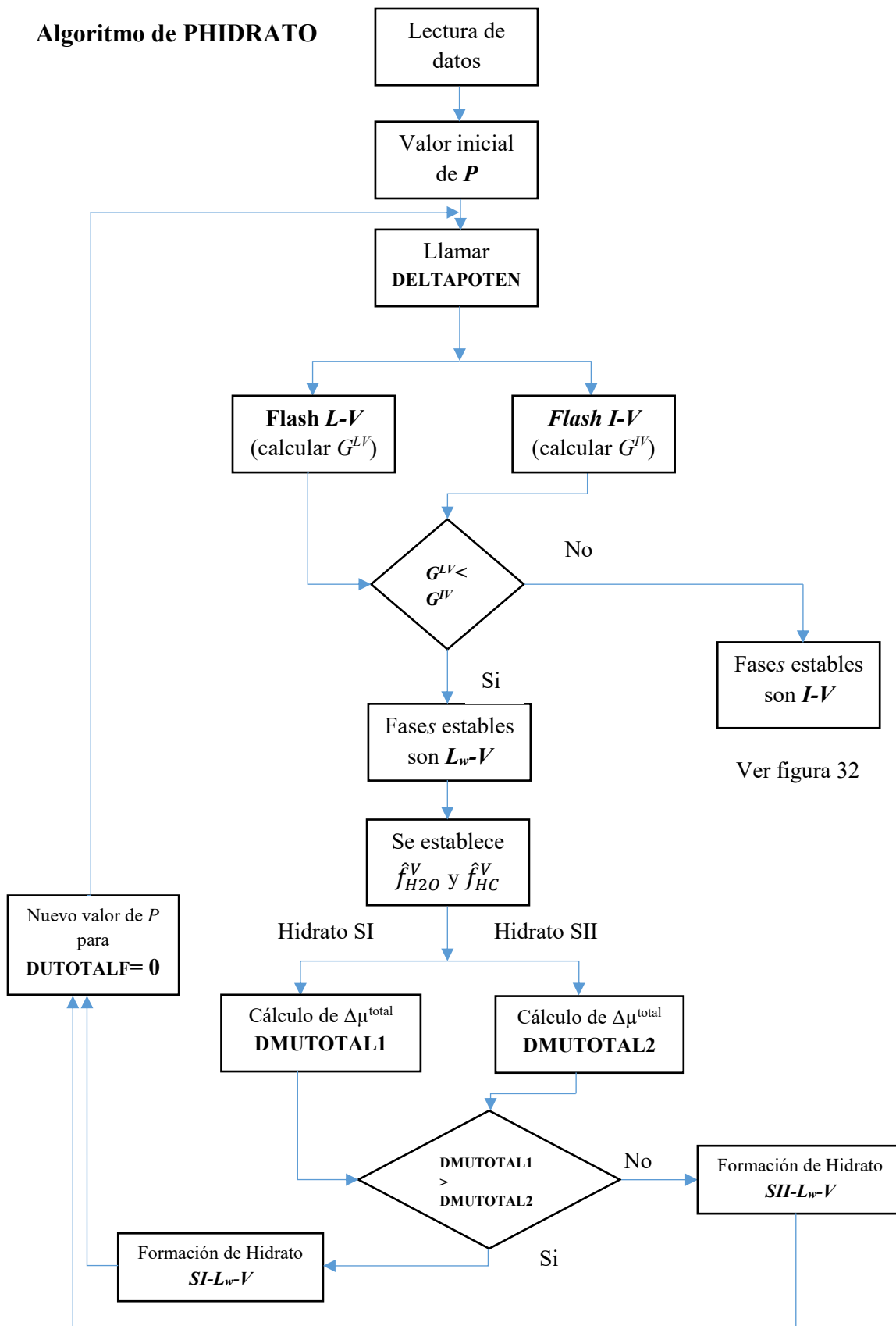
**Figura 30.** A-Esquema y lógica de la rutina THIDRATO

**Algoritmo de THIDRATO**



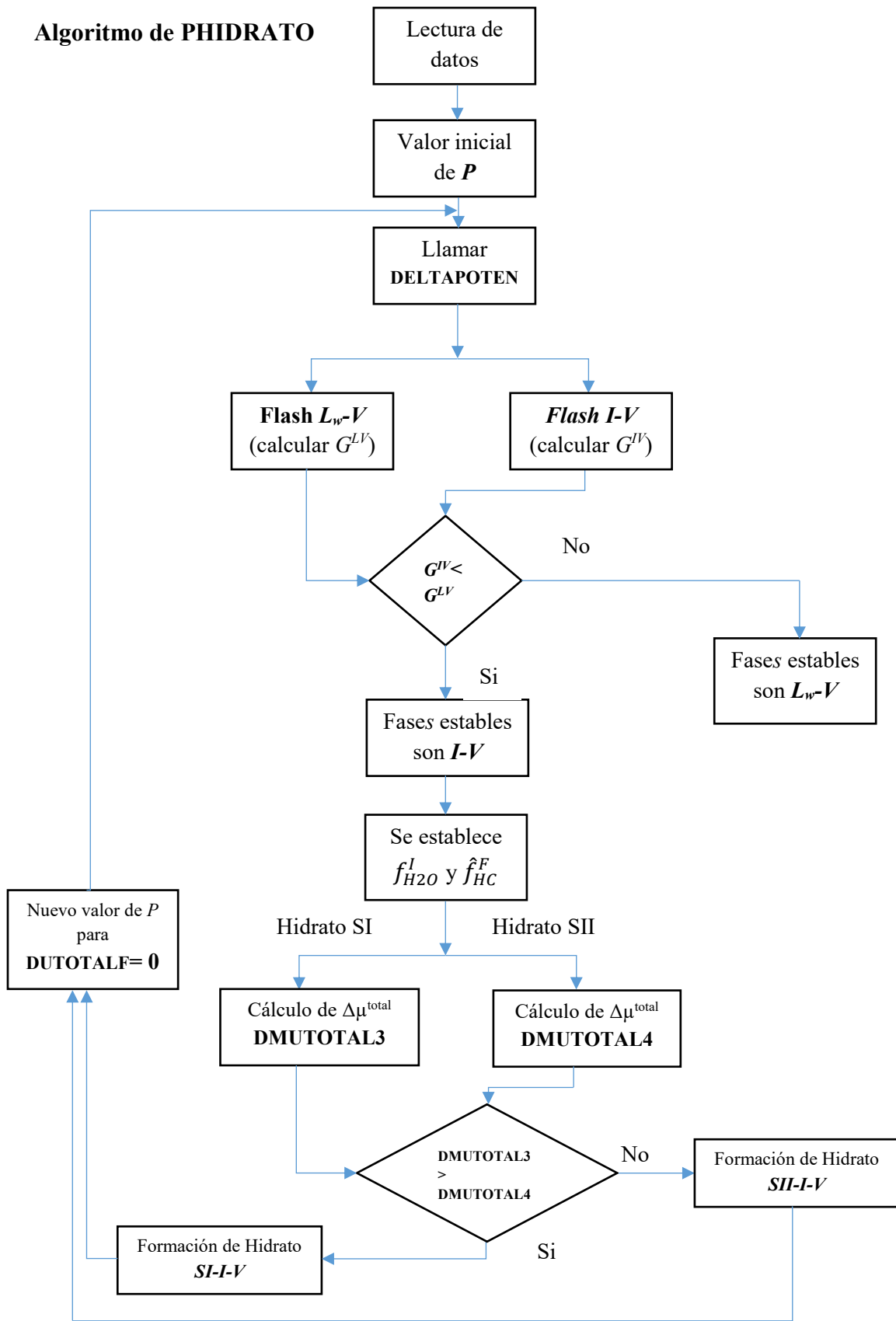
**Figura 31. B-Esquema y lógica de la rutina THIDRATO**

**Algoritmo de PHIDRATO**



**Figura 32.** A-Esquema y lógica de la rutina PHIDRATO

**Algoritmo de PHIDRATO**



**Figura 33.** B-Esquema y lógica de la rutina PHIDRATO



En la **Figura 34** se puede observar el esquema con el procedimiento numérico empleado en la rutina TEQLIV para calcular la temperatura incipiente del equilibrio *L-I-V*. Del mismo modo se explica el procedimiento realizado:

- 1) Lectura de datos: composición global de la mezcla inicial H<sub>2</sub>O-HC, propiedades críticas de los componentes involucrados.
- 2) Leer valor inicial de temperatura y presión de la mezcla inicial.
- 3) Llamar a la subrutina DELTAPOTEN.
- 4) Resolver *Flash L<sub>w</sub>-V e I-V*.
- 5) Calcular  $G^{LV}$  y  $G^{IV}$  con las ecuaciones ya conocidas:

$$G^{LV} = \sum z_i \mu_i^o - RT \sum z_i \ln f_i^o + RT \sum \left( \frac{L_w}{F} x_i \ln \hat{f}_i^L + \frac{V}{F} y_i \ln \hat{f}_i^V \right)$$

$$G^{IV} = \sum z_i \mu_i^o - RT \sum z_i \ln f_i^o + RT \left\{ \sum_{i=1} \left( \frac{V}{F} y_i^{IV} \ln \hat{f}_i^V \right) + + \frac{S}{F} \ln f_{H_2O}^I \right\}$$

- 6) Prueba de estabilidad:

✧ Si  $G^{LV} - G^{IV} = 0$  la temperatura calculada es correcta, si no, se itera una nueva temperatura con el método de Newton-Raphson.

donde esta diferencia de energías de Gibbs es nombrada como Diferenciagvsl.

### Algoritmo de TEQLIV

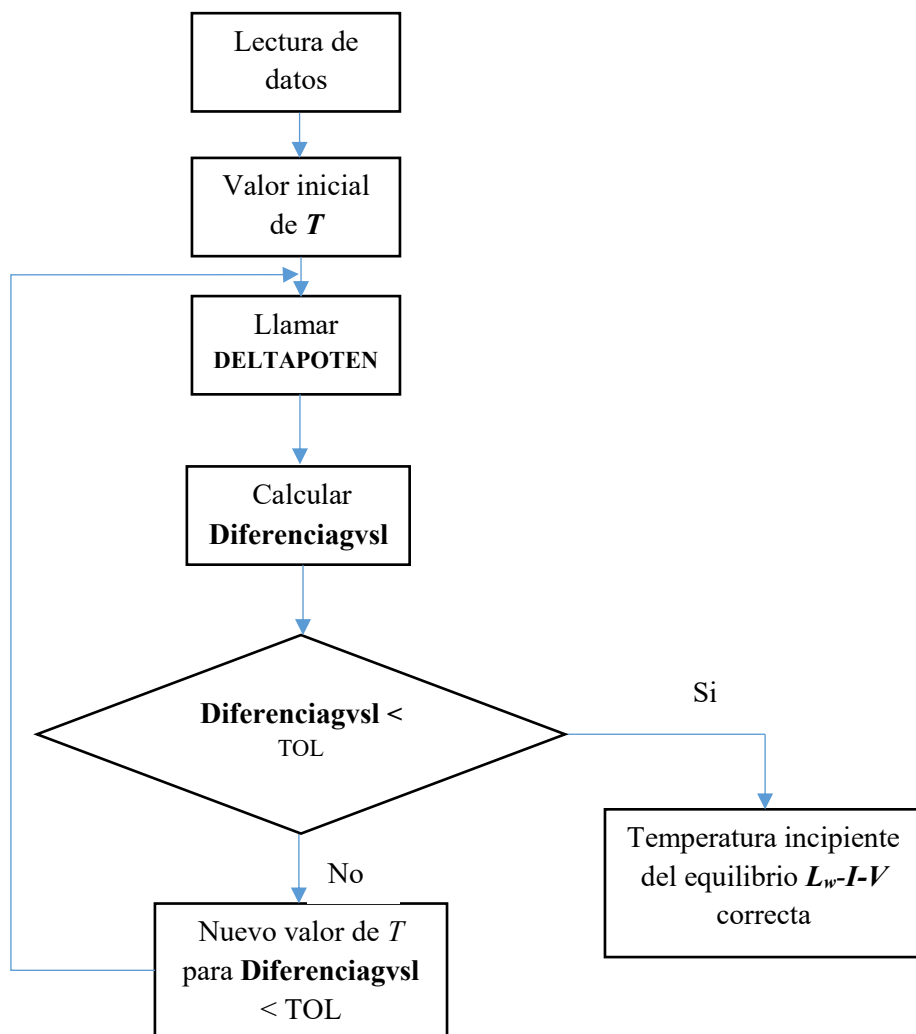


Figura 34. Esquema y lógica de la rutina TEQLIV

## Capítulo 5. Análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con el modelo termodinámico y computacional desarrollado. El presente trabajo está dividido en dos grandes universos. El primero, enfocado a cuando la cavidad del hidrato no se deforma al variar el componente gas atrapado (Ajuste A). En este caso se ajustaron los parámetros de Kihara para cada componente puro. Y el segundo caso es cuando la cavidad si se deforma dependiendo del gas atrapado (Ajuste B). En este caso se ajustó el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato para cada componente puro y se proponen ecuaciones empíricas para cada mezcla binaria.

En el apéndice A se muestran las tablas con los resultados de todos los cálculos de formación de hidratos efectuados en el presente trabajo.

Para cada componente puro o mezcla primero se mostrarán los resultados obtenidos para el Ajuste A seguido de los resultados para el Ajuste B. Los resultados se presentan en diagramas *P-T* de formación de hidratos para componentes puros, seguido de mezclas binarias.

### 5.1 Componentes puros-Fijando Presión

Es importante mencionar que el ajuste B se realizó de la siguiente manera: se asignó valores del PDVCH para SI o SII sea el caso, de forma que se obtuviera el valor de la desviación más pequeña, una vez teniendo el valor de este parámetro, se procedió a mantenerlo fijo y variar el PDVCH ya sea para SI o SII, esto con el fin de encontrar el volumen en el cual ocurra la transición de estructura SI a II o viceversa.

- **Hidrato de gas Metano**

En las **Figuras 35** y **36** se puede observar la gráfica donde está representada la curva de formación de hidrato para el metano con el ajuste A y B respectivamente, el cual forma estructura I como molécula pura. Además, en esta gráfica, están representadas tres curvas, siendo la primera la formada por los puntos experimentales (círculos), del mismo modo, la curva punteada roja, la cual representa las temperaturas calculadas con la rutina hidratos, pero sin ajustar parámetros, también está la línea continua roja, la cual representa las temperaturas calculadas con la rutina hidratos, pero realizando el ajuste A, es decir, ajustando los parámetros de Kihara.

Sobre esta curva continua se encuentran las curvas punteadas negras, que representan el rango donde se da el equilibrio correspondiente en el sistema, así como el cambio de

estructura del hidrato. Por último, tenemos la curva negra continua la cual representa el equilibrio  $L_w-V-I$ .

Cabe mencionar que para este caso se obtuvieron resultados muy buenos, sobre todo porque la rutina pudo calcular bien las transiciones de los equilibrios formados por el hidrato SI.

Cuando se calcularon estas temperaturas sin ajustar parámetros, se obtuvieron valores muy parecidos a los experimentales, así como la transición del equilibrio formado fue correcta, así mismo, al calcular los equilibrios formados de 273.15 K para arriba fueron calculados correctamente, sin embargo, de 273.15 K hacia abajo los resultados fueron incorrectos.

A su vez, al calcular nuevamente, pero ajustando los parámetros de Kihara, los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que los equilibrios y la estructura del hidrato formados son iguales a los reportados. En la figura 36 se observa el mismo diagrama, pero con el ajuste B, donde se aprecia resultados muy similares a comparación con el ajuste A, tanto en los equilibrios como en las estructuras del hidrato. Estos valores que forman estas curvas de las figuras 35-36, así como las desviaciones calculadas se encuentran en la tabla 16 del apéndice A. Cabe mencionar que para el ajuste B, al ajustar el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato (PDVCH) para SI ( $\Delta V_{CH_4}^{SI}$ ) para el metano, se obtuvo que a valores del PDVCH para SII ( $\Delta V_{CH_4}^{SII}$ )  $>0$ , la estructura II no se formará, esto debido al criterio en el mínimo en la energía de Gibbs.

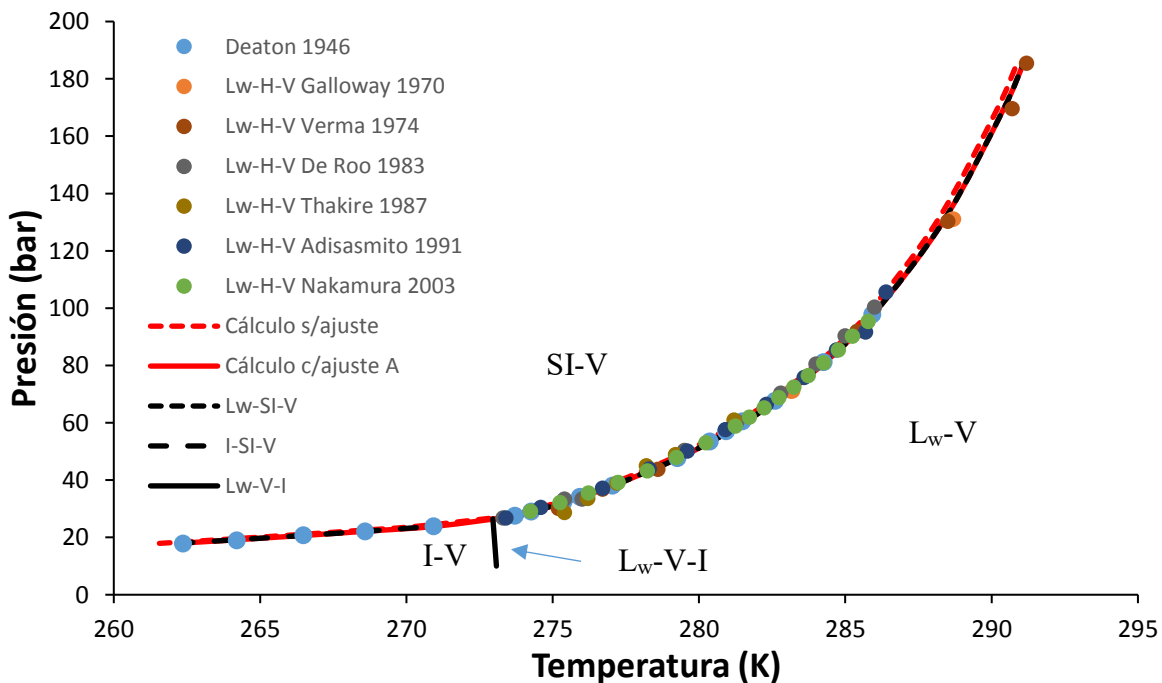
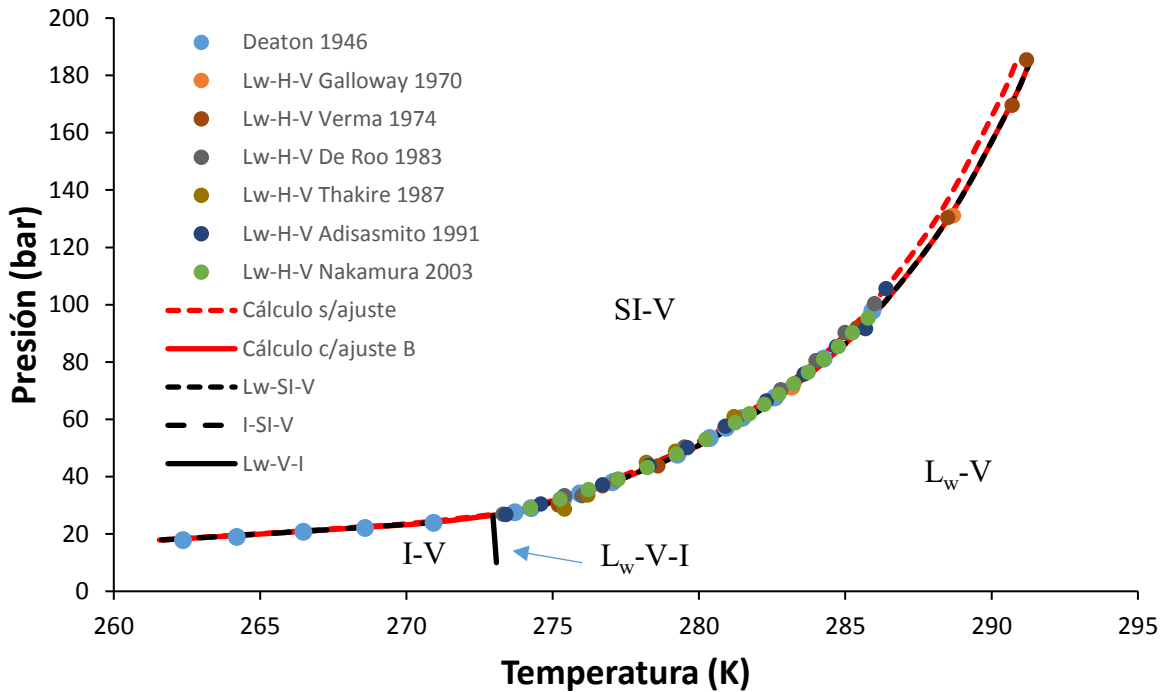


Figura 35. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $CH_4$ . Ajuste A.



**Figura 36.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $\text{CH}_4$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas Etileno**

En las **Figuras 37** y **38** se pueden observar las gráficas donde está representada la curva de formación de hidrato de gas etileno, donde en la figura 37 se encuentra el ajuste A, y en la figura 38 el ajuste B. Este componente al estar como puro siempre formará estructura I, los datos experimentales representados son del equilibrio  $L_w$ - $SI$ - $V$ , por lo que al calcular las temperaturas sin ningún ajuste se observan resultados aceptables con una desviación de 0.00181, en los cuales el equilibrio y estructura formada son correctos, pero los valores como tal están un poco alejados de los experimentales. Al hacer el ajuste A y el B, además de calcular el equilibrio correspondiente y la estructura formada, se mejoraron los valores de las temperaturas resultando casi idénticos a lo experimental con desviaciones de 0.00026 para A y 0.00025 para B.

Estos valores, así como las desviaciones calculadas se encuentran en la **Tabla 17** del apéndice A. Cabe mencionar que para el ajuste B, al ajustar el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato (PDVCH) para SI ( $\Delta V_{C_2H_4}^{SI}$ ) para el etileno, se obtuvo que independiente del valor del PDVCH para SII ( $\Delta V_{C_2H_4}^{SII}$ ), el etileno siempre formará estructura I, esto debido al criterio en el mínimo en la energía de Gibbs.

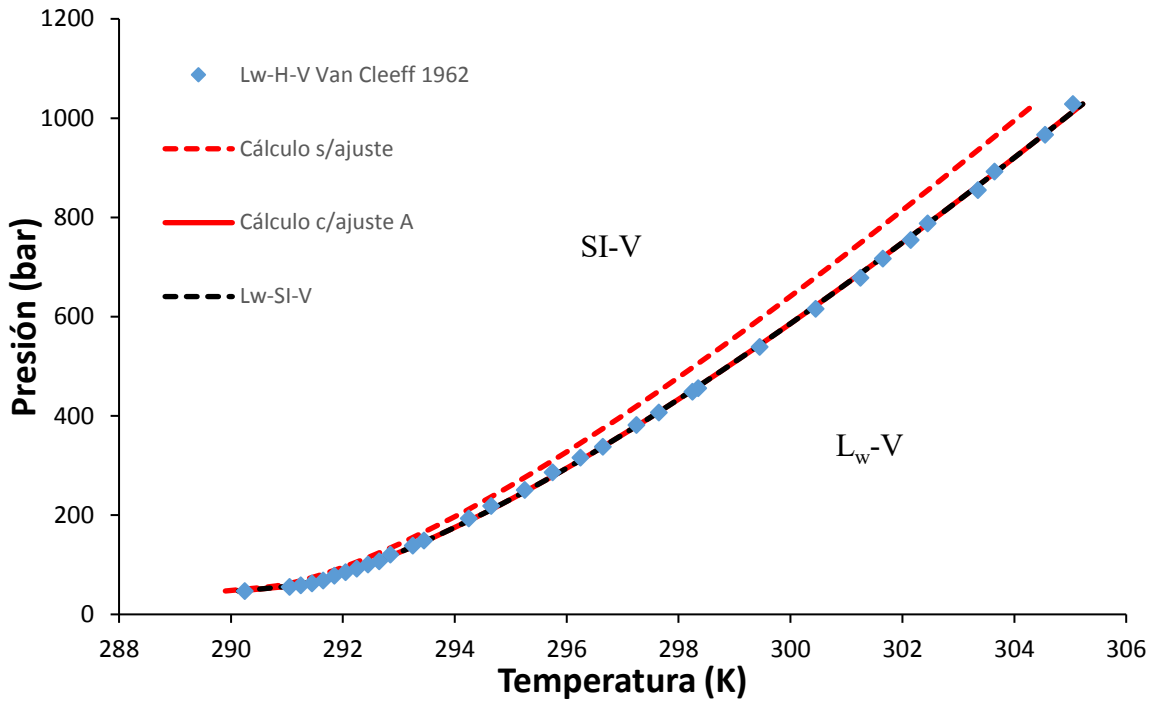


Figura 37. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_2H_4$ . Ajuste A.

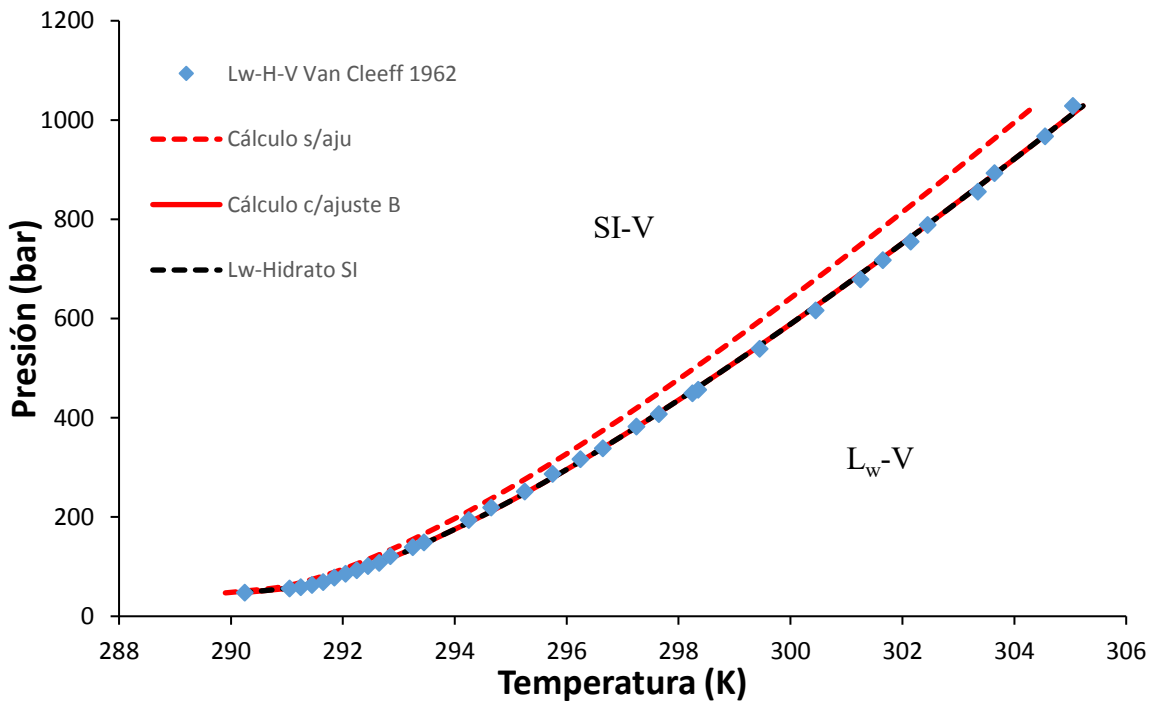
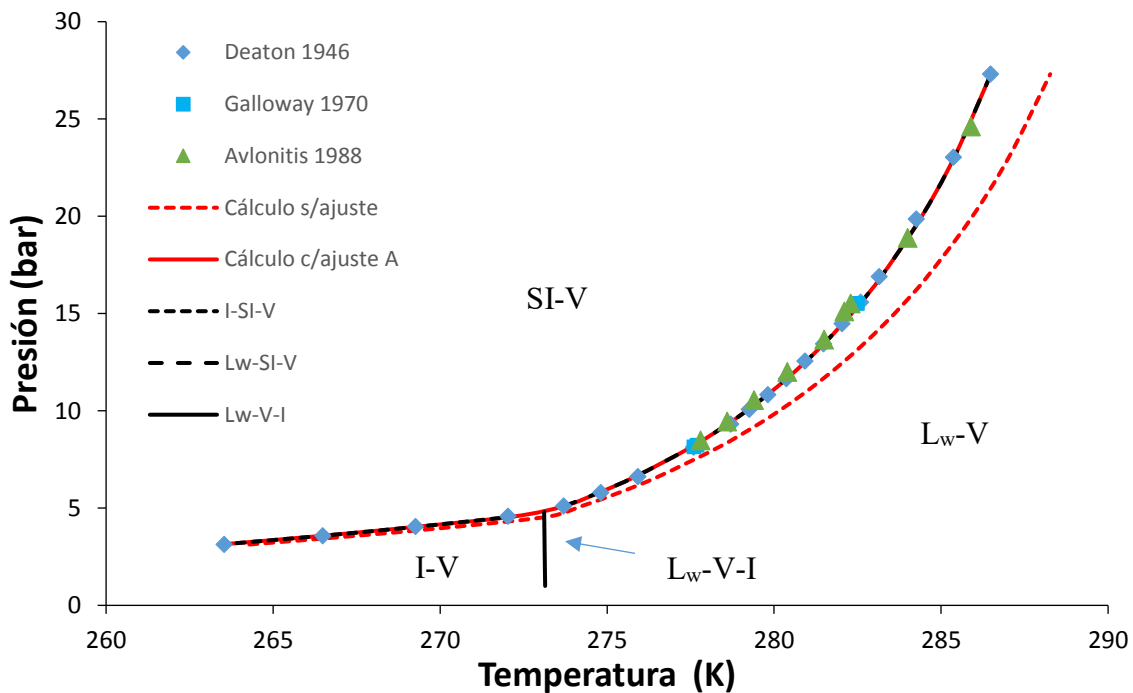


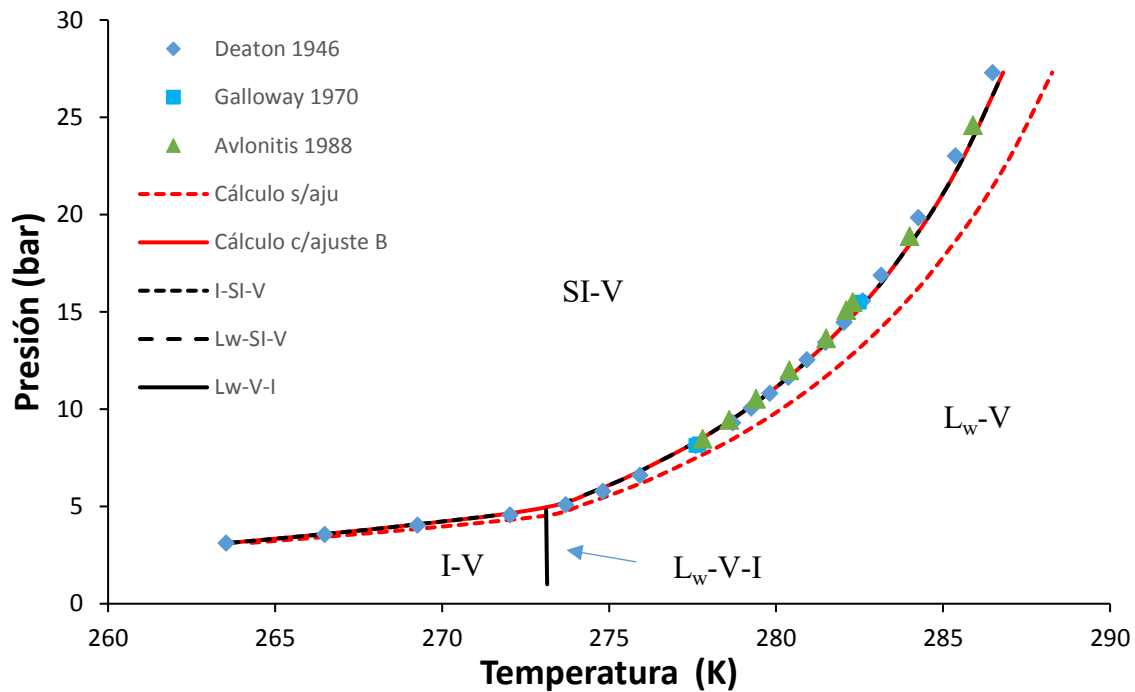
Figura 38. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_2H_4$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas Etano**

En las **Figuras 39 y 40**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas etano para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, con ambos ajustes se observan resultados muy similares respecto a los experimentales. La rutina predice bien las transiciones de los sistemas en equilibrio y la estructura de hidrato, así como las temperaturas a cada presión dada. Para esto, se puede observar en la **Tabla 18** (Apéndice A), que para el caso sin ajuste se tiene una desviación de 0.00412, donde la transición del equilibrio  $L_w-H-V$  a  $I-H-V$  no se predice en la temperatura correcta (273.15 K aproximadamente). Sin embargo, para el ajuste A y B, se obtuvieron valores casi idénticos, teniendo una desviación de 0.00025 y 0.00067 respectivamente. En ambos casos se obtuvo correctamente la temperatura a la cual se predice la transición del equilibrio. Del mismo modo, para el ajuste B, al ajustar el PDVCH para SI ( $\Delta V_{C_2H_6}^{SI}$ ) para el etano, se obtuvo que para valores del PDVCH para SII ( $\Delta V_{C_2H_6}^{SII}$ )  $> -1.32$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ , no se formará estructura II, esto debido al criterio en el mínimo en la energía de Gibbs.



**Figura 39.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_2H_6$ . Ajuste A.



**Figura 40.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_2H_6$ . Ajuste B.

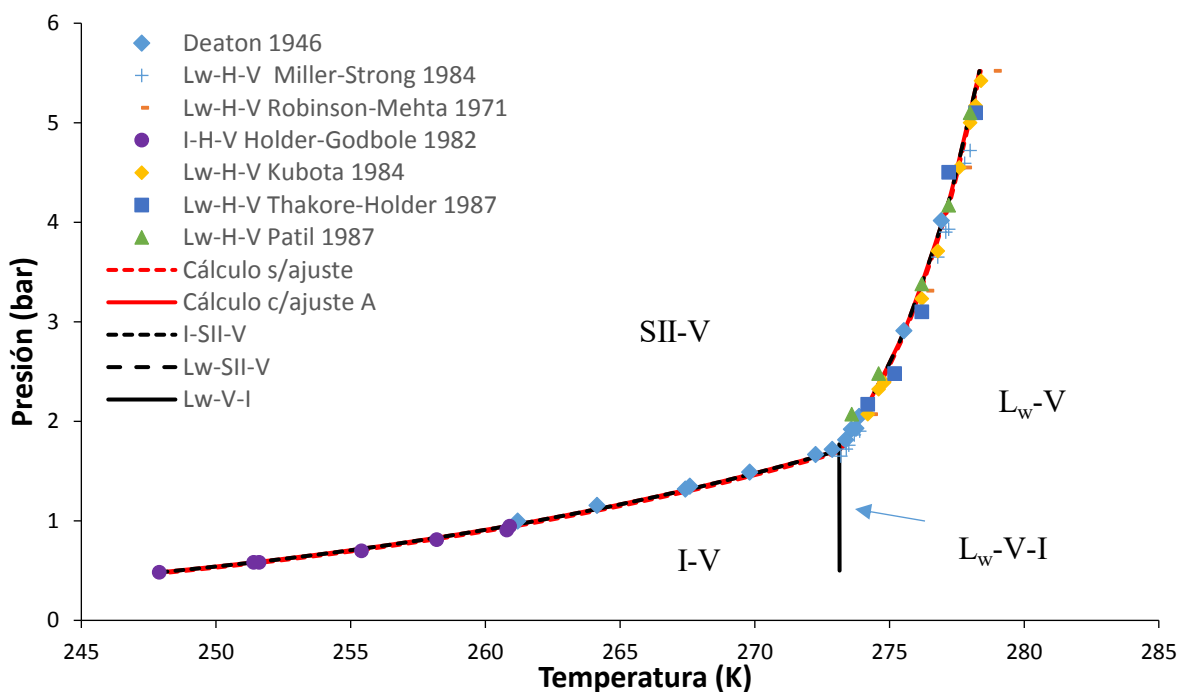
- **Hidrato de gas Propano**

En las **Figuras 41 y 42**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas propano para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar algo interesante, lo cual es, que la rutina pudo calcular de manera satisfactoria y aceptable las temperaturas de formación incipiente, tanto para el cálculo sin ajuste como para el ajuste A y B, obteniendo desviaciones de 0.00173, 0.00148 y 0.00142 respectivamente. A primera vista dice que no hay una influencia considerable empleando los dos ajustes, sin embargo, al analizar la temperatura donde se presenta la transición del equilibrio formado por el hidrato ( $I$ - $SII$ - $V$  a  $L_w$ - $SII$ - $V$ ), se observa que los datos experimentales indican que esta transición se da en el estado donde a 1.81 bar se tiene una temperatura de 273.37 K; por otro lado, al hacer los cálculos sin ajuste se obtiene esta transición a la presión de 1.72 bar y 273.21 K, mientras que para el ajuste A esta transición se da a la presión de 1.72 bar y 273.15 K, y por último para el ajuste B se obtiene la transición a 1.81 bar y 273.374 K.

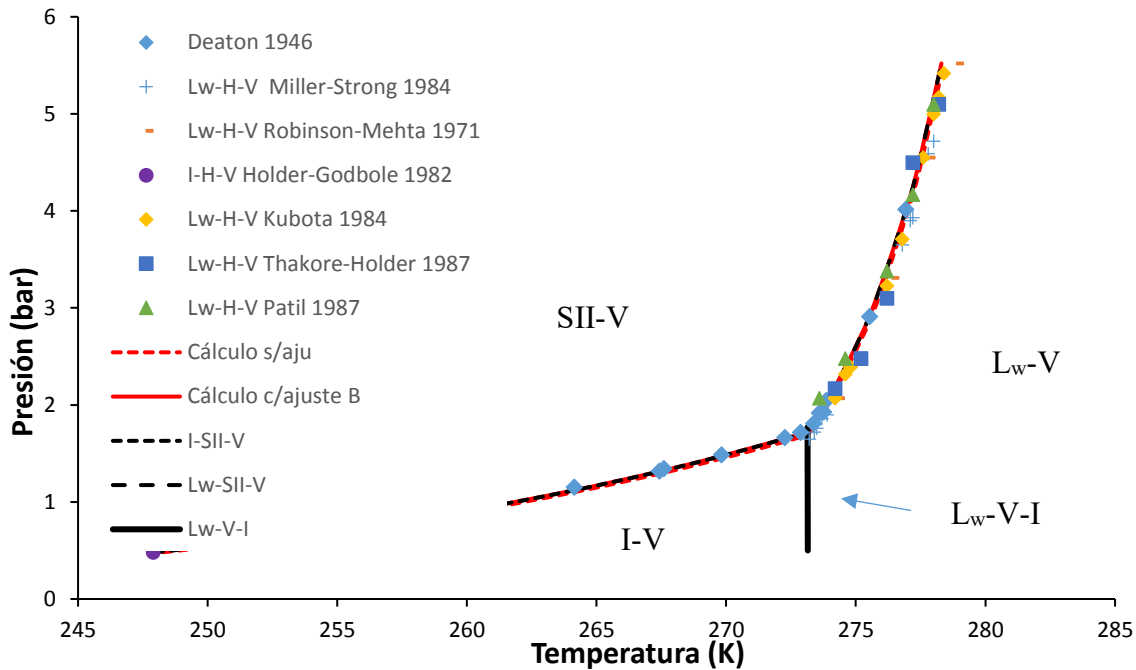


Lo que lleva a decir, que los cálculos hechos sin ajuste y con ajuste A son aceptables, sin embargo, no predicen exactamente el punto de la transición, a comparación del ajuste B que, además de calcular de igual manera los valores de temperatura a cada presión, también predice exactamente el punto donde se da la transición del equilibrio (ver **Tabla 19- Apéndice A**).

Cabe mencionar que para el ajuste B, al ajustar el PDVCH para SII ( $\Delta V_{C_3H_8}^{SII}$ ) para el propano, se obtuvo que independiente del valor del PDVCH para SI ( $\Delta V_{C_3H_8}^{SI}$ ), el propano como componente puro siempre formará estructura II, esto debido al criterio en el mínimo en la energía de Gibbs.



**Figura 41.** Diagrama  $P-T$  para la formación de hidrato de gas  $C_3H_8$ . Ajuste A.



**Figura 42.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_3H_8$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas Isobutano**

En las **Figuras 43 y 44**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas isobutano para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que la rutina pudo calcular de manera aceptable las temperaturas de formación incipiente, tanto para el cálculo sin ajuste como para el ajuste A y B, obteniendo desviaciones de 0.0110, 0.0033 y 0.0013 respectivamente, lo cual dice que si hay una influencia considerable empleando los dos ajustes, sin embargo, al analizar la temperatura donde se presenta la transición del equilibrio formado por el hidrato ( $I$ - $SII$ - $V$  a  $L_w$ - $SII$ - $V$ ), se observa que para los datos experimentales, esta transición se da en el estado donde a 1.09 bar se tiene una temperatura de 273.15 K, por lo que al hacer los cálculos sin ajuste, se obtiene esta transición a la presión de 0.85 bar y 273.28 K, mientras que para el ajuste A esta transición se da a la presión de 1.03 bar y 273.19 K, y por ultimo para el ajuste B se obtiene la transición a 1.09 bar y 273.156 K (ver **Tabla 20**- Apéndice A). Lo que lleva a decir, que los cálculos hechos sin ajuste y con el ajuste A y B son aceptables, ya que, si predicen la temperatura correcta donde se da esta transición, sin embargo, no predicen exactamente la presión. Por lo que el ajuste B al ser el que menor desviación obtuvo y al ser el que más se acercó a este estado de transición, se puede decir que para el caso de hidrato de gas de isobutano, al distorsionar el volumen del hidrato, este si tiene una influencia significativa.

Por otro lado, al ajustar el PDVCH para SII ( $\Delta V_{iCH_4}^{SII}$ ) para el isobutano, se obtuvo que este formará estructura SII independientemente del PDVCH para SI ( $\Delta V_{iCH_4}^{SI}$ ).

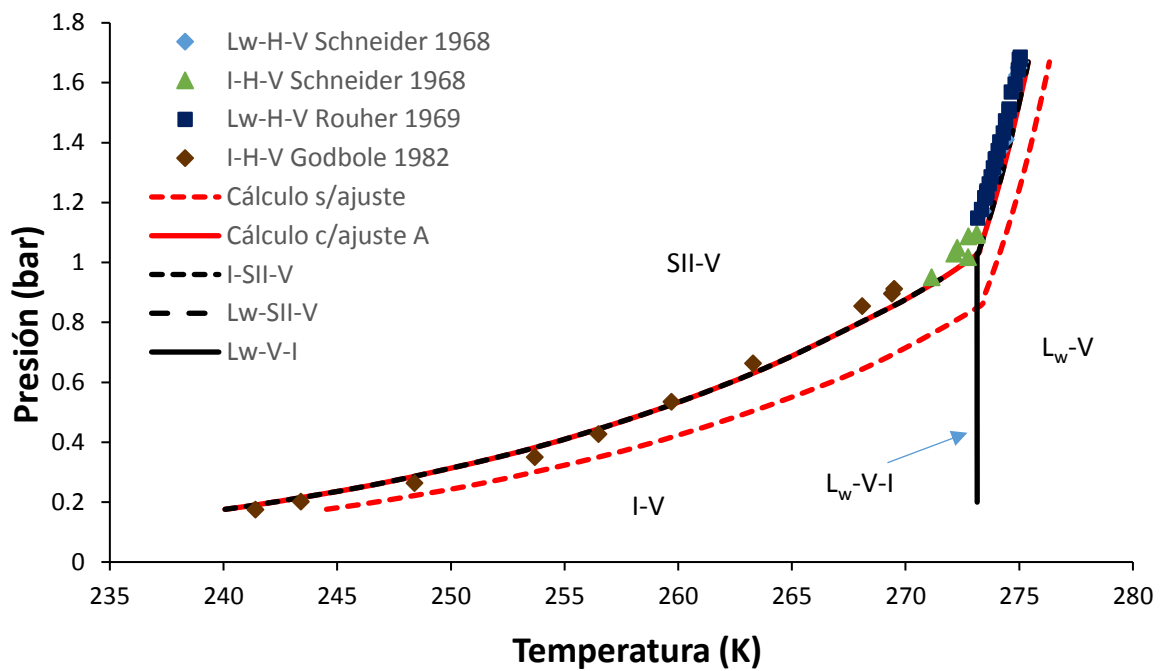


Figura 43. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Ajuste A.

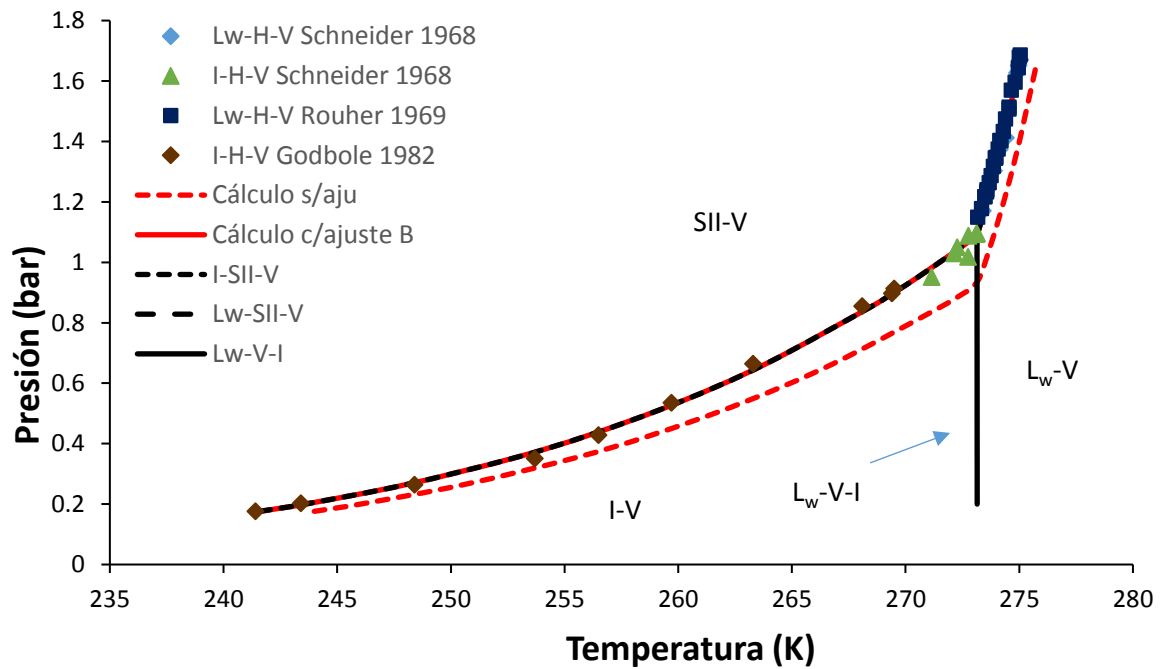
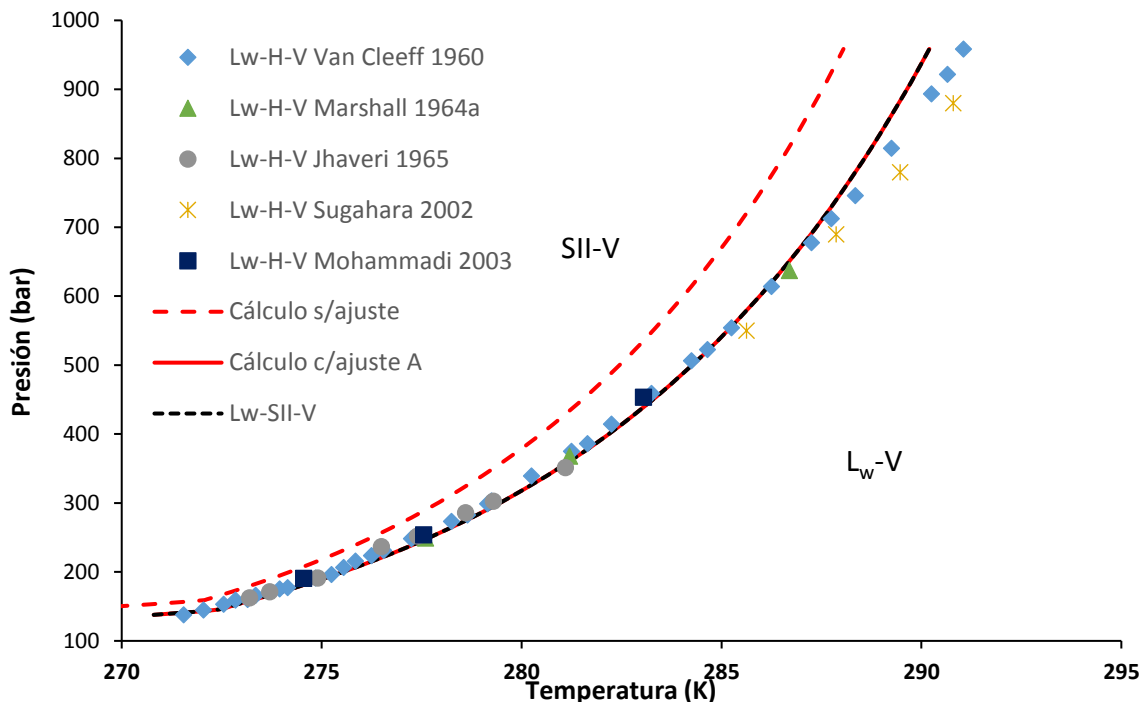


Figura 44. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Ajuste B.

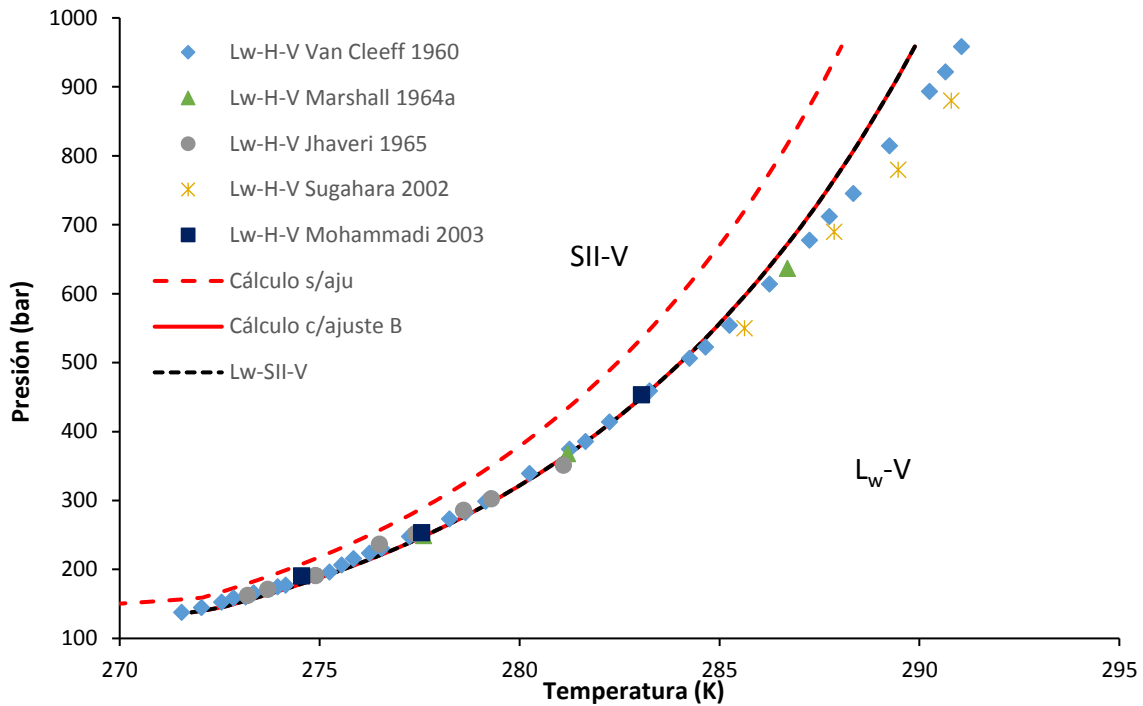
- **Hidrato de gas Nitrógeno**

En las **Figuras 45 y 46**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas nitrógeno para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que la rutina pudo calcular de manera aceptable las temperaturas de formación incipiente, tanto para el cálculo sin ajuste como para el ajuste A y B, obteniendo desviaciones de 0.00696, 0.00135 y 0.00169 respectivamente, lo cual dice que si hay una influencia considerable empleando los dos ajustes. Este componente forma el equilibrio  $L_w$ -SII-V a lo largo del rango de presiones y temperaturas experimentales presentadas, sin embargo, al analizar los resultados del cálculo sin ajuste se encontró que para las tres primeras presiones que son: 137.80, 144.89 y 155.00 bar se formó el hidrato SII, pero en el equilibrio  $I$ -H-V a 271.55, 272.05 y 272.55 K respectivamente. Por otro lado, para el ajuste A y B se obtuvo a la presión de 137.8 bar el sistema en equilibrio  $I$ -H-V a 270.8 y 271.79 K respectivamente (ver **Tabla 21**- Apéndice A).

Para el caso de ajuste B, al ajustar el PDVCH para SII ( $\Delta V_{N_2}^{SII}$ ) para el nitrógeno, se obtuvo que para que aparezca la estructura I, el PDVCH para SI ( $\Delta V_{N_2}^{SI}$ ) tiene que tener valores menores a  $-1.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Por lo que, el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste A.



**Figura 45.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $N_2$ . Ajuste A.



**Figura 46.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $N_2$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas  $H_2S$**

En las **Figuras 47** y **48**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas  $H_2S$  para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que la rutina pudo calcular correctamente las transiciones del equilibrio  $I$ - $H$ - $V$  a  $L_w$ - $H$ - $V$ , de la misma manera, se obtuvieron buenos comportamientos de las curvas de formación, esto es, las temperaturas de formación incipiente obtenidas se acercan en buena medida a las experimentales, sin embargo cuando se calcularon estas temperaturas sin ajuste, se nota como hay una considerable diferencia en la curva del equilibrio  $L_w$ - $H$ - $V$ , mientras que con los dos ajustes, esta diferencia pudo ser eliminada, esto puede verse en las desviaciones calculadas para los cálculos sin ajuste, con ajuste A y B, los cuales son: 0.00696, 0.00135 y 0.00169 respectivamente (ver **Tabla 22**- Apéndice A).

Para el caso de ajuste B, al ajustar el PDVCH para SI ( $\Delta V_{H_2S}^{SI}$ ) para el ácido sulfhídrico, se obtuvo que para que aparezca la estructura II, el PDVCH para SI ( $\Delta V_{H_2S}^{SI}$ ) tiene que tener valores mayores a  $1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . De manera, que el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste A.

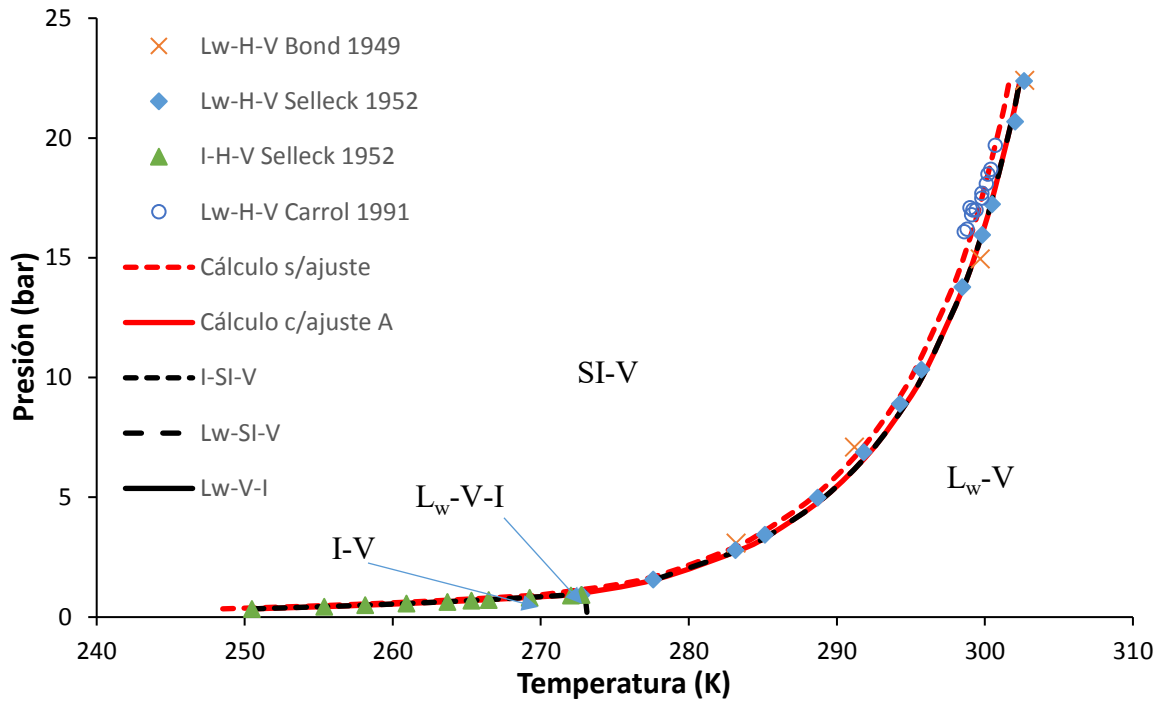


Figura 47. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas H<sub>2</sub>S. Ajuste A.

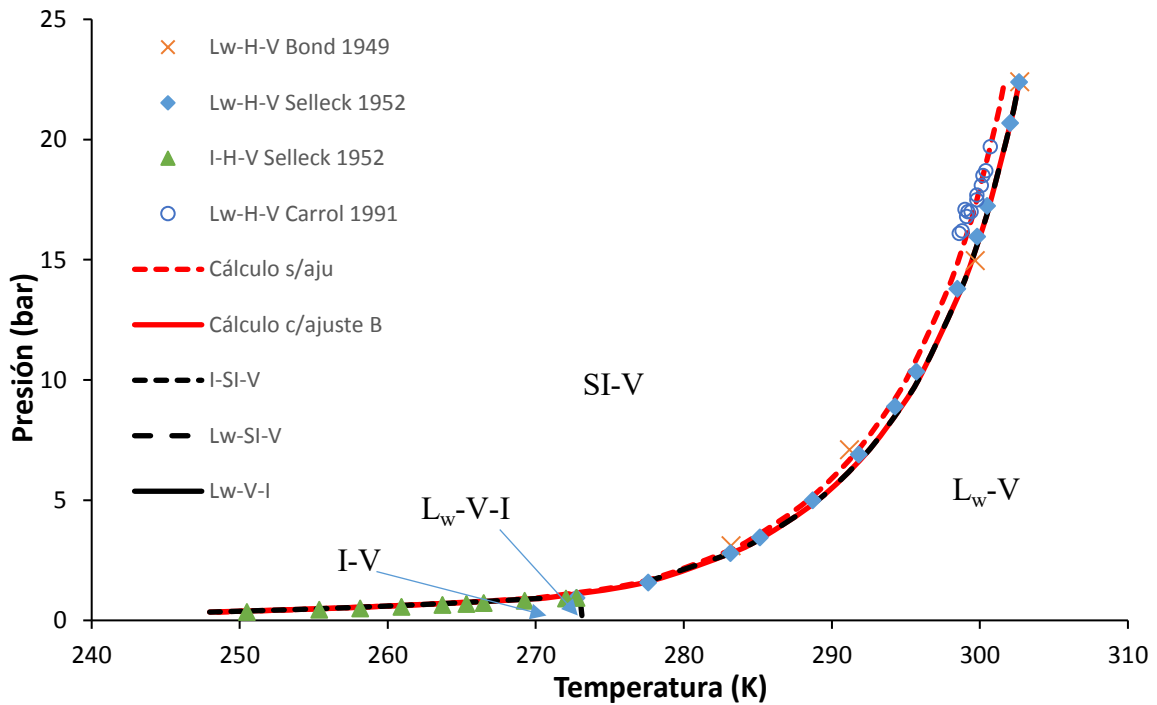
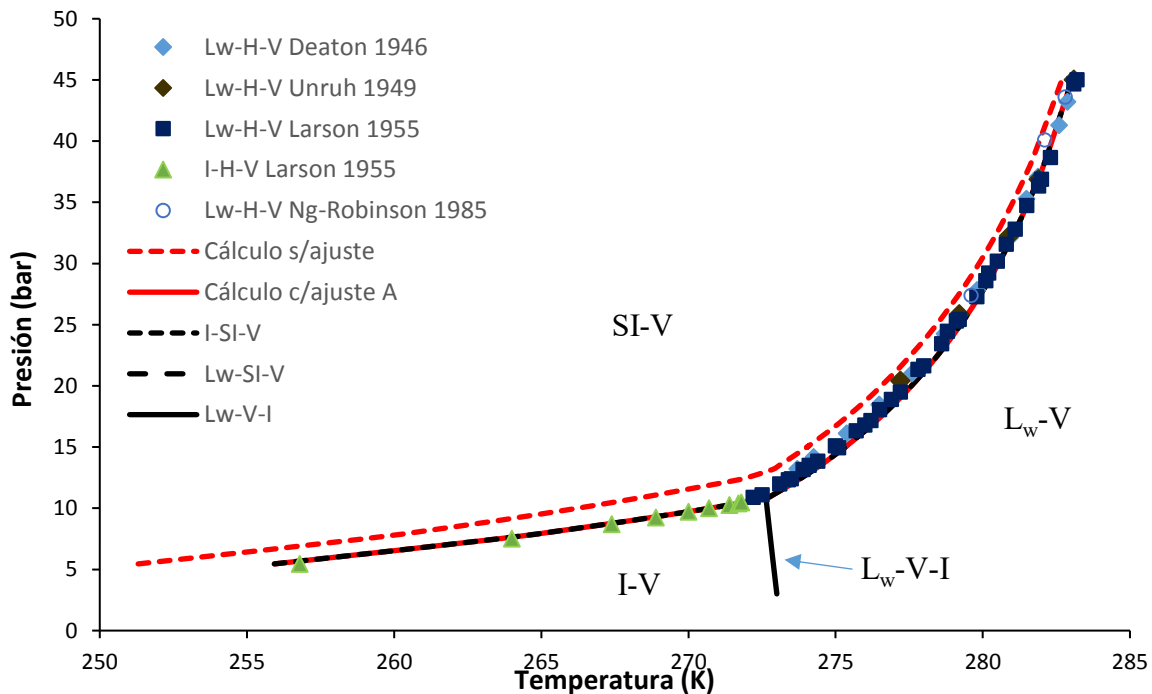


Figura 48. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas H<sub>2</sub>S. Ajuste B.

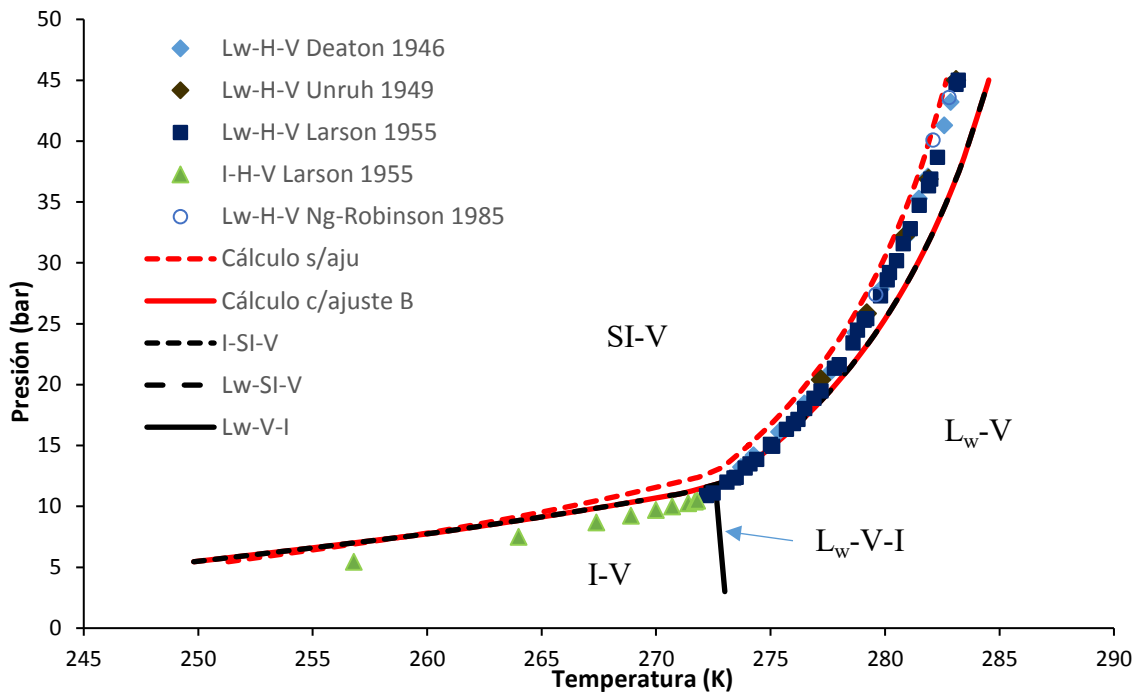
- **Hidrato de gas CO<sub>2</sub>**

En las **Figuras 49** y **50**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas CO<sub>2</sub> para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que, al calcular las temperaturas incipientes sin ajuste, se obtuvo una desviación de 0.009, a su vez, la transición del equilibrio *I-H-V* a *L<sub>w</sub>-H-V* la calculó en otra presión (13.17 bar a 272.89 K), mientras que para los datos experimentales esta transición ocurre a 10.89 bar y 272.2 K. Del mismo modo, con el ajuste A se obtuvo la mejor desviación (0.001) y por ende mejor comportamiento en la curva de formación de hidrato (ver figura 49). Con este ajuste la transición mencionada se da en el punto de presión correcta (10.89 bar, pero a 272.72 K) la cual es un valor muy bueno. Para el caso del ajuste B, se obtuvo una desviación de 0.007, y al ver la figura 50, se observa un mal comportamiento de la curva de formación, así como, la transición del equilibrio se da a la presión de 12.00 bar y 272.95 K lo cual es incorrecto.

Al ajustar el PDVCH para SI ( $\Delta V_{CO_2}^{SI}$ ) para el dióxido de carbono, se obtuvo que para que aparezca la estructura II, el PDVCH para SII ( $\Delta V_{CO_2}^{SII}$ ) tiene que tener valores menores a -1.3 cm<sup>3</sup>/mol. Por lo que, el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste A (ver **Tabla 23**- Apéndice A).



**Figura 49.** Diagrama *P-T* para la formación de hidrato de gas CO<sub>2</sub>. Ajuste A.



**Figura 50.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $\text{CO}_2$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas Xenón**

En las **Figuras 51** y **52**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas Xenón para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que, al calcular las temperaturas incipientes sin ajuste, se obtuvo una desviación de 0.0178, a su vez, el equilibrio  $I$ - $H$ - $V$  predicho es con estructura SII, lo cual es incorrecto comparándolo con los datos experimentales, los cuales predicen estructura I. Del mismo modo, con el ajuste A se obtuvo la mejor desviación (0.0022) ya que, predice correctamente el equilibrio  $I$ - $H$ - $V$  formado con estructura I y por ende mejor comportamiento en la curva de formación de hidrato (ver figura 51). Para el caso de ajuste B (ver figura 52), se obtuvo una desviación de 0.0101, por lo cual el comportamiento de la curva no es buena comparada con el ajuste A.

Además, en el último punto de presión (1.21 bar), predice un equilibrio  $L_w$ - $H$ - $V$  a 273.27 K lo cual es incorrecto.

Al ajustar el PDVCH para SI ( $\Delta V_{Xe}^{SI}$ ) para el xenón, se obtuvo que para que aparezca la estructura II, el PDVCH para SII ( $\Delta V_{Xe}^{SII}$ ) tiene que tener valores menores a  $-0.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Por lo tanto, el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste A (ver **Tabla 24**- Apéndice A).



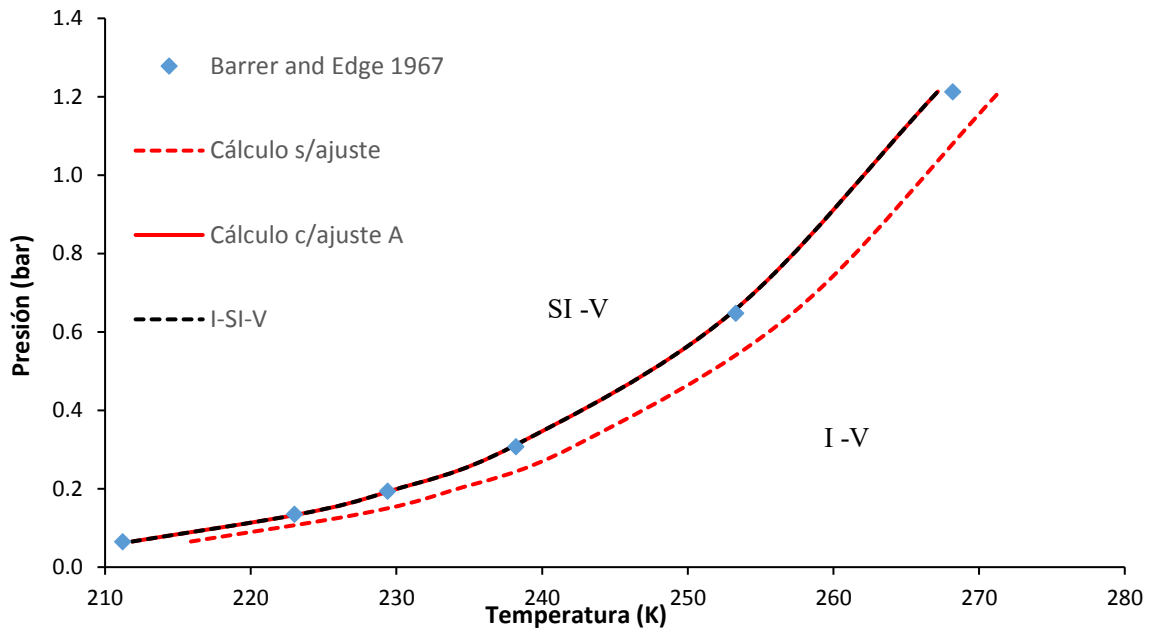


Figura 51. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas Xe. Ajuste A.

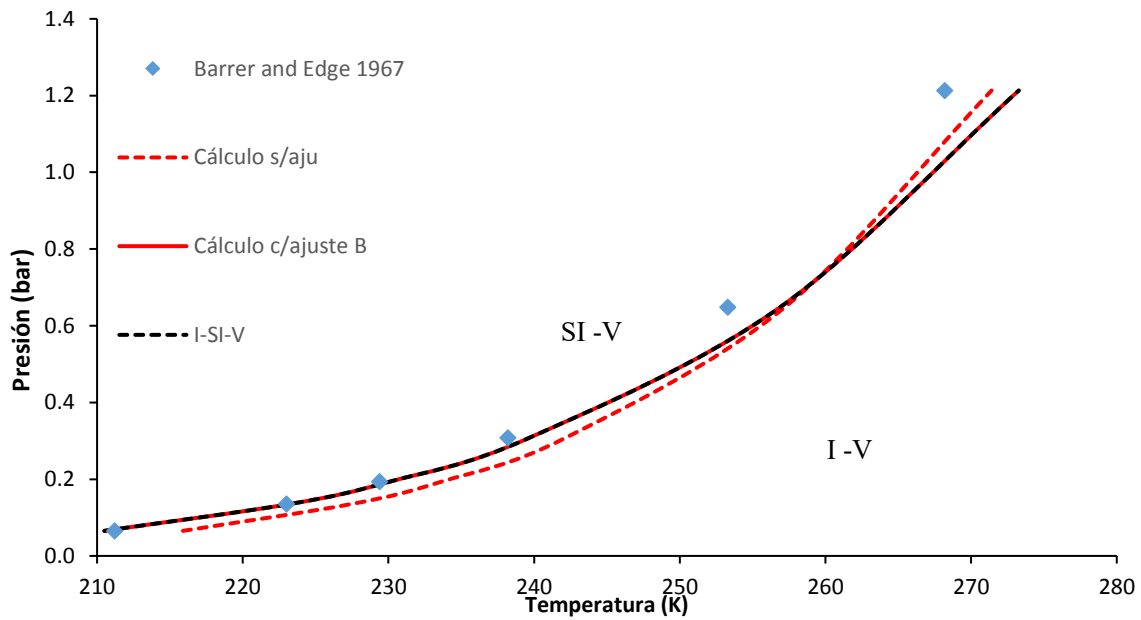
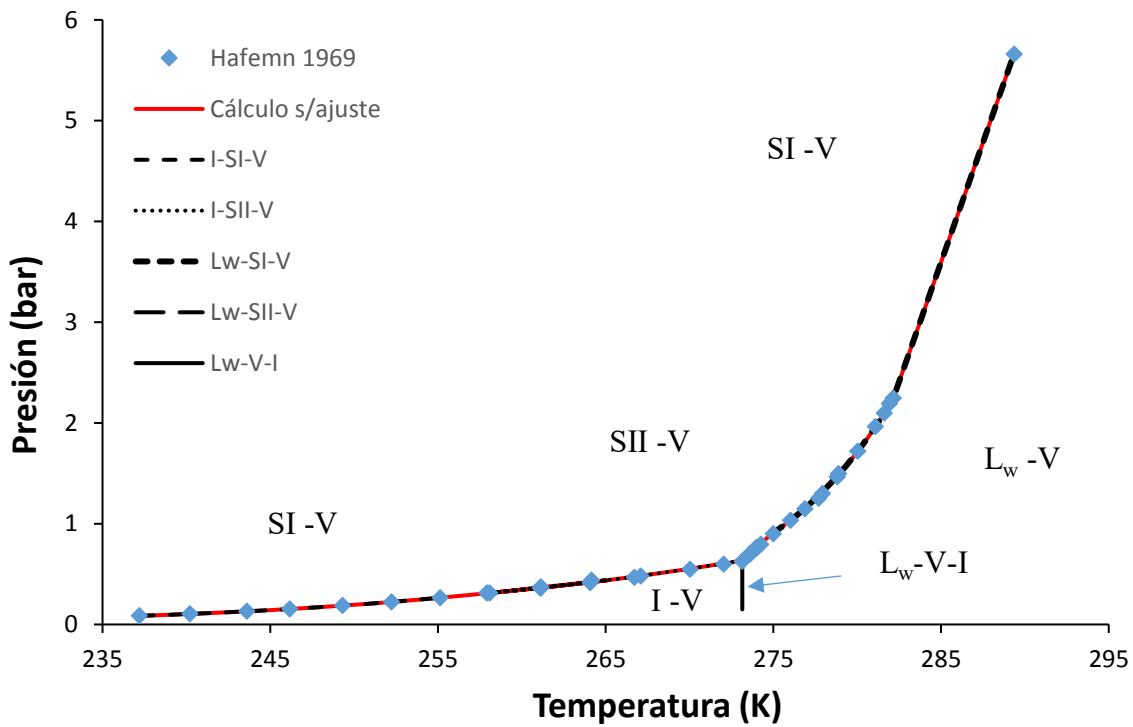


Figura 52. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas Xe. Ajuste B.

- **Hidrato de gas Ciclopropano**

En la **Figura 53**, se muestra la curva de formación de hidrato del ciclopropano, este es un caso especial, debido a que, al calcular las temperaturas incipientes sin ajustes, se obtuvo una desviación de 0.0009, la cual no pudo ser mejorada con los dos ajustes (Ay B). Por otro lado, presenta cuatro sistemas en equilibrio, los cuales son: *I-SI-V*, *I-SII-V*, *L<sub>w</sub>-SI-V* y *L<sub>w</sub>-SII-V*.

Los valores calculados de las temperaturas para las distintas presiones se acercan con mucha exactitud a los valores experimentales, sin embargo, se tiene un pequeño detalle, el cual es que las presiones y temperaturas a las cuales se dan las transiciones entre estos sistemas en equilibrio no son del todo congruentes a lo que dicen los valores experimentales (ver **Tabla 25**- Apéndice A).

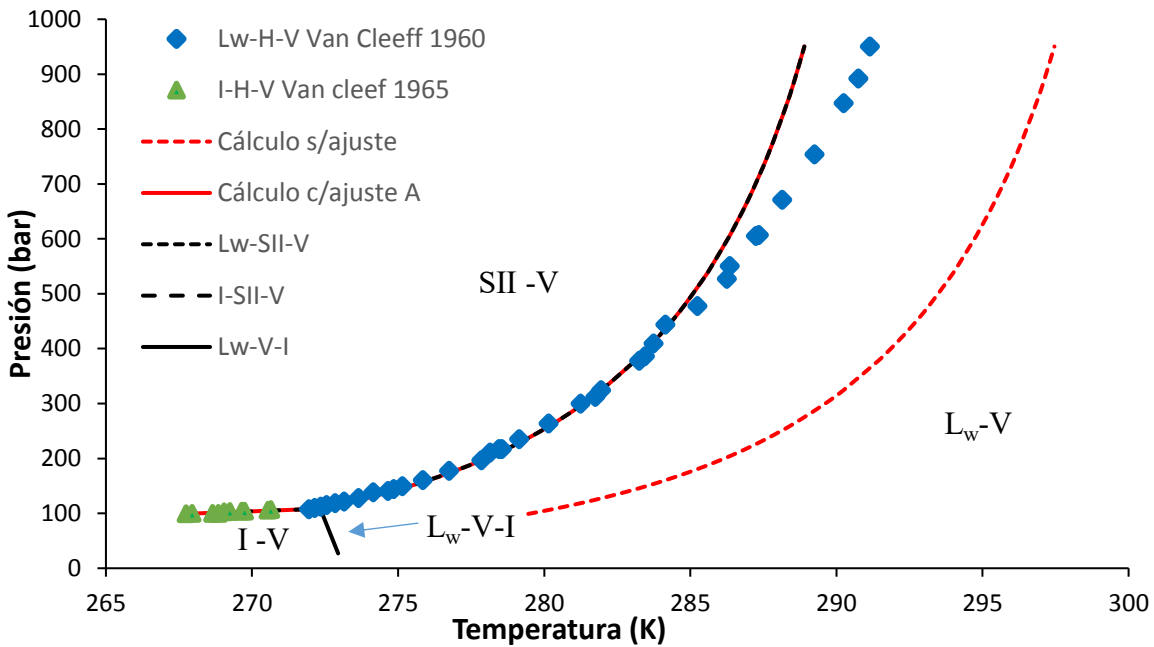


**Figura 53.** Diagrama *P-T* para la formación de hidrato de gas C-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Sin Ajuste.

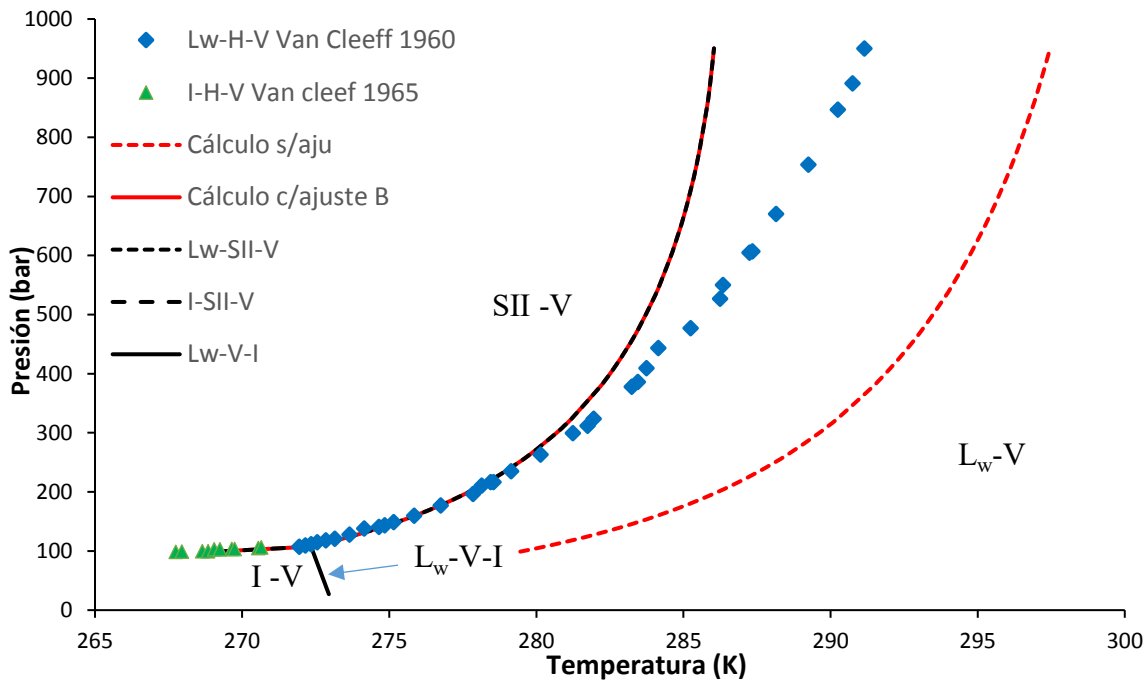
- **Hidrato de gas Oxígeno**

En la **Figura 54** y **55**, se muestran las curvas de formación del hidrato de gas Oxígeno para el ajuste A y el ajuste B respectivamente. En este caso, se puede observar que, al calcular las temperaturas incipientes sin ajuste, se obtuvo una desviación de 0.03138, a su vez, el equilibrio  $L_w-H-V$  predicho es con estructura SII, lo cual es incorrecto comparándolo con los datos experimentales, los cuales predicen estructura II en todo el rango, pero en equilibrio con  $I-H-V$  y  $L_w-H-V$ . Del mismo modo, con el ajuste A se obtuvo la mejor desviación (0.00253) ya que, predice correctamente los equilibrios  $I-H-V$  y  $L_w-H-V$  formados con estructura II y, por ende, mejor comportamiento en la curva de formación de hidrato (ver figura 54) aunque la transición fue predicha a 109.94 bar y 272.47 K en vez de predecirla a 107.6 bar y 271.95 K como lo datos experimentales. Para el caso de ajuste B (ver figura 55), se obtuvo una desviación de 0.0062, la transición de los sistemas en equilibrio es calculada a la misma presión (107.6 bar) y a la temperatura de 272.34 K. Para ambos ajustes se puede observar que los últimos puntos sobre la curva  $L_w-H-V$  son diferentes a los experimentales, lo cual puede ser causado porque el PDVCH no se está tomando como dependiente de otras variables.

Al ajustar el PDVCH para SII ( $\Delta V_{O_2}^{SII}$ ) para el oxígeno, se obtuvo que para que aparezca la estructura I, el PDVCH para SI  $\Delta V_{O_2}^{SI}$  tiene que tener valores menores a 0 cm<sup>3</sup>/mol. Por lo tanto, el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste A (ver **Tabla 26**- Apéndice A).



**Figura 54.** Diagrama  $P-T$  para la formación de hidrato de gas  $O_2$ . Ajuste A.

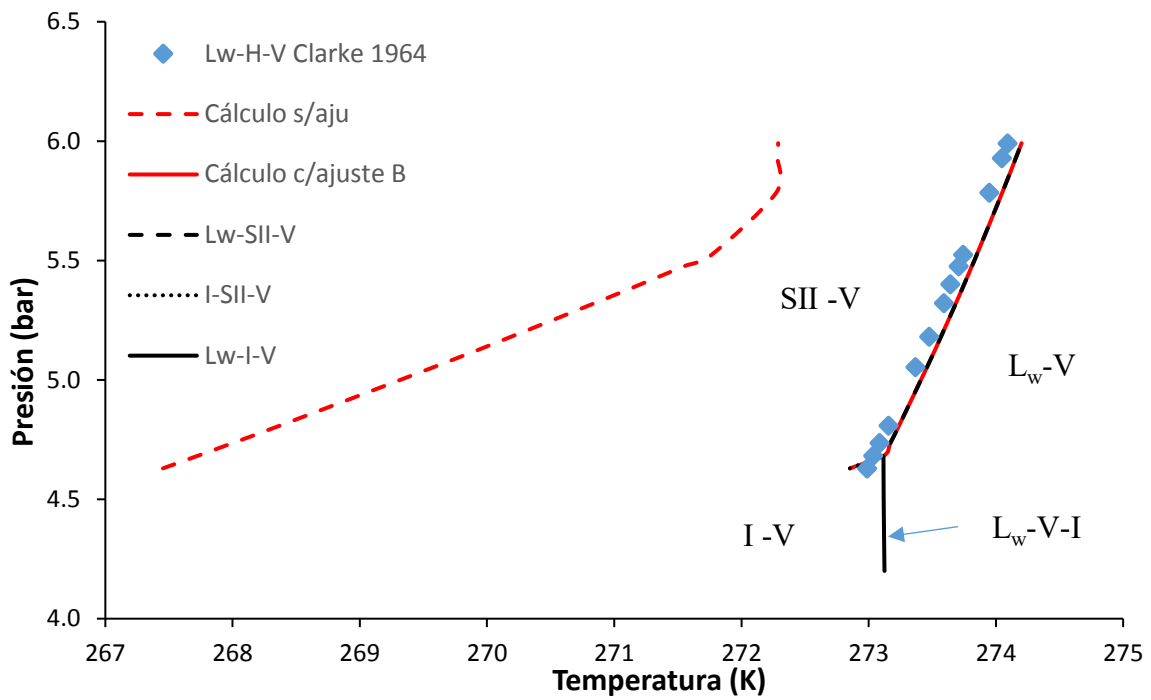


**Figura 55.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $O_2$ . Ajuste B.

- **Hidrato de gas Propileno**

En la **Figura 56**, se muestra la curva de formación de hidrato del propileno, este es otro caso especial, debido a que, al calcular las temperaturas incipientes sin ajustes, se obtuvo una desviación de 0.0130 con un equilibrio  $I$ - $SII$ - $V$  lo cual no es del todo bien. Por problemas de convergencia el ajuste A no pudo realizarse con el propileno.

Por otro lado, experimentalmente se presenta el sistema en equilibrio  $L_w$ - $SII$ - $V$ , por lo que con el ajuste B se obtuvo una desviación muy buena (0.0004), donde lo único incorrecto que fue predicho es que a 4.07 y 4.57 bar aparece un sistema en equilibrio  $I$ - $SII$ - $V$ , (ver **Tabla 27**- Apéndice A). Al ajustar el PDVCH para SII ( $\Delta V_{C_3H_6}^{SII}$ ) para el propileno, se obtuvo que siempre formará estructura SII, independientemente de los valores que tomen  $\Delta V_{C_3H_6}^{SI}$  y  $\Delta V_{C_3H_6}^{SII}$ . Por lo tanto, el ajuste que nos acercó más al comportamiento experimental fue el ajuste B.



**Figura 56.** Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de gas  $C_3H_6$ . Ajuste B.

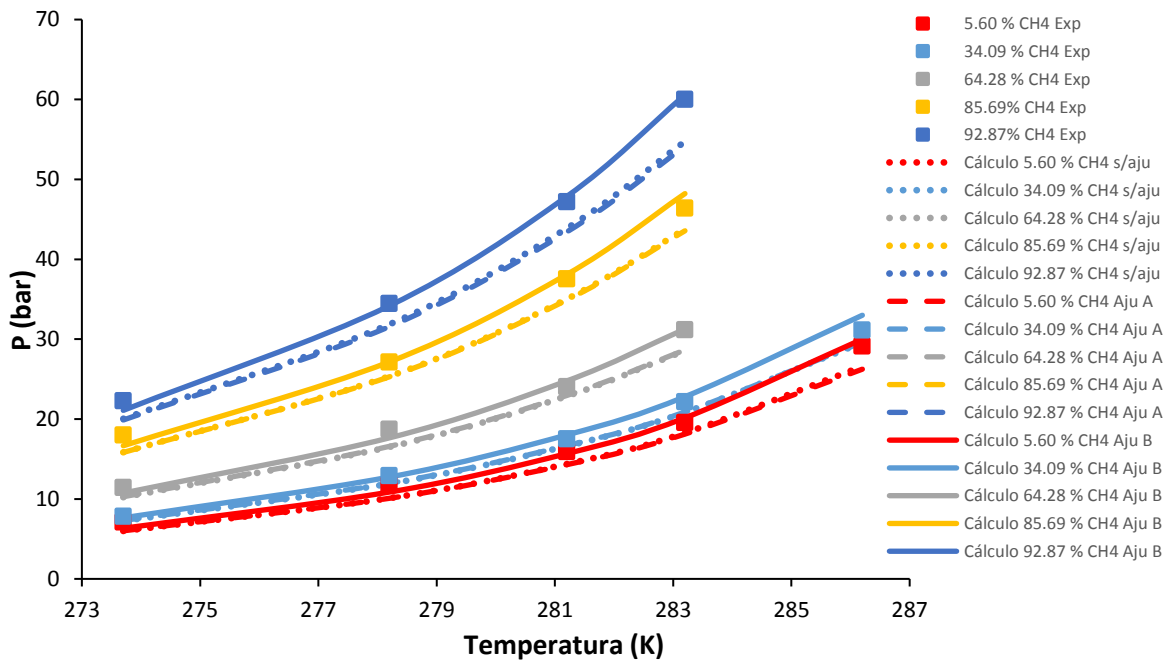
## 5.2 Mezclas binarias-Fijando Temperatura

En este apartado se abordarán las presiones de formación incipientes calculadas para diferentes tipos de mezclas binarias. Cabe recalcar que en este caso se fijó la temperatura y calculó la presión, a diferencia que el apartado de compontes puros, esto debido a que para mezclas se optó por representar adicionalmente diagramas  $P-x$  a una temperatura dada.

- **Mezcla Metano-Etileno**

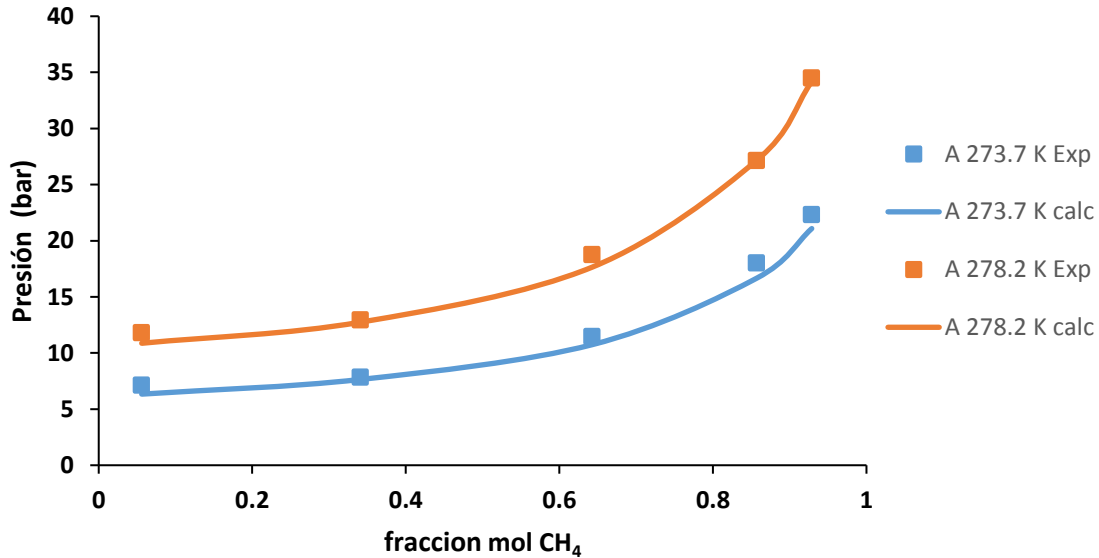
En la **Figura 57** se muestran las curvas de formación de hidratos, donde se calculó la presión incipiente. Al efectuar los cálculos sin ajuste, con ajuste A y con ajuste B, claramente se puede ver que, con el ajuste B se obtiene un mejor comportamiento de la curva. Esta mezcla de hidrocarburos formará siempre estructura I en el rango de presiones y temperaturas dado, del mismo modo, en este caso el sistema en equilibrio formado es  $L_w-H-V$ , al igual que el representado por los datos experimentales. Los valores de presiones calculadas y desviaciones para esta mezcla se pueden ver en las **Tablas 28-32** del apéndice A. Por otro lado, para el ajuste B, la ecuación empírica deseada en función de la composición que me calcule el PDVCH para SI, se tomó como un valor promedio para todos los diferentes casos de la mezcla. Esto debido a que, al obtener los valores del PDVCH con esta ecuación, se obtuvieron valores muy parecidos por lo que se optó por hacer un promedio de estos parámetros. El PDVCH empleado para esta mezcla fue:

Volumen SI ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ): 0.586



**Figura 57.** Diagrama  $P-T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ .

En la **Figura 58** se muestra el diagrama presión versus composición de la mezcla a una temperatura dada con los valores obtenidos del ajuste B, debido a que es el que mejor comportamiento arrojó. Para este caso se tomaron dos temperaturas, 273.7 y 278.2 K.



**Figura 58.** Diagrama  $P-x$  para la mezcla  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ . Dada una  $T$ .

- **Mezcla Metano-Etano**

Para el caso de la mezcla de metano-etano, se muestran dos figuras para representar las curvas de equilibrio para cada composición, esto para poder apreciar de manera clara dicho comportamiento, en la **Figura 59** se muestran el rango de 1.6, 4.7 y 17.7 % de metano, donde se puede ver que los resultados obtenidos con el ajuste B, son los que más se acercan a los valores experimentales, aunque para el caso de 1.6 % de metano, es donde se obtuvo más desviación.

Por otro lado, para el rango de 56.4, 90.4, 95, 97.1, 97.8 y 98.8 % (ver **Figura 60**) se obtuvo un excelente comportamiento de las curvas, así como los equilibrios formados fueron satisfactorios, por lo que se puede decir, que en este caso el ajuste B tiene una influencia significativa y positiva para obtener valores más cercanos a los experimentales. Los valores de presiones calculadas y desviaciones para esta mezcla se pueden ver en las **Tablas 33-41** del apéndice A. Las ecuaciones propuestas para los PDVCH para SI y SII son:

**Volumen SI** ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ):  $0.97-1.11 \cdot x_{\text{CH}_4}-0.40853 \cdot x_{\text{CH}_4} \cdot (1-x_{\text{CH}_4})$

**Volumen SII** ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ):  $-91.15887 \cdot (x_{\text{CH}_4}-0.83517) \cdot (0.99430-x_{\text{CH}_4})$

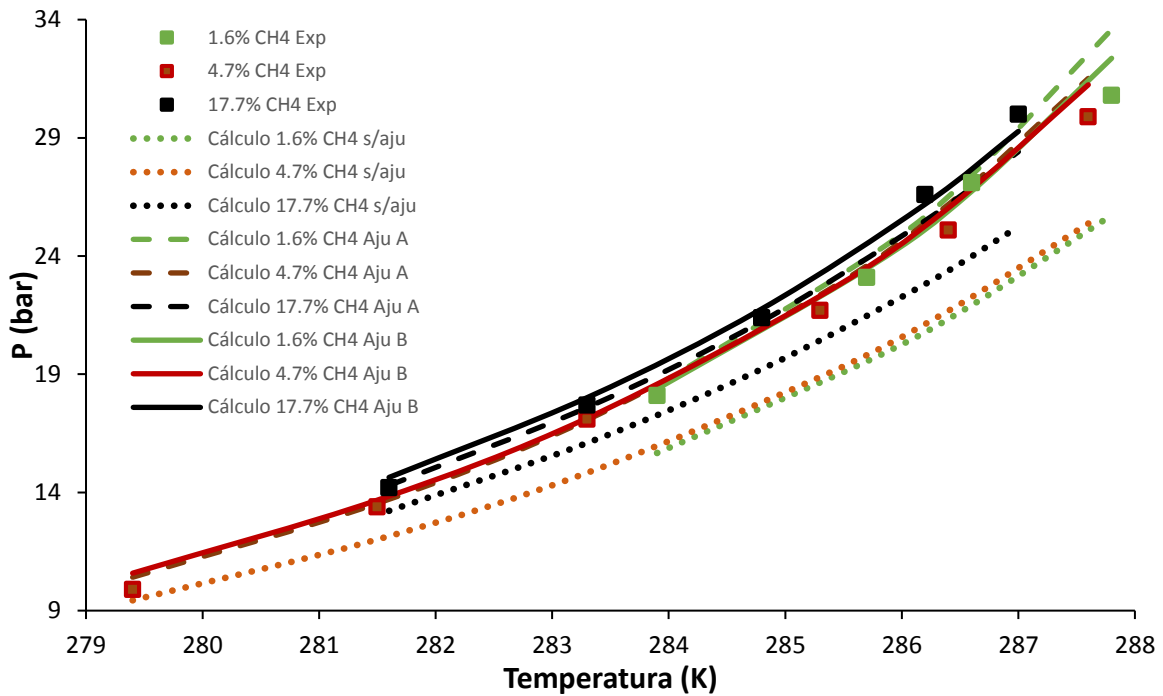


Figura 59. A) Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$

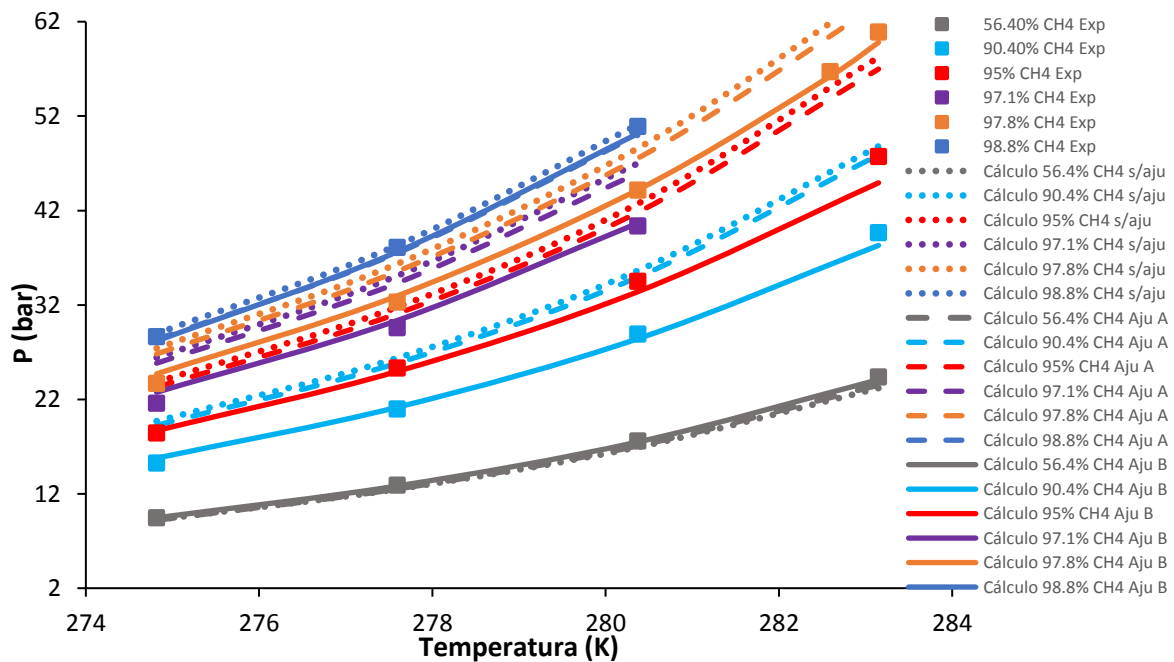
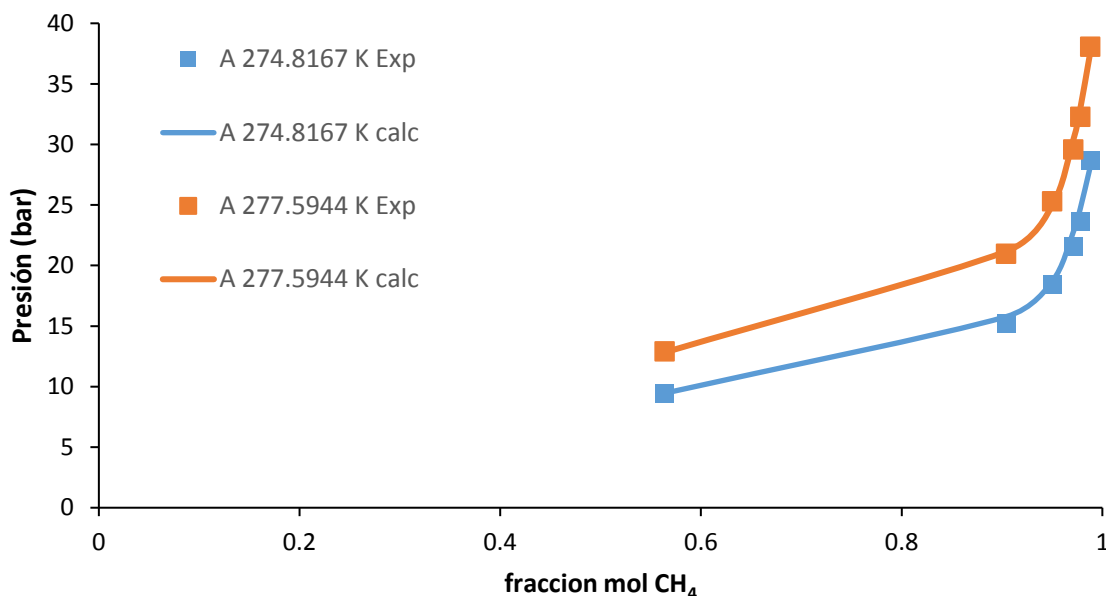


Figura 60. B) Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$



En la **Figura 61** se muestra el diagrama presión versus composición de la mezcla a una temperatura dada con los valores obtenidos del ajuste B, debido a que es el que mejor comportamiento arrojó. Para este caso se tomaron dos temperaturas, 274.82 y 277.59 K.



**Figura 61.** Diagrama  $P$ - $x$  para la mezcla  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$ . Dada una  $T$ .

- **Mezcla Metano-Propano**

Para el caso de la mezcla metano-propano, se obtuvieron resultados muy buenos, del mismo modo, en el rango de presiones y temperaturas experimentales dadas siempre forma estructura SII en el equilibrio  $L_w$ - $H$ - $V$ . Para este caso, los cálculos realizados sin ajuste, con ajuste A y ajuste B muestran que la rutina pudo calcular correctamente tanto las estructuras como los equilibrios correspondientes. En la **Figura 62** se puede observar que en el rango de composiciones de 36.2-95.2 % el ajuste B arrojó mejores desviaciones, mientras que para los rangos 97.4-99 % el ajuste A arrojó mejores desviaciones. Los valores de presiones calculadas y desviaciones para esta mezcla se pueden ver en las **Tablas 42-47** del apéndice A.

La ecuación propuesta para el PDVCH para SII es:

$$\text{Volumen SII (cm}^3\text{/mol): } 0.01 + 0.0104 \cdot x_{\text{CH}_4} - 0.1422 \cdot x_{\text{CH}_4}^2 + 0.0745 \cdot x_{\text{CH}_4}^3$$

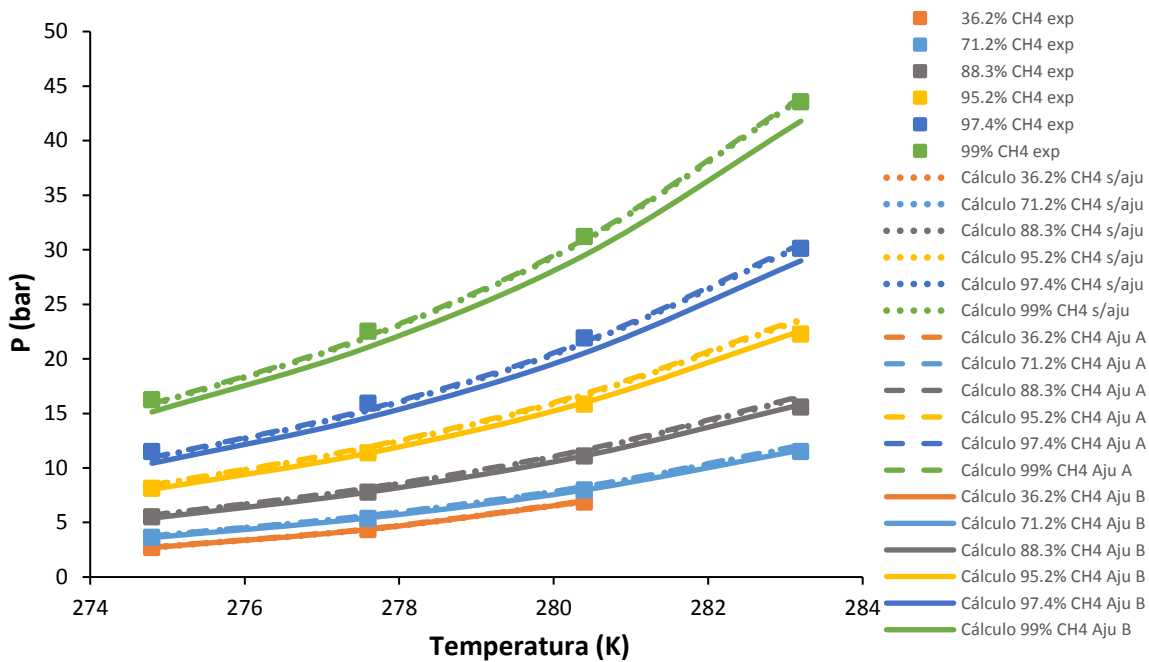


Figura 62. Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_3\text{H}_8$

En la Figura 63 se muestra el diagrama presión versus composición de la mezcla a una temperatura dada con los valores obtenidos del ajuste B, debido a que es el que mejor comportamiento arrojó. Para este caso se tomaron dos temperaturas, 274.8 y 277.6 K.

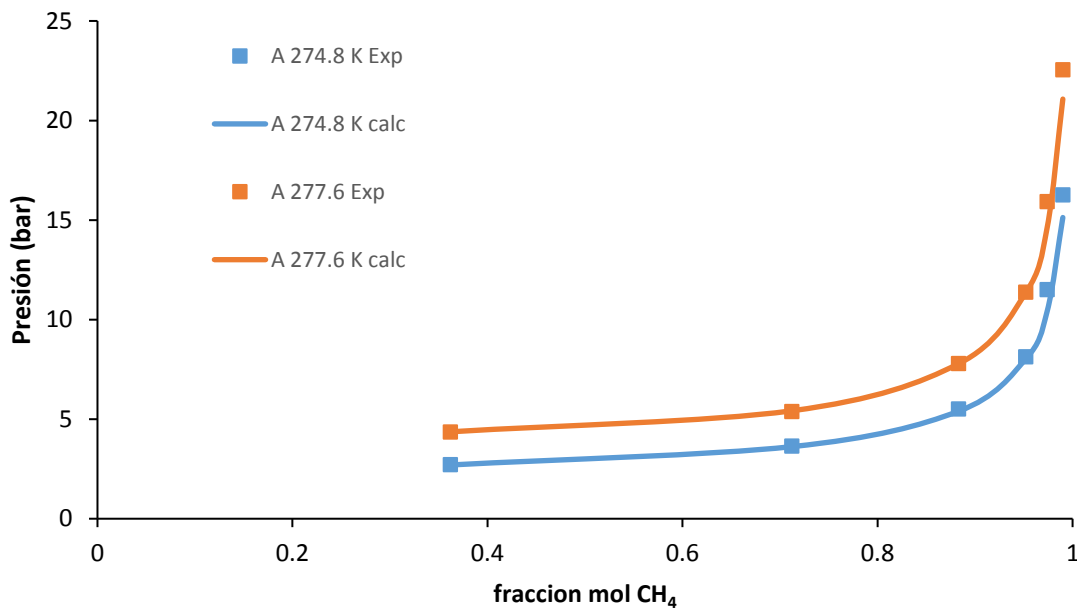


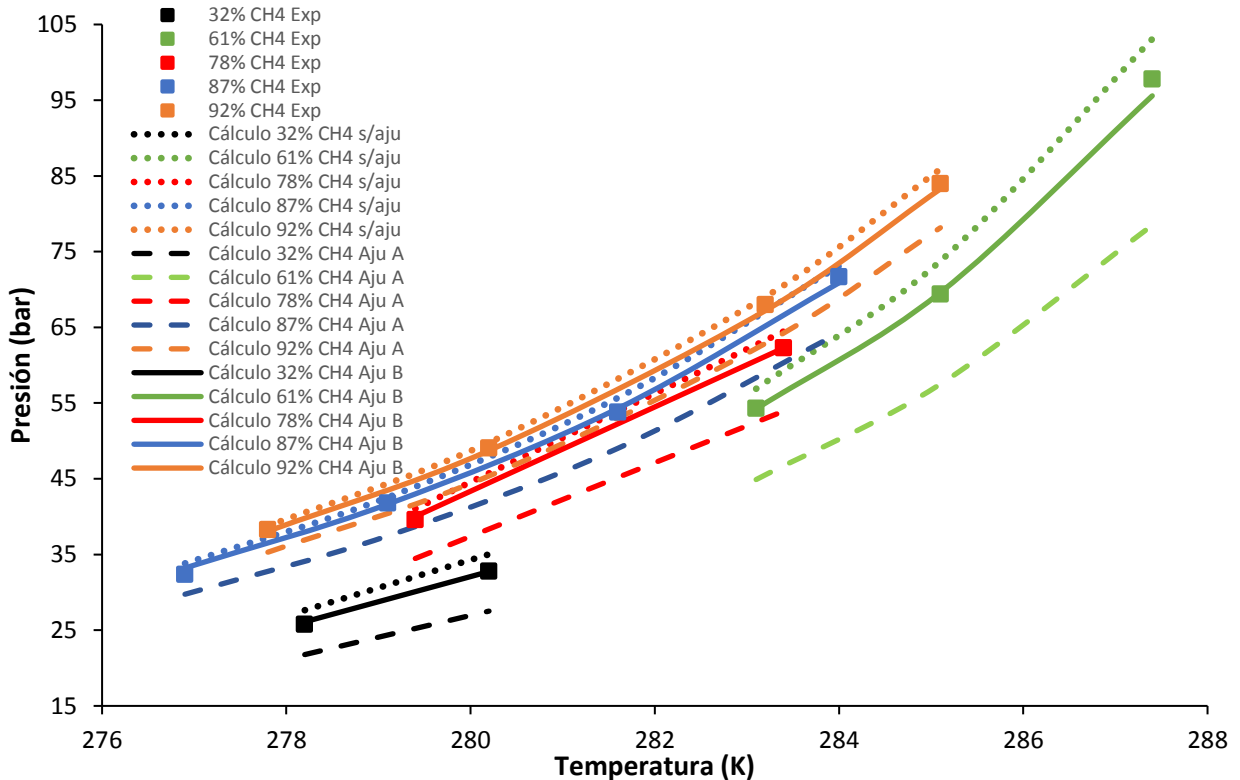
Figura 63. Diagrama  $P$ - $x$  para la mezcla  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ . Dada una  $T$ .

- Mezcla Metano-CO<sub>2</sub>

Para el caso de la mezcla metano-CO<sub>2</sub>, se obtuvieron resultados muy buenos, del mismo modo, en el rango de presiones y temperaturas experimentales dadas siempre forma estructura SI en el equilibrio  $L_w-H-V$ . Para este caso, los cálculos realizados sin ajuste, con ajuste A y ajuste B muestran que la rutina pudo calcular correctamente tanto las estructuras como los equilibrios correspondientes. En la **Figura 64** se puede observar que el ajuste B arrojó mejores resultados. Los valores de presiones calculadas y desviaciones para esta mezcla se pueden ver en las **Tablas 48-52** del apéndice A.

La ecuación propuesta para el PDVCH para SI es:

$$\text{Volumen SI (cm}^3\text{/mol): } -0.75-0.61 \cdot x_{\text{CH}_4} + 0.5007326 \cdot x_{\text{CH}_4} \cdot (1 - x_{\text{CH}_4})$$



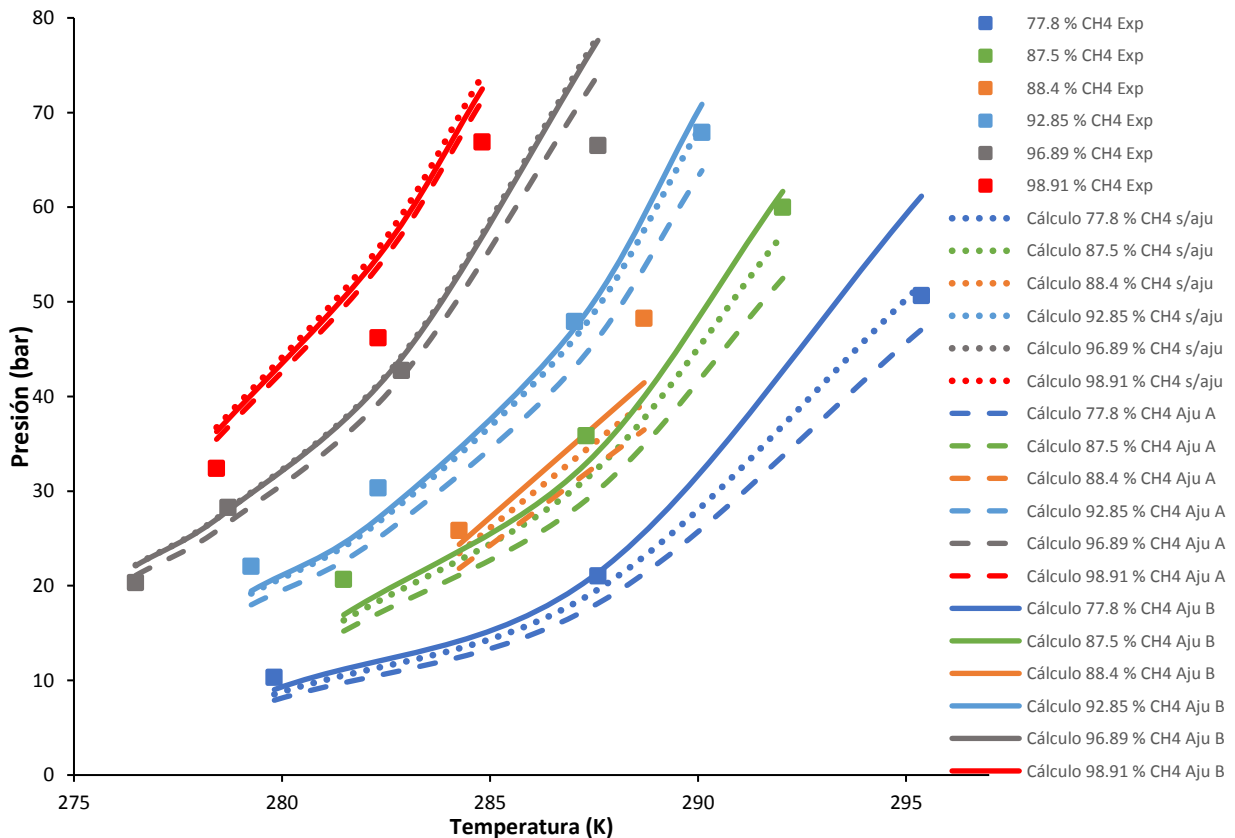
**Figura 64.** Diagrama  $P-T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>

- Mezcla Metano-H<sub>2</sub>S

Para el caso de la mezcla metano-H<sub>2</sub>S, se obtuvieron resultados muy buenos, del mismo modo, en el rango de presiones y temperaturas experimentales dadas siempre forma estructura SI en el equilibrio  $L_w-H-V$ . Para este caso, los cálculos realizados sin ajuste, con ajuste A y ajuste B muestran que la rutina pudo calcular correctamente tanto las estructuras como los equilibrios correspondientes. En la **Figura 65** se puede observar que el ajuste B arrojó mejores resultados para los rangos de composiciones de 87.5, 88.4 y 92.85 %, mientras que el ajuste A arrojó mejores resultados para las composiciones de 96.89 y 98.91 %. Por otro lado, los cálculos sin ajuste fueron buenos para la composición del 77.8 %. Los valores de presiones calculadas y desviaciones para esta mezcla se pueden ver en las **Tablas 53-58** del apéndice A.

La ecuación propuesta para el PDVCH para SI es:

$$\text{Volumen SI (cm}^3\text{/mol): } -0.4 - 0.26 \cdot x_{\text{CH}_4} + 4.1108 \cdot x_{\text{CH}_4} \cdot (1 - x_{\text{CH}_4})$$



**Figura 65.** Diagrama  $P-T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S

- **Mezcla Etano-Propano**

Para este caso, nuevamente se dividen las gráficas en tres, para poder apreciar mejor el comportamiento de las curvas, en la **Figura 66** se muestra las curvas para las composiciones de 28 a 65.8 % donde experimentalmente se forma equilibrio  $L_w-H-V$  con estructura II. La rutina pudo calcular bien los equilibrios correspondientes, para el caso del 28 % los cálculos sin ajuste arrojaron una desviación ligeramente menor que el ajuste B, para el 44.3 y 45.9 % el ajuste B fue el que mejores resultados arrojó, pero para el caso del 65.8 % los cálculos sin ajuste se acercaron más a lo experimental. Cabe resaltar que en este caso en especial, los valores de las presiones calculadas no fueron tan precisas como en los casos anteriores.

Para las composiciones de 67.8 a 74 % se pone especial atención debido a que, en los rangos experimentales, aparece el equilibrio  $L_w-H-V$ , pero tanto con la estructura I como con la II.

Estas transiciones fueron calculadas satisfactoriamente por la rutina, sin embargo, como se puede ver en la **Figura 67** no se pudieron obtener valores tan precisos de las presiones.

Por último, para las composiciones de 81.4 % a 85.7 %, experimentalmente se tienen los equilibrios  $L_w-H-V$  con estructura I, con la excepción en la composición de 81.4 % donde el primer punto de presión que es 5.4 bar se tiene un equilibrio  $L_w-H-V$ , pero con estructura II.

La rutina con el ajuste B, que fue el que mejor se ajusta en esta composición, arrojó un equilibrio  $I-H-V$  con estructura I, fuera de eso los equilibrios correspondientes así como las estructuras formadas fueron correctas. Todos los valores de presiones calculadas así como las respectivas desviaciones se pueden ver en las **Tablas-59-68** del apéndice A.

Las ecuaciones propuestas para el PDVCH para SI y SII en este caso son:

$$\text{Volumen SI (cm}^3\text{/mol): } 0.97 + 1.569303*(1-x_{C_2H_6}) - 25*(1 - x_{C_2H_6})^2$$

$$\text{Volumen SII (cm}^3\text{/mol): } 0.01 - 0.042280*x_{C_2H_6} + 0.0846974*x_{C_2H_6}^2 - 0.206281*x_{C_2H_6}^3$$

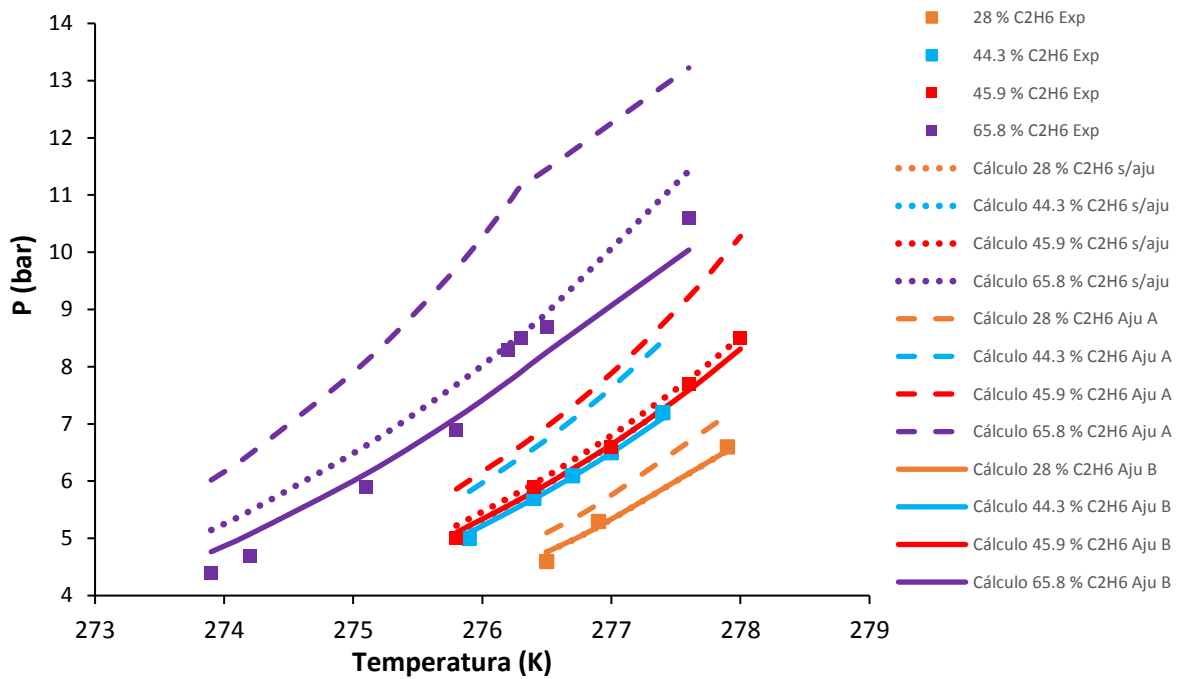


Figura 66. A) Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $C_2H_6$ - $C_3H_8$

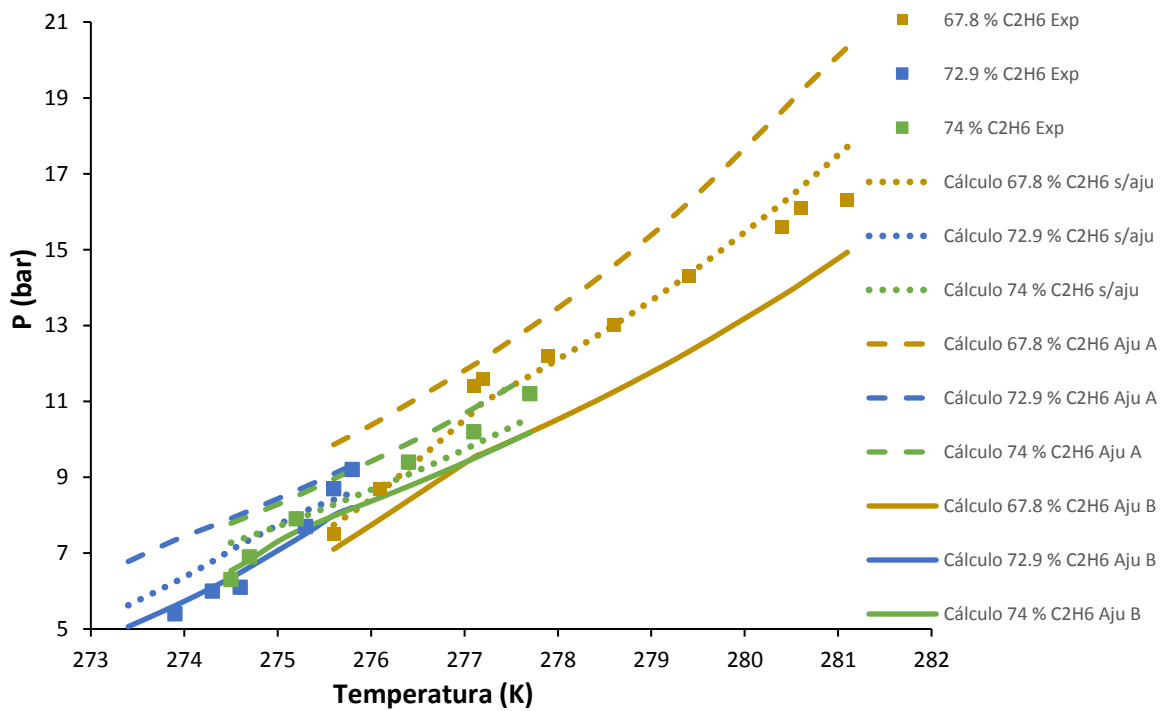
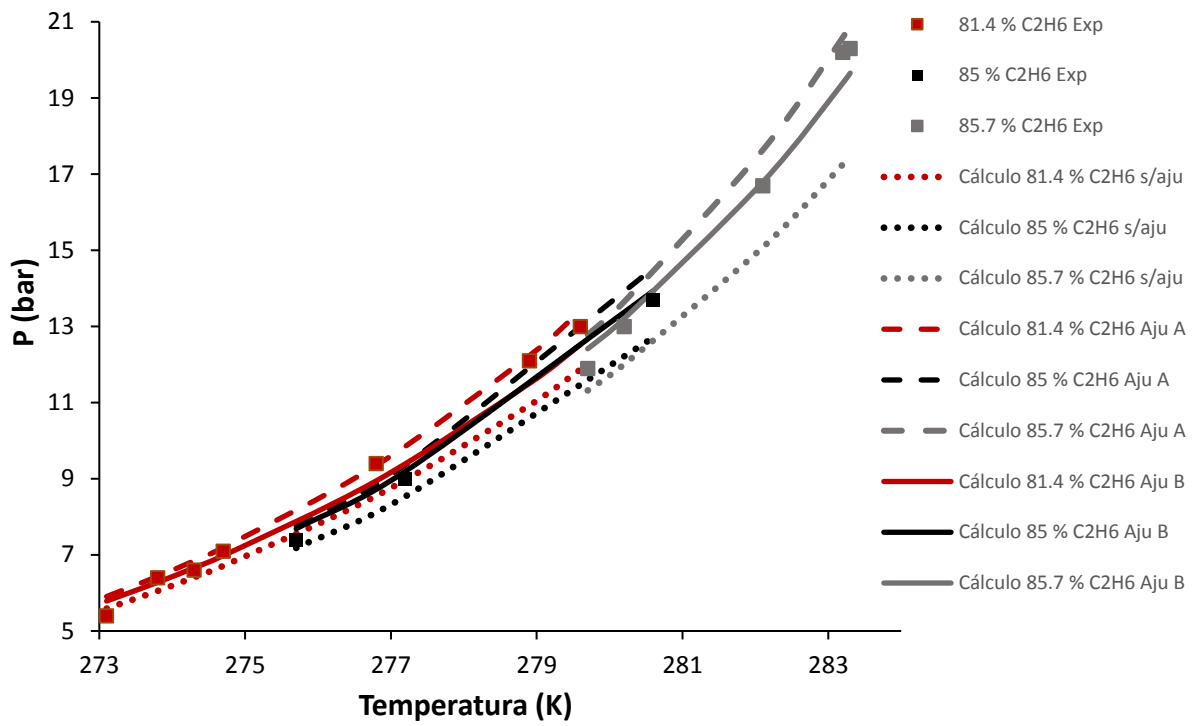


Figura 67. B) Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $C_2H_6$ - $C_3H_8$



**Figura 68.** C) Diagrama  $P$ - $T$  para la formación de hidrato de mezcla de gas  $C_2H_6$ - $C_3H_8$

## Conclusiones

Como observaciones finales de este trabajo se tiene lo siguiente:

1. Se desarrolló exitosamente una rutina capaz de realizar cálculos de temperaturas y presiones incipientes de formación de hidrato en equilibrio con una fase acuosa ( $L_w$ ) y una fase hielo ( $I$ ) para componentes puros y mezclas binarias. El algoritmo de este trabajo permite determinar cuál es la estructura del hidrato formado, SI o SII, además, determina si el hidrato se forma a partir de una fase fluida o de hielo.
2. Empleando la ecuación de Peng-Robinson y la regla de mezclado clásica de van der Waals se obtuvieron resultados satisfactorios para los cálculos de las fases fluidas.
3. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios y confiables, para algunos casos los resultados fueron casi exactos, para otros no tanto, por lo que la rutina puede ser empleada como una herramienta para cálculos de hidratos.
4. Para los componentes puros, el ajuste de los parámetros de Kihara, ayudó a mejorar los comportamientos de las curvas de formación respecto a lo experimental, por lo tanto, el Ajuste A es un procedimiento válido. Por otro lado, al tomar en consideración la distorsión del volumen de la cavidad del hidrato (Ajuste B), este tuvo una influencia considerable en componentes puros, ya que también mejoró el comportamiento de las curvas de formación respecto a lo experimental, sin embargo, solo en algunos casos, en comparación con el ajuste A, pudo dar mejores desviaciones.
5. Para las mezclas, el ajuste del PDVCH, influye de manera considerable, de modo que, en las gráficas ya mostradas, se observa una excelente mejora al aplicar este ajuste, por lo que, al trabajar con mezclas binarias es necesario e importante tomarlo en cuenta.
6. Para el caso de las ecuaciones empíricas desarrolladas, pueden ser expandidas aun, haciéndolas dependientes de la temperatura, presión y de las cavidades de cada hidrato, por el momento en este trabajo se decidió hacerlas función únicamente de la composición.
7. Los ajustes propuestos en este trabajo son considerados buenos, sin embargo, también se puede optar por hacer un análisis todavía más extensivo de forma que se puedan ajustar incluso otros parámetros, de forma de obtener resultados más exactos.



8. Una propuesta importante que se puede hacer en este trabajo es incluir la presencia de inhibidores, debido a que actualmente a nivel mundial, en el campo de los hidratos, estos elementos están tomando muchísima importancia.
9. Respecto a las rutinas desarrolladas para el cálculo de hidratos, estas al no modificar argumentos de otras rutinas del módulo básicas, pueden ser de uso en otras rutinas que se lleguen a desarrollar que emplean el modulo básicas.

En conclusión, el trabajo presentado, puede ser considerado como una herramienta confiable que puede resolver equilibrios donde aparezca la formación de hidratos ( $L_w-H-V$  y  $I-H-V$ ) de forma preliminar. De modo que, para poder llegar a realizar una comparación completa, por ejemplo, con un simulador como Aspen Hysys o Aspen Plus, se necesitarían hacer las expansiones mencionadas en los puntos anteriores y automatizar más la rutina.

## Recomendaciones

1. La rutina desarrollada puede ser extendida para sistemas multicomponente, del mismo modo, se puede añadir rutinas para calcular puntos cuádruples, rutinas que calculen otros equilibrios, como por ejemplo hidrato-vapor y una fase líquida rica en hidrocarburo, del mismo modo, rutinas que calculen el equilibrio donde aparezcan ambas estructuras del hidrato, I y II. También pudiese incorporarse la estructura H de los hidratos a la rutina ya hecha.
2. Analizar y optimizar otros parámetros que puedan ayudar a obtener mejores comportamientos en las curvas de formación de hidratos.
3. Se recomienda mejorar el parámetro de distorsión del volumen de la cavidad del hidrato, haciéndolo dependiente de la temperatura, presión y de la cavidad del hidrato correspondiente, así como, manteniéndolo también dependiente de la composición de las moléculas huésped.
4. Implementar a este trabajo, los componentes inhibidores de hidratos.
5. Emplear otras ecuaciones de estado y reglas de mezclado con el fin de poder comparar los resultados al emplear distintos tipos de estas herramientas, así como, se tenga una amplia variedad de ecuaciones de estado y reglas de mezclado a utilizar, según el gusto y la necesidad del usuario.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Y. Beaudoin, R. Boswell, S. Dallimore y W. Waite, «Frozen Heat,» 2014. [En línea]. Available: <http://www.methanegashydrates.org/>. [Último acceso: 22 Abril 2017].
- [2] W. Parrish y J. Prausnitz, «Dissociation Pressures of Gas Hydrates,» *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, nº 1, pp. 26-35, 1972.
- [3] J. Van der Waals y J. Platteeuw, «CLATHRATE SOLUTIONS,» *Advance in Chemical Physics*, vol. 2, pp. 1-57, 1959.
- [4] A. Ballard, A NON-IDEAL HYDRATE SOLID SOLUTION MODEL FOR A MULTI-PHASE EQUILIBRIA PROGRAM, Golden, Colorado: Colorado School of mines, 2002.
- [5] E. Sloan y C. Koh, Clathrate Hydrate of Natural Gases, Colorado: Chemical Industries, 2008.
- [6] E. Bagirov y I. Lerche, «Hydrates represent gas source, drilling hazard,» *Oil & Gas Journal*, vol. 95, nº 48, p. 99, 1997.
- [7] E. Hammerschmidt, «Formation of Ga Hydrates in Natural Gas Transmission Lines,» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 26, p. 851, 1934.
- [8] K. Kvenvolden, «Gas Hydrates-Geological Perspective and Global Change,» *Reviews of Geophysics*, vol. 31, nº 2, pp. 173-187, 1993.
- [9] C. Ruppel y D. Noserale, «USGS science for a changing world,» Junio 2012. [En línea]. Available: <https://soundwaves.usgs.gov/2012/06/>. [Último acceso: 22 Abril 2017].
- [10] J. Carroll, Natural Gas Hydrates- A Guide for Engineers, Elsevier Science & Technology Books, 2002.
- [11] J. Mullin, Crystallization, Tercera ed., Oxford, U.K.: Butterworth-Heinmann, 1993.
- [12] E. Crain, «Crain's Petrophysical Handbook,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.spec2000.net/17-gashydrate.htm>.
- [13] H. Kim, P. Bishnoi y R. Heidemann, «KINETICS OF METHANE HYDRATE DECOMPOSITION,» *Chemical Engineering Science*, vol. 42, nº 7, pp. 1645-1653, 1987.
- [14] P. Bishnoi, V. Natarajan y N. Kalogerakis, «A Unified Description of the Kinetics of Hydrate Nucleation, Growth, and Decomposition,» *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 715, nº 1, pp. 311-322, 1994.

- [15] M. Stackelberg, *Naturwiss*, vol. 36, nº 359, 1949.
- [16] M. Stackelberg, *Z.Elektrochem*, vol. 58, nº 104, 1954.
- [17] M. Stackelberg y H. Muller, *Naturwiss*, vol. 38, nº 456, 1951a.
- [18] M. Stackelberg y H. Muller, *J. Chem. Phys.*, vol. 19, nº 1319, 1951b.
- [19] J. Ripmeester, J. Tse, C. Ratcliffe y B. Powell, «A new clathrate hydrate structure,» *Nature*, vol. 325, pp. 135-136, 1987.
- [20] E. Sloan, «Fundamental principles and applications of natural gas hydrates,» *Nature*, vol. 426, pp. 353-359, 2003.
- [21] A. Osiadacz, F. Uilhoorn y M. Chaczykowski, «Computation of Hydrate Phase Equilibria and Its Application to the Yamal-Europe Gas Pipeline,» *Petroleum Science and Technology*, vol. 27, nº 2, pp. 208-225, 2009.
- [22] K. Udachin, C. Ratcliffe y J. Ripmeester, «Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates,» de *Yokohama Symposia*, Yokohama, 2002.
- [23] E. Sloan, «Introductory overview: Hydrate knowledge development,» *American Mineralogist*, vol. 89, pp. 1155-1161, 2004.
- [24] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse y B. M. Powell, «The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II,» *Nature*, vol. 311, pp. 142-143, 1984.
- [25] D. Carson y D. Katz, «Natural Gas Hydrates,» *Transactions of the AIME*, vol. 146, pp. 150-158, 1942.
- [26] S. Ameripour, PREDICTION OF GAS-HYDRATE FORMATION CONDITIONS IN PRODUCTION AND SURFACE FACILITIES, College Station: Texas A&M University, 2005.
- [27] D. Katz, «Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases,» *Transactions of the AIME*, vol. 160, pp. 140-149, 1945.
- [28] W. Frost y E. Deaton, *Amer. Gas Assn. Nat. Gas Dept. Proc*, vol. 122, 1940.
- [29] R. Kobayashi, K. Song y E. Sloan, «Phase Behavior of Water/Hydrocarbon Systems,» de *Petroleum Engineering Handbook*, Dallas, H.B. Bradley, 1987.
- [30] G. Holder, S. Zetts y N. Pradhan, «Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates: A Review,» *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 1-4, 1988.

- [31] A. Bahadori y H. Vuthaluru, «A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 18, nº 4, pp. 453-457, 2009.
- [32] M. Ghiasi, «Initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases based on new empirical correlation,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, nº 5, pp. 508-512, 2012.
- [33] S. Logan, *Fundamentos de Cinética Química*, San Val, Incorporated, 2000.
- [34] S. Maron y C. Prutton, *Fundamentos de fisicoquímica*, México D.F.: Limusa, 1998.
- [35] P. Chueh y J. Prausnitz, «Vapor-Liquid Equilibria at high pressures. Vapor-phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures,» *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 6, nº 4, pp. 492-498, 1967.
- [36] R. Barrer y A. Edge, «Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria,» *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. A300, nº 1460, pp. 1-24, 1967.
- [37] D. Glew, «THE GAS HYDRATE OF BROMOCHLORODIFLUOROMETHANE,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 38, nº 2, pp. 208-221, 1960.
- [38] W. Deaton y E. Frost, «Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines,» *United States Department of The Interior, Bureau of Mines*, vol. Monograph 8, 1946.
- [39] H. McLeod y J. Campbell, «Natural Gas Hydrates at Pressures to 10,000 psia,» *Journal of Petroleum Technology*, vol. 13, nº 6, 1961.
- [40] D. Peng y D. Robinson, «A New Two-Constant Equation of State,» *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 15, nº 1, pp. 59-64, 1976.
- [41] A. Ballard y E. Sloan, «The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy,» *Fluid Phase Equilibria*, Vols. %1 de %2194-197, pp. 371-383, 2002.
- [42] D. Avlonitis, «The Determination of Kihara Potential parameters from Gas hydrate data,» *Chemical Engineering Science*, vol. 49, nº 8, pp. 1161-1173, 1994.
- [43] E. Bazúa, *Notas del curso Equilibrio Físico*, Facultad de Química UNAM, 1999.
- [44] P. Mathias, J. Boston y S. Watanasiri, «Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation,» *AIChE Journal*, vol. 30, nº 2, pp. 182-186, 1984.

- [45] J. Barragán, Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México, 1995.
- [46] M. Vázquez, DESARROLLO DE UNA INTERFAZ GRÁFICA PARA UNA BIBLIOTECA DE ENLACE DINÁMICO CON RUTINAS DE CÁLCULO DE EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR CON ECUACIONES DE ESTADO Y REGLAS DE MEZCLADO BASADAS EN ENERGÍAS LIBRES EN EXCESO, México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [47] V. Verma, Gas Hydrates from Liquid Hydrocarbon–Water Systems, Ph.D. Thesis, Ann Harbor: University of Michigan, University Microfilms, 1974.
- [48] A. V. Cleeff y G. Diepen, «Ethylene Hydrate at High Pressures,» *Recueil Travaux Chimiques*, vol. 81, nº 5, pp. 425-429, 1962.
- [49] G. Holder y S. Godbole, «Measurement and Prediction of Dissociation Pressures of Isobutane and Propane Hydrates Below the Ice Point,» *AIChE Journal*, vol. 28, nº 6, pp. 930-934, 1982.
- [50] D. Robinson y B. Mehta, «Hydrates in the Propane-Carbon Dioxide-Water,» *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 10, nº 1, pp. 33-35, 1971.
- [51] G. Schneider y J. Farrar, *U.S. Dept. of Interior, Res. Dev.*, vol. Report No 292, pp. 37-49, January 1968.
- [52] A. V. Cleeff y G. Diepen, «Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen,» *Recueil Travaux Chimiques*, vol. 79, nº 6, pp. 582-586, 1960.
- [53] F. Selleck, L. Carmichael y B. Sage, «Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, nº 9, pp. 2219-2226, 1952.
- [54] S. Larson, Phase Studies of the Two-Component Carbon Dioxide-Water System, Involving the Carbon Dioxide Hydrate, Urbana, IL: University of Illinois, 1955.
- [55] D. Hafemann y S. Miller, «The Clathrate Hydrates of Cyclopropane,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, nº 5, pp. 1392-1397, 1969.
- [56] A. V. Cleeff y G. Diepen, «Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen. II,» *Recueil Travaux Chimiques*, vol. 84, nº 8, pp. 1085-1093, 1965.
- [57] E. Clarke, R. Ford y D. Glew, «PROPYLENE GAS HYDRATE STABILITY,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42, pp. 2027-2029, 1964.
- [58] C. Ma, G. Chen, F. Wang, C. Sun y T. Guo, «Hydrate formation of (CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and (CH<sub>4</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) gas mixtures,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 191, pp. 41-47, 2001.

- [59] G. Holder y G. Grigoriou, «Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water) existence of a locus of minimum pressures,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 12, nº 11, pp. 1093-1104, 1980.
- [60] L. Noaker y D. Katz, «Gas Hydrate of Hydrogen Sulfide-Methane Mixtures,» *Journal of Petroleum Technology*, vol. 6, nº 9, pp. 135-137, 1954.
- [61] G. Holder y J. Hand, «Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures,» *AIChE Journal*, vol. 28, nº 3, pp. 440-447, 1982.

## Apéndice A

En este apartado se reportan las tablas con los valores de temperaturas y presiones incipientes de formación obtenidas con el algoritmo presentado en este trabajo tanto para componentes puros como para mezclas binarias. En dichas tablas se podrá observar que se presentan los datos de temperatura y presión para: valores experimentales reportados en literatura, valores de obtenidos con la rutina Hidratos empleando todos los parámetros originales (sin ajuste), valores con el ajuste A y valores con el ajuste B. Además, se presenta un término nombrado como “Caso” el cual significa el respectivo equilibrio en el que el hidrato formado está presente, y tendrá valores de 1 a 4. Por lo que, los cuatro tipos de equilibrio que se presentaron son los siguientes:

### Caso:

1.  $L_w$ - $SI$ - $V$ : fase acuosa, hidrato estructura I y vapor.
2.  $L_w$ - $SII$ - $V$ : fase acuosa, hidrato estructura II y vapor.
3.  $I$ - $SI$ - $V$ : fase hielo, hidrato estructura I y vapor.
4.  $I$ - $SII$ - $V$ : fase hielo, hidrato estructura II y vapor.

Del mismo modo, para poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo con lo experimental, se optó por emplear la desviación media cuadrática o como sus siglas en ingles *RMDS* (Root-mean-square deviation), el cual se calcula de la siguiente manera:

Para temperaturas:

$$RMDS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{T_{cal} - T_{exp}}{T_{exp}} \right)^2}{n}}$$

Para presiones:

$$RMDS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)^2}{n}}$$

**A.1 Tablas para componentes puros.** De la tabla 16 a la 27 se pueden observar las tablas para los siguientes componentes puros: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, c-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Xe, O<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.



**Tabla 16.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas CH<sub>4</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Deaton 1946 [38]	17.93	262.37	3	261.56	4	262.16	3	261.64	3
Deaton 1946 [38]	19.03	264.20	3	263.34	4	263.95	3	263.49	3
Deaton 1946 [38]	20.82	266.48	3	266.07	4	266.70	3	266.33	3
Deaton 1946 [38]	22.20	268.59	3	268.05	4	268.69	3	268.38	3
Deaton 1946 [38]	23.92	270.93	3	270.39	3	271.04	3	270.81	3
Deaton 1946 [38]	27.65	273.70	1	273.62	1	273.83	1	273.79	1
Deaton 1946 [38]	29.03	274.26	1	274.11	1	274.33	1	274.29	1
Deaton 1946 [38]	32.40	275.37	1	275.23	1	275.45	1	275.43	1
Deaton 1946 [38]	34.20	275.93	1	275.78	1	275.99	1	275.98	1
Deaton 1946 [38]	38.13	277.04	1	276.88	1	277.09	1	277.09	1
Deaton 1946 [38]	47.71	279.26	1	279.10	1	279.31	1	279.34	1
Deaton 1946 [38]	53.50	280.37	1	280.21	1	280.42	1	280.47	1
Deaton 1946 [38]	57.09	280.93	1	280.83	1	281.05	1	281.10	1
Deaton 1946 [38]	60.60	281.48	1	281.40	1	281.62	1	281.68	1
Deaton 1946 [38]	67.71	282.59	1	282.44	1	282.66	1	282.74	1
Deaton 1946 [38]	81.22	284.26	1	284.11	1	284.32	1	284.43	1
Deaton 1946 [38]	97.84	285.93	1	285.74	1	285.96	1	286.10	1
Verma 1974 [47]	130.4	288.50	1	288.14	1	288.36	1	288.54	1
Verma 1974 [47]	169.6	290.70	1	290.20	1	290.41	1	290.65	1
Verma 1974 [47]	185.5	291.20	1	290.87	1	291.09	1	291.34	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0014</b>		<b>0.0005</b>		<b>0.0010</b>	

**Tabla 17.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1962 [48]	47.12	290.25	1	289.90	1	290.13	1	290.16	1
Van Cleeff 1962 [48]	55.73	291.05	1	290.69	1	290.94	1	290.97	1
Van Cleeff 1962 [48]	58.67	291.25	1	290.87	1	291.13	1	291.16	1
Van Cleeff 1962 [48]	62.72	291.45	1	291.06	1	291.33	1	291.35	1
Van Cleeff 1962 [48]	68.60	291.65	1	291.27	1	291.55	1	291.57	1
Van Cleeff 1962 [48]	77.92	291.85	1	291.55	1	291.85	1	291.87	1
Van Cleeff 1962 [48]	85.11	292.05	1	291.75	1	292.05	1	292.07	1
Van Cleeff 1962 [48]	92.20	292.25	1	291.93	1	292.24	1	292.25	1
Van Cleeff 1962 [48]	100.72	292.45	1	292.14	1	292.46	1	292.47	1
Van Cleeff 1962 [48]	107.40	292.65	1	292.29	1	292.61	1	292.62	1
Van Cleeff 1962 [48]	120.57	292.85	1	292.58	1	292.91	1	292.92	1
Van Cleeff 1962 [48]	138.81	293.25	1	292.95	1	293.29	1	293.30	1
Van Cleeff 1962 [48]	148.95	293.45	1	293.14	1	293.50	1	293.51	1
Van Cleeff 1962 [48]	193.53	294.25	1	293.94	1	294.34	1	294.33	1
Van Cleeff 1962 [48]	218.86	294.65	1	294.36	1	294.78	1	294.77	1
Van Cleeff 1962 [48]	251.29	295.25	1	294.87	1	295.32	1	295.30	1
Van Cleeff 1962 [48]	286.75	295.75	1	295.41	1	295.88	1	295.86	1
Van Cleeff 1962 [48]	316.13	296.25	1	295.84	1	296.33	1	296.31	1
Van Cleeff 1962 [48]	338.42	296.65	1	296.15	1	296.65	1	296.63	1
Van Cleeff 1962 [48]	381.99	297.25	1	296.75	1	297.28	1	297.26	1
Van Cleeff 1962 [48]	407.33	297.65	1	297.09	1	297.64	1	297.61	1

Tabla 17. Continuación

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1962 [48]	448.87	298.25	1	297.63	1	298.21	1	298.18	1
Van Cleeff 1962 [48]	455.96	298.35	1	297.72	1	298.30	1	298.27	1
Van Cleeff 1962 [48]	539.05	299.45	1	298.77	1	299.40	1	299.37	1
Van Cleeff 1962 [48]	616.05	300.45	1	299.70	1	300.38	1	300.34	1
Van Cleeff 1962 [48]	678.88	301.25	1	300.44	1	301.15	1	301.12	1
Van Cleeff 1962 [48]	717.38	301.65	1	300.89	1	301.62	1	301.59	1
Van Cleeff 1962 [48]	754.87	302.15	1	301.30	1	302.07	1	302.04	1
Van Cleeff 1962 [48]	788.31	302.45	1	301.70	1	302.47	1	302.44	1
Van Cleeff 1962 [48]	855.18	303.35	1	302.46	1	303.25	1	303.23	1
Van Cleeff 1962 [48]	892.67	303.65	1	302.87	1	303.68	1	303.67	1
Van Cleeff 1962 [48]	966.64	304.55	1	303.69	1	304.53	1	304.52	1
Van Cleeff 1962 [48]	1028.45	305.05	1	304.36	1	305.22	1	305.22	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0018</b>		<b>0.00025</b>		<b>0.00026</b>	

**Tabla 18.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin Ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Deaton 1946 [38]	3.13	263.54	3	264.29	3	263.43	3	263.66	3
Deaton 1946 [38]	3.57	266.48	3	267.45	3	266.43	3	266.42	3
Deaton 1946 [38]	4.05	269.26	3	270.50	3	269.33	3	269.08	3
Deaton 1946 [38]	4.57	272.03	3	273.26	1	272.21	3	271.71	3
Deaton 1946 [38]	5.10	273.70	1	274.23	1	273.71	1	273.50	1
Deaton 1946 [38]	5.79	274.82	1	275.36	1	274.75	1	274.57	1
Deaton 1946 [38]	6.62	275.93	1	276.53	1	275.84	1	275.69	1
Deaton 1946 [38]	8.13	277.59	1	278.35	1	277.52	1	277.41	1
Deaton 1946 [38]	9.31	278.70	1	279.52	1	278.60	1	278.53	1
Deaton 1946 [38]	10.07	279.26	1	280.21	1	279.23	1	279.18	1
Deaton 1946 [38]	10.82	279.82	1	280.83	1	279.80	1	279.77	1
Deaton 1946 [38]	11.65	280.37	1	281.46	1	280.38	1	280.37	1
Deaton 1946 [38]	12.54	280.92	1	282.10	1	280.96	1	280.98	1
Deaton 1946 [38]	13.44	281.48	1	282.68	1	281.49	1	281.53	1
Deaton 1946 [38]	14.47	282.03	1	283.31	1	282.05	1	282.12	1
Deaton 1946 [38]	15.58	282.59	1	283.92	1	282.61	1	282.70	1
Deaton 1946 [38]	16.89	283.15	1	284.58	1	283.21	1	283.33	1
Deaton 1946 [38]	19.85	284.26	1	285.88	1	284.37	1	284.56	1
Deaton 1946 [38]	23.03	285.37	1	287.03	1	285.39	1	285.63	1
Deaton 1946 [38]	27.30	286.48	1	288.27	1	286.49	1	286.79	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0040</b>		<b>0.0002</b>		<b>0.0006</b>	

**Tabla 19.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Holder 1982 [49]	0.48	247.90	4	248.28	4	247.90	4	247.97	4
Holder 1982 [49]	0.58	251.40	4	251.77	4	251.41	4	251.45	4
Holder 1982 [49]	0.70	255.40	4	255.11	4	254.76	4	254.78	4
Holder 1982 [49]	0.81	258.20	4	258.06	4	257.72	4	257.72	4
Holder 1982 [49]	0.90	260.80	4	260.21	4	259.89	4	259.87	4
Holder 1982 [49]	0.94	260.90	4	261.07	4	260.75	4	260.72	4
Deaton 1946 [38]	0.99	261.20	4	262.16	4	261.84	4	261.80	4
Deaton 1946 [38]	1.15	264.15	4	265.09	4	264.79	4	264.73	4
Deaton 1946 [38]	1.32	267.43	4	267.85	4	267.56	4	267.48	4
Deaton 1946 [38]	1.35	267.59	4	268.31	4	268.02	4	267.93	4
Deaton 1946 [38]	1.49	269.82	4	270.41	4	270.14	4	270.03	4
Deaton 1946 [38]	1.66	272.26	4	272.84	4	272.58	4	272.45	4
Deaton 1946 [38]	1.71	272.87	4	273.21	2	273.16	2	273.11	4
Deaton 1946 [38]	1.81	273.37	2	273.46	2	273.40	2	273.37	2
Deaton 1946 [38]	1.91	273.59	2	273.72	2	273.67	2	273.64	2
Deaton 1946 [38]	1.93	273.76	2	273.74	2	273.69	2	273.66	2
Deaton 1946 [38]	2.04	273.87	2	274.02	2	273.97	2	273.94	2
Deaton 1946 [38]	2.91	275.54	2	275.60	2	275.56	2	275.52	2
Deaton 1946 [38]	4.0	276.93	2	277.02	2	276.98	2	276.94	2
Robinson 1971 [50]	4.55	277.80	2	277.56	2	277.52	2	277.48	2
Robinson 1971 [50]	5.52	278.90	2	278.38	2	278.34	2	278.30	2
<b>RMDS</b>				<b>0.0017</b>		<b>0.00148</b>		<b>0.00142</b>	

**Tabla 20.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste A	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Holder 1982 [49]	0.18	241.40	4	244.53	4	240.06	4	241.60	4
Holder 1982 [49]	0.20	243.40	4	246.84	4	242.38	4	243.73	4
Holder 1982 [49]	0.26	248.40	4	251.44	4	247.00	4	248.00	4
Holder 1982 [49]	0.35	253.70	4	256.53	4	252.11	4	252.70	4
Holder 1982 [49]	0.43	256.50	4	260.19	4	255.79	4	256.07	4
Holder 1982 [49]	0.53	259.70	4	264.43	4	260.06	4	259.97	4
Holder 1982 [49]	0.66	263.30	4	268.66	4	264.32	4	263.85	4
Holder 1982 [49]	0.85	268.10	4	273.28	2	269.47	4	268.53	4
Holder 1982 [49]	0.90	269.40	4	273.50	2	270.46	4	269.43	4
Holder 1982 [49]	0.91	269.50	4	273.58	2	270.83	4	269.77	4
Schneider 1968 [51]	0.95	271.15	4	273.77	2	271.68	4	270.53	4
Schneider 1968 [51]	1.03	272.15	4	274.14	2	273.19	2	272.06	4
Schneider 1968 [51]	1.05	272.27	4	274.22	2	273.28	2	272.44	4
Schneider 1968 [51]	1.09	272.76	4	274.39	2	273.44	2	273.12	4
Schneider 1968 [51]	1.09	273.10	4	274.41	2	273.46	2	273.16	2
Schneider 1968 [51]	1.09	273.15	2	274.42	2	273.47	2	273.17	2
Schneider 1968 [51]	1.17	273.40	2	274.72	2	273.78	2	273.47	2
Schneider 1968 [51]	1.24	273.63	2	274.99	2	274.05	2	273.74	2
Schneider 1968 [51]	1.30	273.90	2	275.21	2	274.27	2	273.94	2
Schneider 1968 [51]	1.37	274.15	2	275.454	2	274.51	2	274.18	2

**Tabla 20.** Continuación

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Schneider 1968 [51]	1.41	274.41	2	275.57	2	274.63	2	274.30	2
Schneider 1968 [51]	1.63	274.91	2	276.21	2	275.27	2	274.93	2
Schneider 1968 [51]	1.65	274.98	2	276.27	2	275.34	2	274.99	2
Schneider 1968 [51]	1.67	275.05	2	276.33	2	275.39	2	275.05	2
<b>RMDS</b>				<b>0.01</b>		<b>0.003</b>		<b>0.001</b>	

**Tabla 21.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas N<sub>2</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1960 [52]	137.80	271.55	2	266.35	4	270.80	4	271.79	4
Van Cleeff 1960 [52]	144.89	272.05	2	268.41	4	272.34	2	272.53	2
Van Cleeff 1960 [52]	153.00	272.55	2	270.69	4	272.88	2	273.05	2
Van Cleeff 1960 [52]	159.08	272.85	2	272.06	2	273.27	2	273.42	2
Van Cleeff 1960 [52]	160.09	273.15	2	272.12	2	273.33	2	273.48	2
Van Cleeff 1960 [52]	166.17	273.35	2	272.47	2	273.70	2	273.83	2
Van Cleeff 1960 [52]	175.29	273.95	2	272.97	2	274.23	2	274.34	2
Van Cleeff 1960 [52]	177.32	274.15	2	273.08	2	274.35	2	274.45	2
Van Cleeff 1960 [52]	191.50	274.85	2	273.79	2	275.10	2	275.18	2
Van Cleeff 1960 [52]	196.57	275.25	2	274.04	2	275.36	2	275.42	2
Van Cleeff 1960 [52]	206.70	275.55	2	274.50	2	275.85	2	275.89	2
Van Cleeff 1960 [52]	215.82	275.85	2	274.90	2	276.27	2	276.30	2

**Tabla 21.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1960 [52]	223.93	276.25	2	275.24	2	276.63	2	276.65	2
Van Cleeff 1960 [52]	231.02	276.55	2	275.53	2	276.94	2	276.94	2
Van Cleeff 1960 [52]	248.25	277.25	2	276.19	2	277.63	2	277.61	2
Van Cleeff 1960 [52]	273.58	278.25	2	277.07	2	278.57	2	278.51	2
Van Cleeff 1960 [52]	282.69	278.65	2	277.37	2	278.89	2	278.81	2
Van Cleeff 1960 [52]	298.91	279.15	2	277.87	2	279.42	2	279.33	2
Van Cleeff 1960 [52]	302.96	279.25	2	278.00	2	279.55	2	279.45	2
Van Cleeff 1960 [52]	339.44	280.25	2	279.02	2	280.63	2	280.50	2
Van Cleeff 1960 [52]	374.90	281.25	2	279.90	2	281.57	2	281.41	2
Van Cleeff 1960 [52]	386.05	281.65	2	280.17	2	281.85	2	281.67	2
Van Cleeff 1960 [52]	414.42	282.25	2	280.80	2	282.51	2	282.32	2
Van Cleeff 1960 [52]	459.00	283.25	2	281.70	2	283.47	2	283.25	2
Van Cleeff 1960 [52]	506.62	284.25	2	282.57	2	284.39	2	284.15	2
Van Cleeff 1960 [52]	522.84	284.65	2	282.84	2	284.68	2	284.43	2
Van Cleeff 1960 [52]	554.25	285.25	2	283.35	2	285.20	2	284.96	2
Van Cleeff 1960 [52]	614.03	286.25	2	284.24	2	286.17	2	285.89	2
Van Cleeff 1960 [52]	677.86	287.25	2	285.10	2	287.07	2	286.78	2
Van Cleeff 1960 [52]	712.30	287.75	2	285.53	2	287.53	2	287.23	2
Van Cleeff 1960 [52]	745.75	288.35	2	285.92	2	287.94	2	287.64	2
Van Cleeff 1960 [52]	814.65	289.25	2	286.68	2	288.74	2	288.43	2



**Tabla 21.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1960 [52]	893.69	290.25	2	287.46	2	289.57	2	289.26	2
Van Cleeff 1960 [52]	922.06	290.65	2	287.72	2	289.85	2	289.54	2
Van Cleeff 1960 [52]	958.53	291.05	2	288.05	2	290.20	2	289.89	2
<b>RMDS</b>				<b>0.0069</b>		<b>0.0014</b>		<b>0.0017</b>	

**Tabla 22.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas H<sub>2</sub>S. Fijando *P*

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Selleck 1952 [53]	0.34	250.48	3	248.51	3	250.57	3	247.97	3
Selleck 1952 [53]	0.44	255.37	3	253.5	3	255.60	3	253.24	3
Selleck 1952 [53]	0.50	258.15	3	256.31	3	258.36	3	256.15	3
Selleck 1952 [53]	0.56	260.93	3	258.80	3	260.85	3	258.77	3
Selleck 1952 [53]	0.64	263.70	3	261.55	3	263.60	3	261.68	3
Selleck 1952 [53]	0.69	265.32	3	263.17	3	265.22	3	263.38	3
Selleck 1952 [53]	0.72	266.48	3	264.26	3	266.31	3	264.54	3
Selleck 1952 [53]	0.81	269.26	3	266.92	3	268.97	3	267.35	3
Selleck 1952 [53]	0.90	272.04	3	269.34	3	271.39	3	269.91	3
Selleck 1952 [53]	0.93	272.76	3	270.05	3	272.09	3	270.66	3
Selleck 1952 [53]	1.57	277.59	1	276.92	1	277.75	1	277.33	1
Selleck 1952 [53]	2.80	283.15	1	282.65	1	283.45	1	283.19	1

**Tabla 22.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Selleck 1952 [53]	3.44	285.15	1	284.72	1	285.50	1	285.30	1
Selleck 1952 [53]	4.90	288.70	1	288.37	1	289.14	1	289.04	1
Selleck 1952 [53]	6.89	291.82	1	291.50	1	292.25	1	292.24	1
Selleck 1952 [53]	8.90	294.26	1	293.92	1	294.66	1	294.71	1
Selleck 1952 [53]	10.34	295.70	1	295.30	1	296.03	1	296.13	1
Selleck 1952 [53]	13.79	298.48	1	297.84	1	298.57	1	298.74	1
Selleck 1952 [53]	15.96	299.82	1	299.07	1	299.79	1	299.99	1
Selleck 1952 [53]	17.24	300.48	1	299.69	1	300.41	1	300.63	1
Selleck 1952 [53]	20.68	302.04	1	301.08	1	301.80	1	302.07	1
Selleck 1952 [53]	22.38	302.65	1	301.65	1	302.37	1	302.66	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0059</b>		<b>0.0011</b>		<b>0.0054</b>	

**Tabla 23.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas CO<sub>2</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Larson 1955 [54]	5.45	256.80	3	251.30	3	255.93	3	249.80	3
Larson 1955 [54]	7.52	264.00	3	259.04	3	263.61	3	259.085	3
Larson 1955 [54]	8.69	267.40	3	262.65	3	267.18	3	263.46	3
Larson 1955 [54]	9.24	268.90	3	264.20	3	268.72	3	265.36	3
Larson 1955 [54]	9.72	270.00	3	265.49	3	269.99	3	266.95	3
Larson 1955 [54]	10.00	270.70	3	266.22	3	270.72	3	267.85	3
Larson 1955 [54]	10.27	271.04	3	266.91	3	271.40	3	268.70	3
Larson 1955 [54]	10.41	271.70	3	267.26	3	271.75	3	269.14	3
Larson 1955 [54]	10.48	271.80	3	267.44	3	271.92	3	269.35	3
Larson 1955 [54]	10.89	272.20	1	268.43	3	272.72	1	270.59	3
Larson 1955 [54]	11.10	272.50	1	268.93	3	272.88	1	271.21	3
Larson 1955 [54]	12.00	273.10	1	270.98	3	273.52	1	272.95	1
Larson 1955 [54]	12.34	273.40	1	271.72	3	273.75	1	273.22	1
Larson 1955 [54]	12.41	273.50	1	271.87	3	273.79	1	273.28	1
Larson 1955 [54]	13.17	273.90	1	272.86	1	274.28	1	273.86	1
Larson 1955 [54]	13.51	274.10	1	273.09	1	274.49	1	274.11	1
Larson 1955 [54]	13.86	274.40	1	273.32	1	274.69	1	274.36	1
Larson 1955 [54]	15.10	275.00	1	274.09	1	275.38	1	275.19	1
Larson 1955 [54]	14.96	275.10	1	274.01	1	275.301	1	275.10	1

**Tabla 23.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Larson 1955 [54]	16.34	275.70	1	274.79	1	276.01	1	275.94	1
Larson 1955 [54]	16.82	276.00	1	275.05	1	276.24	1	276.22	1
Larson 1955 [54]	17.17	276.20	1	275.23	1	276.40	1	276.41	1
Larson 1955 [54]	18.06	276.50	1	275.67	1	276.79	1	276.89	1
Larson 1955 [54]	18.89	276.90	1	276.07	1	277.14	1	277.31	1
Larson 1955 [54]	19.51	277.20	1	276.34	1	277.39	1	277.61	1
Larson 1955 [54]	21.37	277.80	1	277.12	1	278.08	1	278.45	1
Larson 1955 [54]	21.65	278.00	1	277.23	1	278.18	1	278.57	1
Larson 1955 [54]	23.44	278.60	1	277.90	1	278.77	1	279.29	1
Larson 1955 [54]	24.48	278.80	1	278.26	1	279.09	1	279.68	1
Larson 1955 [54]	25.30	279.10	1	278.52	1	279.33	1	279.97	1
Larson 1955 [54]	25.44	279.20	1	278.57	1	279.37	1	280.02	1
Larson 1955 [54]	27.30	279.80	1	279.14	1	279.88	1	280.63	1
Larson 1955 [54]	28.61	280.10	1	279.50	1	280.20	1	281.03	1
Larson 1955 [54]	29.23	280.20	1	279.67	1	280.35	1	281.22	1
Larson 1955 [54]	30.20	280.50	1	279.92	1	280.58	1	281.49	1
Larson 1955 [54]	31.58	280.80	1	280.26	1	280.88	1	281.86	1
Larson 1955 [54]	32.82	281.10	1	280.55	1	281.13	1	282.17	1
Larson 1955 [54]	34.75	281.50	1	280.97	1	281.50	1	282.63	1

**Tabla 23.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Larson 1955 [54]	36.34	281.90	1	281.29	1	281.78	1	282.98	1
Larson 1955 [54]	36.89	282.00	1	281.39	1	281.88	1	283.10	1
Larson 1955 [54]	38.68	282.30	1	281.72	1	282.17	1	283.45	1
Larson 1955 [54]	44.68	283.10	1	282.64	1	282.98	1	284.48	1
Larson 1955 [54]	45.02	283.20	1	282.68	1	283.02	1	284.53	1
<b>RMDS</b>				<b>0.009</b>		<b>0.001</b>		<b>0.0073</b>	

**Tabla 24.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas Xe. Fijando *P*

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Barrer 1967 [36]	0.06	211.20	3	215.89	4	211.85	3	210.50	3
Barrer 1967 [36]	0.13	223.00	3	227.49	4	223.38	3	223.25	3
Barrer 1967 [36]	0.19	229.40	3	233.65	4	229.52	3	230.11	3
Barrer 1967 [36]	0.31	238.20	3	242.16	4	237.99	3	239.67	3
Barrer 1967 [36]	0.65	253.30	3	257.20	4	252.98	3	256.87	3
Barrer 1967 [36]	1.21	268.20	3	271.41	4	267.17	3	273.27	1
<b>RMDS</b>				<b>0.018</b>		<b>0.0022</b>		<b>0.010</b>	

**Tabla 25.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas c-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Hafemann 1969 [55]	0.09	237.20	3	237.34	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.10	240.22	3	240.33	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.13	243.62	3	243.71	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.15	246.16	3	246.27	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.19	249.32	3	249.41	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.22	252.23	3	252.22	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.27	255.14	3	255.20	3	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.31	257.92	3	258.13	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.37	261.14	3	261.76	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.44	264.17	3	265.18	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.31	258.09	3	258.10	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.36	261.10	4	261.17	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.36	261.13	4	261.02	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.41	264.09	4	263.86	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.47	266.71	4	266.48	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.48	267.10	4	267.04	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.55	270.03	4	269.8	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.60	272.04	4	271.73	4	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.63	273.15	2	272.78	4	-	-	-	-

Tabla 25. Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Hafemann 1969 [55]	0.7011	273.62	2	273.60	2	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.703	273.62	2	273.62	2	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.76	273.99	2	273.99	2	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.762	274.02	2	274.00	2	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.79	274.25	2	274.19	2	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	0.90	274.99	2	274.93	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.03	276.02	1	276.02	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.15	276.88	1	276.84	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.25	277.71	1	277.54	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.30	277.93	1	277.83	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.46	278.82	1	278.77	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.50	278.90	1	278.94	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.72	280.03	1	280.05	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	1.96	281.09	1	281.09	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	2.10	281.62	1	281.61	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	2.19	281.92	1	281.96	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	2.25	282.16	1	282.15	1	-	-	-	-
Hafemann 1969 [55]	5.66	289.36	1	289.35	1	-	-	-	-
<b>RMDS</b>				<b>0.0009</b>		-		-	

**Tabla 26.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas O<sub>2</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1965 [56]	98.99	267.75	4	279.45	2	267.65	4	269.12	4
Van Cleeff 1965 [56]	99.50	267.95	4	279.50	2	267.91	4	269.31	4
Van Cleeff 1965 [56]	100.01	268.65	4	279.56	2	268.16	4	269.51	4
Van Cleeff 1965 [56]	100.01	268.85	4	279.56	2	268.16	4	269.51	4
Van Cleeff 1965 [56]	102.95	269.05	4	279.85	2	269.64	4	270.62	4
Van Cleeff 1965 [56]	103.25	269.25	4	279.88	2	269.79	4	270.74	4
Van Cleeff 1965 [56]	103.86	269.65	4	279.93	2	270.09	4	270.97	4
Van Cleeff 1965 [56]	103.86	269.75	4	279.93	2	270.09	4	270.97	4
Van Cleeff 1965 [56]	105.58	270.55	4	280.10	2	270.94	4	271.60	4
Van Cleeff 1965 [56]	106.59	270.65	4	280.20	2	271.44	4	271.98	4
Van Cleeff 1965 [56]	107.61	271.95	2	280.29	2	271.93	4	272.34	2
Van Cleeff 1965 [56]	109.94	272.15	2	280.50	2	272.47	2	272.54	2
Van Cleeff 1965 [56]	112.06	272.35	2	280.69	2	272.66	2	272.72	2
Van Cleeff 1965 [56]	115.00	272.55	2	280.95	2	272.91	2	272.96	2
Van Cleeff 1965 [56]	118.14	272.85	2	281.22	2	273.17	2	273.21	2
Van Cleeff 1965 [56]	121.08	273.15	2	281.46	2	273.40	2	273.43	2
Van Cleeff 1965 [56]	127.97	273.65	2	281.99	2	273.93	2	273.93	2
Van Cleeff 1965 [56]	138.31	274.15	2	282.75	2	274.67	2	274.62	2
Van Cleeff 1965 [56]	140.84	274.65	2	282.92	2	274.84	2	274.78	2



Tabla 26. Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1965 [56]	143.88	274.85	2	283.13	2	275.04	2	274.97	2
Van Cleeff 1965 [56]	149.45	275.15	2	283.49	2	275.39	2	275.30	2
Van Cleeff 1965 [56]	160.09	275.85	2	284.13	2	276.02	2	275.89	2
Van Cleeff 1965 [56]	177.32	276.75	2	285.08	2	276.94	2	276.74	2
Van Cleeff 1965 [56]	196.57	277.85	2	286.01	2	277.85	2	277.57	2
Van Cleeff 1965 [56]	210.76	278.15	2	286.63	2	278.46	2	278.12	2
Van Cleeff 1965 [56]	216.83	278.45	2	286.88	2	278.70	2	278.34	2
Van Cleeff 1965 [56]	216.83	278.55	2	286.88	2	278.70	2	278.34	2
Van Cleeff 1965 [56]	235.07	279.15	2	287.58	2	279.38	2	278.95	2
Van Cleeff 1965 [56]	263.44	280.15	2	288.55	2	280.32	2	279.78	2
Van Cleeff 1965 [56]	299.92	281.25	2	289.62	2	281.35	2	280.69	2
Van Cleeff 1965 [56]	312.08	281.75	2	289.94	2	281.66	2	280.95	2
Van Cleeff 1965 [56]	324.24	281.95	2	290.24	2	281.96	2	281.20	2
Van Cleeff 1965 [56]	377.94	283.25	2	291.43	2	283.11	2	282.17	2
Van Cleeff 1965 [56]	386.05	283.45	2	291.60	2	283.27	2	282.29	2
Van Cleeff 1965 [56]	409.35	283.75	2	292.04	2	283.69	2	282.64	2
Van Cleeff 1965 [56]	443.80	284.15	2	292.63	2	284.27	2	283.09	2
Van Cleeff 1965 [56]	477.24	285.25	2	293.15	2	284.77	2	283.48	2
Van Cleeff 1965 [56]	526.89	286.25	2	293.85	2	285.44	2	283.98	2

**Tabla 26.** Continuación

Referencia	Experimental		Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Van Cleeff 1965 [56]	550.19	286.35	2	294.15	2	285.73	2	284.19	2
Van Cleeff 1965 [56]	604.91	287.25	2	294.78	2	286.34	2	284.62	2
Van Cleeff 1965 [56]	606.94	287.35	2	294.80	2	286.36	2	284.63	2
Van Cleeff 1965 [56]	670.77	288.15	2	295.45	2	286.98	2	285.04	2
Van Cleeff 1965 [56]	753.86	289.25	2	296.16	2	287.67	2	285.45	2
Van Cleeff 1965 [56]	847.08	290.25	2	296.84	2	288.31	2	285.79	2
Van Cleeff 1965 [56]	891.66	290.75	2	297.12	2	288.58	2	285.91	2
Van Cleeff 1965 [56]	950.43	291.15	2	297.46	2	288.90	2	286.04	2
<b>RMDS</b>				<b>0.0314</b>		<b>0.0022</b>		<b>0.0061</b>	

**Tabla 27.** Temperatura incipiente de formación para hidrato de gas C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Fijando *P*

Referencia	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso	<i>T</i> (K)	Caso
Clark 1964 [57]	4.63	272.99	2	267.45	4	-	-	272.85	4
Clark 1964 [57]	4.68	273.04	2	267.73	4	-	-	273.12	4
Clark 1964 [57]	4.73	273.09	2	268.00	4	-	-	273.17	2
Clark 1964 [57]	4.81	273.16	2	268.37	4	-	-	273.24	2
Clark 1964 [57]	5.05	273.37	2	269.58	4	-	-	273.46	2
Clark 1964 [57]	5.18	273.47	2	270.19	4	-	-	273.57	2
Clark 1964 [57]	5.32	273.59	2	270.85	4	-	-	273.69	2
Clark 1964 [57]	5.40	273.64	2	271.21	4	-	-	273.75	2
Clark 1964 [57]	5.47	273.71	2	271.55	4	-	-	273.81	2
Clark 1964 [57]	5.52	273.74	2	271.76	4	-	-	273.85	2
Clark 1964 [57]	5.78	273.95	2	272.27	4	-	-	274.05	2
Clark 1964 [57]	5.93	274.05	2	272.28	4	-	-	274.16	2
Clark 1964 [57]	5.99	274.09	2	272.29	4	-	-	274.20	2
<b>RMDS</b>				<b>0.013</b>		<b>-</b>		<b>0.0004</b>	

## Tablas para Mezclas binarias

- Mezcla Metano-Etileno

**Tabla 28.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 5.6 %-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 94.4 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Ma 2001 [58]	5.6 % CH <sub>4</sub> - 94.40 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.12	273.70	1	5.99	1	6.02	1	6.33	1
		11.78	278.20	1	10.10	1	10.08	1	10.86	1
		15.92	281.20	1	14.37	1	14.29	1	15.67	1
		19.56	283.20	1	18.27	1	18.12	1	20.15	1
		29.16	286.20	1	26.59	1	26.24	1	30.00	1
<b>RMDS</b>				<b>0.1157</b>		<b>0.1188</b>		<b>0.0635</b>		

**Tabla 29.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 34.09 %-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 65.91 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Ma 2001 [58]	34.09 % CH <sub>4</sub> -65.91 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.84	273.70	1	7.26	1	7.31	1	7.64	1
		12.92	278.20	1	11.91	1	11.96	1	12.74	1
		17.55	281.20	1	16.62	1	16.67	1	18.01	1
		22.20	283.20	1	20.84	1	20.88	1	22.80	1
		31.15	286.20	1	29.58	1	29.61	1	32.99	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0644</b>		<b>0.0608</b>		<b>0.0339</b>		

**Tabla 30.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 64.28 %-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 35.72 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Ma 2001 [58]	64.28 % CH <sub>4</sub> -35.72 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11.46	273.70	1	10.22	1	10.28	1	10.74	1
		18.75	278.20	1	16.51	1	16.59	1	17.65	1
		24.06	281.20	1	22.86	1	22.95	1	24.77	1
		31.20	283.20	1	28.56	1	28.65	1	31.27	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0943</b>		<b>0.0904</b>		<b>0.0454</b>	

**Tabla 31.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 85.69 %-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 14.31 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Ma 2001 [58]	85.69 % CH <sub>4</sub> -14.31 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.00	273.70	1	15.84	1	15.82	1	16.66	1
		27.14	278.20	1	25.35	1	25.29	1	27.16	1
		37.58	281.20	1	35.02	1	34.89	1	38.09	1
		46.40	283.20	1	43.76	1	43.56	1	48.22	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0815</b>		<b>0.0838</b>		<b>0.0426</b>	

**Tabla 32.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 92.87 %-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 7.13 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Ma 2001 [58]	92.87 % CH <sub>4</sub> -7.13 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22.30	273.70	1	20.03	1	19.88	1	21.09	1
		34.48	278.20	1	31.85	1	31.57	1	34.18	1
		47.20	281.20	1	43.86	1	43.41	1	47.86	1
		60.02	283.20	1	54.74	1	54.12	1	60.57	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0849</b>		<b>0.0935</b>		<b>0.0288</b>	

- Mezcla Metano-Etano

**Tabla 33.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 1.6 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 98.4 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso
Holder 1980 [59]	1.6 % CH <sub>4</sub> - 98.4 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		18.10	283.90	1	15.67	1	18.52	1	18.38	1
			23.10	285.70	1	19.54	1	23.91	1	23.47	1
			27.10	286.60	1	21.92	1	27.43	1	26.74	1
			30.80	287.80	1	25.72	1	33.58	1	32.36	1
		<b>RMDS</b>			<b>0.1623</b>		<b>0.0502</b>		<b>0.0285</b>		

**Tabla 34.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 4.7 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 95.3 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso
Holder 1980 [59]	4.7 % CH <sub>4</sub> - 95.3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		9.90	279.40	1	9.43	1	10.41	1	10.58	1
			13.40	281.50	1	12.01	1	13.54	1	13.67	1
			17.10	283.30	1	14.83	1	17.07	1	17.14	1
			21.70	285.30	1	18.89	1	22.36	1	22.31	1
			25.10	286.40	1	21.68	1	26.18	1	26.04	1
			29.90	287.60	1	25.37	1	31.51	1	31.24	1
		<b>RMDS</b>			<b>0.12167</b>		<b>0.03766</b>		<b>0.03963</b>		

**Tabla 35.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 17.7 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 82.3 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1980 [59]	17.7 % CH <sub>4</sub> - 82.3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.20	281.60	1	13.22	1	14.30	1	14.63	1
		17.70	283.30	1	16.09	1	17.59	1	18.01	1
		21.40	284.80	1	19.22	1	21.24	1	21.77	1
		26.60	286.20	1	22.81	1	25.49	1	26.19	1
		30.00	287.00	1	25.24	1	28.41	1	29.27	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1173</b>		<b>0.0305</b>		<b>0.0217</b>	

**Tabla 36.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 56.4 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 43.6 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	56.4 % CH <sub>4</sub> - 43.6 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.44	274.82	1	9.25	1	9.23	1	9.45	1
		12.89	277.59	1	12.49	1	12.54	1	12.83	1
		17.58	280.37	1	16.94	1	17.10	1	17.49	1
		24.34	283.15	1	23.19	1	23.54	1	24.08	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0352</b>		<b>0.0278</b>		<b>0.0064</b>	

**Tabla 37.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 90.4 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 9.6 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	90.4 % CH <sub>4</sub> - 9.6 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15.24	274.82	2	19.69	1	19.26	1	15.77	2
		20.96	277.59	2	26.38	1	25.84	1	21.16	2
		28.89	280.37	2	35.63	1	34.95	1	28.42	2
		39.64	283.15	2	48.80	1	47.89	1	38.31	2
<b>RMDS</b>					<b>0.2551</b>		<b>0.2297</b>		<b>0.0261</b>	

**Tabla 38.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 95 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 5 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	95 % CH <sub>4</sub> -5 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18.41	274.82	2	23.83	1	23.29	1	18.69	2
		25.30	277.59	2	31.77	1	31.08	1	24.96	2
		34.47	280.37	2	42.72	1	41.81	1	33.40	2
		47.71	283.15	2	58.23	1	56.98	1	44.93	2
<b>RMDS</b>					<b>0.2539</b>		<b>0.2267</b>		<b>0.0345</b>	

**Tabla 39.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 97.1 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 2.9 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	97.1% CH <sub>4</sub> - 2.9 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	21.58	274.82	2	26.41	1	25.82	1	22.75	2
		29.58	277.59	2	35.08	1	34.32	1	30.36	2
		40.33	280.37	2	46.99	1	45.97	1	40.66	2
<b>RMDS</b>					<b>0.1932</b>		<b>0.1672</b>		<b>0.0352</b>	

**Tabla 40.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 97.8 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 2.2 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1980 [59]	97.8 % CH <sub>4</sub> - 2.2 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	23.65	274.82	2	27.41	1	26.80	1	24.70	2
		32.27	277.59	2	36.35	1	35.56	1	32.96	2
		44.13	280.37	2	48.60	1	47.54	1	44.20	2
		56.67	282.59	2	61.86	1	60.48	1	56.24	2
		60.88	283.15	2	65.82	1	64.34	1	59.81	2
<b>RMDS</b>					<b>0.1153</b>		<b>0.0916</b>		<b>0.0237</b>	



**Tabla 41.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 98.8 %-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1.2 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	98.8% CH <sub>4</sub> - 1.2% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	28.61	274.82	2	28.97	1	28.35	1	28.18	2
		38.06	277.59	2	38.32	1	37.49	1	37.63	2
		50.88	280.37	2	51.09	1	49.97	1	50.14	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0085</b>		<b>0.0145</b>		<b>0.0138</b>	

- **Mezcla Metano-Propano**

**Tabla 42.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 36.2 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 63.8 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	36.2% CH <sub>4</sub> - 63.8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.72	274.80	2	2.70	2	2.73	2	2.70	2
		4.36	277.60	2	4.37	2	4.41	2	4.36	2
		6.87	280.40	2	6.92	2	6.98	2	6.90	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0055</b>		<b>0.0120</b>		<b>0.0054</b>	

**Tabla 43.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 71.2 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 28.8 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	71.2% CH <sub>4</sub> - 28.8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.65	274.80	2	3.74	2	3.78	2	3.62	2
		5.38	277.60	2	5.60	2	5.65	2	5.42	2
		8.00	280.40	2	8.24	2	8.30	2	7.98	2
		11.51	283.20	2	11.99	2	12.08	2	11.63	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0350</b>		<b>0.0437</b>		<b>0.0078</b>	

**Tabla 44.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 88.3 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 11.7 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	88.3% CH <sub>4</sub> - 11.7% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.52	274.80	2	5.63	2	5.68	2	5.39	2
		7.79	277.60	2	8.11	2	8.17	2	7.78	2
		11.10	280.40	2	11.57	2	11.66	2	11.11	2
		15.58	283.20	2	16.44	2	16.57	2	15.80	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0416</b>		<b>0.0497</b>		<b>0.0132</b>	

**Tabla 45.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 95.2 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 4.8 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	95.2% CH <sub>4</sub> - 4.8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.14	274.80	2	8.38	2	8.45	2	8.03	2
		11.38	277.60	2	11.84	2	11.94	2	11.35	2
		15.86	280.40	2	16.69	2	16.81	2	15.99	2
		22.27	283.20	2	23.56	2	23.73	2	22.56	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0465</b>		<b>0.0543</b>		<b>0.0105</b>	

**Tabla 46.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 97.4 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 2.6 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	97.4% CH <sub>4</sub> - 2.6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.51	274.80	2	10.88	2	10.96	2	10.43	2
		15.93	277.60	2	15.27	2	15.38	2	14.63	2
		21.93	280.40	2	21.44	2	21.59	2	20.54	2
		30.13	283.20	2	30.32	2	30.52	2	28.98	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0362</b>		<b>0.0311</b>		<b>0.0724</b>	

**Tabla 47.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 99 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	99% CH <sub>4</sub> - 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	16.27	274.80	2	15.78	2	15.86	2	15.13	2
		22.55	277.60	2	22.00	2	22.10	2	21.07	2
		31.23	280.40	2	30.84	2	30.98	2	29.50	2
		43.58	283.20	2	43.83	2	43.99	2	41.78	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0206</b>		<b>0.0171</b>		<b>0.0591</b>	

- **Mezcla Metano-CO<sub>2</sub>**

**Tabla 48.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 32 %-CO<sub>2</sub> 68 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	32% CH <sub>4</sub> - 68% CO <sub>2</sub>	25.80	278.20	1	27.64	1	21.78	1	26.10	1
		32.80	280.20	1	35.02	1	27.52	1	32.74	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0695</b>		<b>0.1584</b>		<b>0.0084</b>	

**Tabla 49.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 61 %-CO<sub>2</sub> 39 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	61% CH <sub>4</sub> - 39% CO <sub>2</sub>	54.30	283.10	1	56.88	1	44.89	1	54.22	1
		69.40	285.10	1	73.76	1	57.50	1	69.60	1
		97.80	287.40	1	103.08	1	78.49	1	95.57	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0552</b>		<b>0.1811</b>		<b>0.0133</b>	

**Tabla 50.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 78 %-CO<sub>2</sub> 22 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	78% CH <sub>4</sub> - 22% CO <sub>2</sub>	39.60	279.40	1	41.04	1	34.46	1	40.01	1
		62.30	283.40	1	64.46	1	53.94	1	62.28	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0356</b>		<b>0.1320</b>		<b>0.0074</b>	

**Tabla 51.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 87 %-CO<sub>2</sub> 13 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	87% CH <sub>4</sub> - 13% CO <sub>2</sub>	32.40	276.90	1	33.83	1	29.75	1	33.22	1
		41.80	279.10	1	42.54	1	37.45	1	41.64	1
		53.80	281.60	1	55.69	1	49.03	1	54.29	1
		71.70	284.00	1	73.09	1	64.25	1	70.88	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0311</b>		<b>0.0952</b>		<b>0.0147</b>	

**Tabla 52.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 92 %-CO<sub>2</sub> 8 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Deaton 1946 [38]	92% CH <sub>4</sub> - 8% CO <sub>2</sub>	38.30	277.80	1	38.76	1	35.30	1	38.07	1
		49.10	280.20	1	49.78	1	45.36	1	48.73	1
		68.00	283.20	1	69.03	1	62.87	1	67.21	1
		84.00	285.10	1	85.90	1	78.15	1	83.28	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0164</b>		<b>0.0749</b>		<b>0.0087</b>	

- Mezcla Metano-H<sub>2</sub>S

**Tabla 53.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 77.8 %-H<sub>2</sub>S 22.2 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	77.8% CH <sub>4</sub> - 22.2% H <sub>2</sub> S	10.34	279.82	1	8.53	1	7.90	1	9.03	1
		21.03	287.59	1	19.61	1	18.14	1	21.38	1
		50.68	295.37	1	51.83	1	47.07	1	61.17	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1091</b>		<b>0.1630</b>		<b>0.1405</b>	

**Tabla 54.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 87.5 %-H<sub>2</sub>S 12.5 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	87.5% CH <sub>4</sub> - 12.5% H <sub>2</sub> S	20.68	281.48	1	16.34	1	15.21	1	16.93	1
		35.85	287.32	1	31.32	1	29.07	1	32.95	1
		59.98	292.04	1	57.14	1	52.48	1	61.67	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1441</b>		<b>0.2013</b>		<b>0.1158</b>	

**Tabla 55.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 88.4 %-H<sub>2</sub>S 11.6 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	88.4% CH <sub>4</sub> - 11.6% H <sub>2</sub> S	25.85	284.26	1	23.45	1	21.83	1	24.37	1
		48.26	288.70	1	39.36	1	36.48	1	41.46	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1460</b>		<b>0.2047</b>		<b>0.1077</b>	

**Tabla 56.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 92.85 %-H<sub>2</sub>S 7.15 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	92.85% CH <sub>4</sub> -7.15% H <sub>2</sub> S	22.06	279.26	1	19.18	1	17.98	1	19.44	1
		30.34	282.32	1	26.72	1	25.04	1	27.16	1
		47.92	287.04	1	46.18	1	43.14	1	47.24	1
		67.91	290.09	1	68.77	1	63.86	1	70.87	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0905</b>		<b>0.1398</b>		<b>0.0824</b>	

**Tabla 57.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 96.89 %-H<sub>2</sub>S 3.11 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	96.89% CH <sub>4</sub> -3.11% H <sub>2</sub> S	20.34	276.48	1	22.18	1	21.09	1	22.12	1
		28.27	278.70	1	28.02	1	26.65	1	27.94	1
		42.75	282.87	1	44.20	1	42.02	1	44.03	1
		66.53	287.59	1	78.06	1	73.97	1	77.62	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0993</b>		<b>0.0659</b>		<b>0.0955</b>	

**Tabla 58.** Presión incipiente de formación para hidrato de CH<sub>4</sub> 98.91 %-H<sub>2</sub>S 1.09 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Noaker 1954 [60]	98.91% CH <sub>4</sub> -1.09% H <sub>2</sub> S	32.40	278.43	1	36.72	1	35.47	1	36.28	1
		46.19	282.32	1	55.66	1	53.74	1	54.79	1
		66.88	284.82	1	73.90	1	71.28	1	72.50	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1536</b>		<b>0.1155</b>		<b>0.1366</b>	

- Mezcla Etano-Propano

**Tabla 59.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 28 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 72 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso
Holder 1982 [61]	28 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 72 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		4.60	276.50	2	4.76	2	5.10	2	4.76	2
			5.30	276.90	2	5.20	2	5.60	2	5.20	2
			6.60	277.90	2	6.53	2	7.15	2	6.53	2
		<b>RMDS</b>			<b>0.0233</b>		<b>0.0858</b>		<b>0.0233</b>		

**Tabla 60.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 44.3 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 55.7 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B		
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso
Holder 1982 [61]	44.3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -55.7 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		5.00	275.90	2	5.21	2	5.82	2	5.10	2
			5.70	276.40	2	5.81	2	6.60	2	5.69	2
			6.10	276.70	2	6.20	2	7.07	2	6.08	2
			6.50	277.00	2	6.63	2	7.63	2	6.49	2
			7.20	277.40	2	7.25	2	8.45	2	7.10	2
		<b>RMDS</b>			<b>0.0233</b>		<b>0.1649</b>		<b>0.0111</b>		

**Tabla 61.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 45.9 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 54.1 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	45.9 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -54.1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.00	275.80	2	5.22	2	5.86	2	5.10	2
		5.90	276.40	2	5.95	2	6.78	2	5.82	2
		6.60	277.00	2	6.80	2	7.88	2	6.64	2
		7.70	277.60	2	7.77	2	9.22	2	7.59	2
		8.50	278.00	2	8.52	2	10.28	2	8.31	2
<b>RMDS</b>					<b>0.0248</b>		<b>0.1857</b>		<b>0.0165</b>	

**Tabla 62.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 65.8 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 34.2 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	65.8 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -34.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.40	273.90	2	5.14	2	6.02	2	4.76	2
		4.70	274.20	2	5.48	2	6.47	2	5.07	2
		5.90	275.10	2	6.62	2	8.10	2	6.13	2
		6.90	275.80	2	7.69	2	9.72	2	7.10	2
		8.30	276.20	2	8.38	2	10.85	2	7.74	2
		8.50	276.30	2	8.56	2	11.16	1	7.91	2
		8.70	276.50	2	8.94	2	11.45	1	8.25	2
		10.60	277.60	2*	11.42	2	13.22	1	10.04	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1067</b>		<b>0.3423</b>		<b>0.0617</b>	

\*Puede haber una fase líquida rica en hidrocarburo [61]



**Tabla 63.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 67.8 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 32.2 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	67.8 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -32.2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.50	275.60	2	7.74	2	9.86	1	7.10	2
		8.70	276.10	2	8.62	2	10.51	1	7.90	2
		11.40	277.10	2(1)*	10.73	2	11.96	1	9.53	1
		11.60	277.20	1	10.97	2	12.12	1	9.63	1
		12.20	277.90	1	11.96	1	13.28	1	10.41	1
		13.00	278.60	1	13.01	1	14.58	1	11.25	1
		14.30	279.40	1	14.34	1	16.24	1	12.31	1
		15.60	280.40	1	16.22	1	18.65	1	13.78	1
		16.10	280.60	1	16.63	1	19.18	1	14.10	1
16.30	281.10	1	17.71	1	20.33	1	14.93	1		
<b>RMDS</b>					<b>0.0425</b>		<b>0.1799</b>		<b>0.1273</b>	

\*Puede ser estructura I [61]

**Tabla 64.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 72.9 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 27.1 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	72.9 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -27.1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.90	273.40	2	5.62	2	6.78	2	5.06	2
		5.40	273.90	2	6.24	2	7.34	1	5.61	2
		6.00	274.30	2	6.78	2	7.72	1	6.10	2
		6.10	274.60	2	7.22	2	8.01	1	6.49	2
		7.70	275.30	2	8.11	1	8.75	1	7.51	2
		8.70	275.60	2	8.40	1	9.09	1	8.00	2
		9.20	275.80	2	8.60	1	9.32	1	8.20	1
<b>RMDS</b>					<b>0.1223</b>		<b>0.2612</b>		<b>0.0608</b>	

**Tabla 65.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 74 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 26 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	74 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 26% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.30	274.50	2	7.27	1	7.78	1	6.54	2
		6.90	274.70	2	7.44	1	7.98	1	6.81	2
		7.90	275.20	2	7.89	1	8.50	1	7.56	2
		9.40	276.40	1	9.07	1	9.89	1	8.76	1
		10.20	277.10	1	9.85	1	10.82	1	9.49	1
		11.20	277.70	1	10.57	1	11.69	1	10.17	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0770</b>		<b>0.1254</b>		<b>0.0594</b>	

**Tabla 66.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 81.4 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 18.6 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	81.4 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -18.6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.40	273.10	2	5.59	3	5.90	3	5.79	3
		6.40	273.80	2(1)	6.05	1	6.43	1	6.28	1
		6.60	274.30	1	6.41	1	6.84	1	6.66	1
		7.10	274.70	1	6.71	1	7.19	1	6.98	1
		9.40	276.80	1	8.55	1	9.35	1	8.94	1
		12.10	278.90	1	10.92	1	12.23	1	11.50	1
		13.00	279.60	1	11.87	1	13.40	1	12.52	1
<b>RMDS</b>					<b>0.0689</b>		<b>0.0404</b>		<b>0.0414</b>	

**Tabla 67.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 85 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 15 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	85 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 15% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.40	275.70	1	7.18	1	7.76	1	7.68	1
		9.00	277.20	1	8.53	1	9.37	1	9.19	1
		13.70	280.60	1	12.71	1	14.53	1	13.93	1
<b>RMDS</b>				<b>0.0540</b>		<b>0.0510</b>		<b>0.0273</b>		

**Tabla 68.** Presión incipiente de formación para hidrato de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 85.7 %-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 14.3 %. Fijando *T*

Referencia	Mezcla	Experimental			Sin ajuste		Ajuste A		Ajuste B	
		% mol	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (K)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)	Caso	<i>P</i> (bar)
Holder 1982 [61]	85.7 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -14.3% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.90	279.70	1	11.32	1	12.78	1	12.41	1
		13.00	280.20	1	12.00	1	13.65	1	13.20	1
		16.70	282.10	1	15.07	1	17.63	1	16.79	1
		20.20	283.20	1	17.26	1	20.59	1	19.39	1
		20.30	283.30	1	17.47	1	20.89	1	19.65	1
<b>RMDS</b>				<b>0.1080</b>		<b>0.0496</b>		<b>0.0308</b>		

- **Composición del hidrato**

En este último apartado del apéndice A, se presenta como cálculo adicional, la composición del hidrato en base seca. De manera que, se pueda ver en que relación están las moléculas huésped dentro del hidrato. Esta composición se calcula con la ecuación propuesta por Parrish y Prausnitz [2]:

$$Y_l = \frac{\sum_m v_m \theta_{ml}}{\sum_m v_m \sum_j \theta_{mj}}$$

Donde  $Y_l$  es la composición del componente  $l$  en el hidrato,  $v_m$  es el número de cavidades del tipo  $m$  por molécula de agua en el enrejado,  $\theta$  es la fracción de llenado del componente huésped  $l, j$  en la cavidad  $m$ .

Como ejemplo, en las **Tablas 69-71** se muestran las composiciones del hidrato para la mezcla Metano-Etileno, a tres temperaturas diferentes (273.70 K, 278.20, 281.20K) tomando los 5 rangos de composición de esta mezcla mencionados anteriormente.

**Tabla 69.** Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 273.7 K

Mezcla inicial % mol	P hidrato (bar)	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>
5.60-94.4 %	6.33	0.0313	0.9687
34.09-65.91%	7.642	0.1640	0.8360
64.28-35.72%	10.74	0.3206	0.6794
85.69-14.31%	16.66	0.5443	0.4556
92.87-7.13%	21.09	0.7032	0.2968

**Tabla 70.** Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 278.2 K

Mezcla inicial % mol	P hidrato (bar)	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>
5.60-94.4 %	10.86	0.0393	0.9607
34.09-65.91%	12.74	0.1843	0.8157
64.28-35.72%	17.65	0.3423	0.6577
85.69-14.31%	27.16	0.5677	0.4323
92.87-7.13%	34.18	0.7243	0.2757

**Tabla 71.** Composición del hidrato en base seca de la mezcla CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 281.2 K

Mezcla inicial % mol	P hidrato (bar)	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>
5.60-94.4 %	15.67	0.0457	0.9543
34.09-65.91%	18.01	0.1984	0.8016
64.28-35.72%	24.77	0.3575	0.6425
85.69-14.31%	38.09	0.5856	0.4144
92.87-7.13%	47.86	0.7406	0.2594

## Apéndice B

- **Método del gradiente o descenso máximo**

Para el ajuste de parámetros de Kihara de componentes puros se emplea el Método del gradiente o descenso máximo.

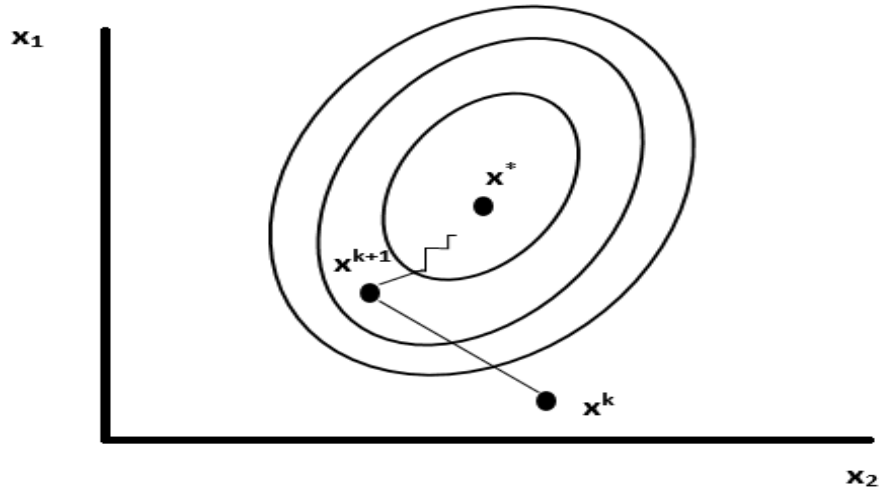


Figura 69. Método del gradiente o máximo descenso.

Los pasos de este método son los siguientes:

1) Elegir un valor inicial  $x^0$ , en pasos sucesivos será  $x^k$ .

2) Calcular:

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x_j} \quad j = 1, 2, 3, \dots, n$$

3) Calcular el gradiente:

$$\nabla f(x^k)$$

Si  $|\nabla f(x^k)| = 0 \rightarrow$  Parar.  $x^k$  es el valor óptimo. Si no, regresar a paso 4.

4) Calcular el vector de búsqueda:

$$S^k = -\nabla f(x^k)$$

5) Calcular nuevo valor de  $x$ :

$$x^{k+1} = x^k + \alpha S^k$$

Donde  $\alpha$  se calcula con una búsqueda unidireccional.

6) Realizer una prueba de convergencia:

Si  $f(x^{k+1}) - f(x^k) < \text{Tolerancia} \rightarrow \text{Parar. Valor óptimo } x^* = x^{k+1}$

Si no, regresar a paso 2.

A continuación, se presentan los valores ajustados obtenidos para los parámetros de Kihara de cada componente puro (molécula huésped) con el método del gradiente (ver **Tablas 72-81**).

**Tabla 72.** Parámetros de Kihara ajustados para Metano

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.00141	0.30	3.2398	153.17	-0.11218	0.11927	0.00293	-0.1
1	0.00049	0.28878	3.25173	153.17029	0.04514	0.18099	0.00434	

**Tabla 73.** Parámetros de Kihara ajustados para Etileno

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.00181	0.47	3.291	172.87	0.17042	0.14123	0.00079	0.036
1	0.00026	0.46386	3.28591	172.86998	0.12649	0.13721	0.00265	

**Tabla 74.** Parámetros de Kihara ajustados para Etano

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.00412	0.4	3.318	174.97	-0.03756	0.008913	0.00333	2.9
1	0.00025	0.50892	3.29215	174.96035	0.02286	0.050879	0.003545	

**Tabla 75.** Parámetros de Kihara ajustados para Propano

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.0017326	0.6643	3.5341	184.0601	0.00811	0.00144	0.0051804	1.5
1	0.0014812	0.65213	3.53193	184.052329	0.008205	0.03229	0.0048702	0.0045
2	0.0014811	0.65210	3.53179	184.052308	0.007440	0.03240	0.0048591	

**Tabla 76.** Parámetros de Kihara ajustados para Isobutano

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.01097	0.80	3.40	193.00	0.0610786	0.065	0.0038463	0.44
1	0.003324	0.7731254	3.371398	192.998308	0.0639568	0.1768161	0.0032316	0.0013
2	0.003323	0.7730422	3.3711681	192.99830	0.0583832	0.1754411	0.0031989	

**Tabla 77.** Parámetros de Kihara ajustados para Nitrógeno

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.00696	0.3545	3.1302	123.4874	0.13247	0.11316	-0.00315	0.28
1	0.00384	0.31741	3.09851	123.48828	0.02978	-0.01150	-0.00164	7.8
2	0.001356	0.08509	3.18823	123.50108	-0.00368	0.07266	0.00178	-0.013
3	0.001351	0.08505	3.18918	123.501099	0.00193	0.07528	0.00186	

**Tabla 78.** Parámetros de Kihara ajustados para H<sub>2</sub>S

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.00588	0.2025	3.318	199.2553	-0.24524	-0.01194	-0.0014	0.09
1	0.00111	0.22457	3.31907	199.25543	0.01022	0.25013	0.00356	

**Tabla 79.** Parámetros de Kihara ajustados para CO<sub>2</sub>

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.009	0.8987	2.7848	171.3319	-0.061881	-0.14483	-0.00352	0.42
1	0.0010161	0.92469	2.84563	171.333378	0.014932	0.09901	0.00315	0.005
2	0.0010135	0.924615	2.845133	171.333363	0.010977	0.09714	0.00312	

**Tabla 80.** Parámetros de Kihara ajustados para Xenón

Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.01779	0.2357	3.32968	193.708	0.2834297	0.37439912	0.0059640	0.063
1	0.0022388	0.2178439	3.3060929	193.7076243	0.0870761	0.4384900	0.0050927	0.0003
2	0.0022371	0.2178178	3.3059613	193.7076227	0.0745108	0.4365205	0.0050515	

**Tabla 81.** Parámetros de Kihara ajustados para Oxígeno

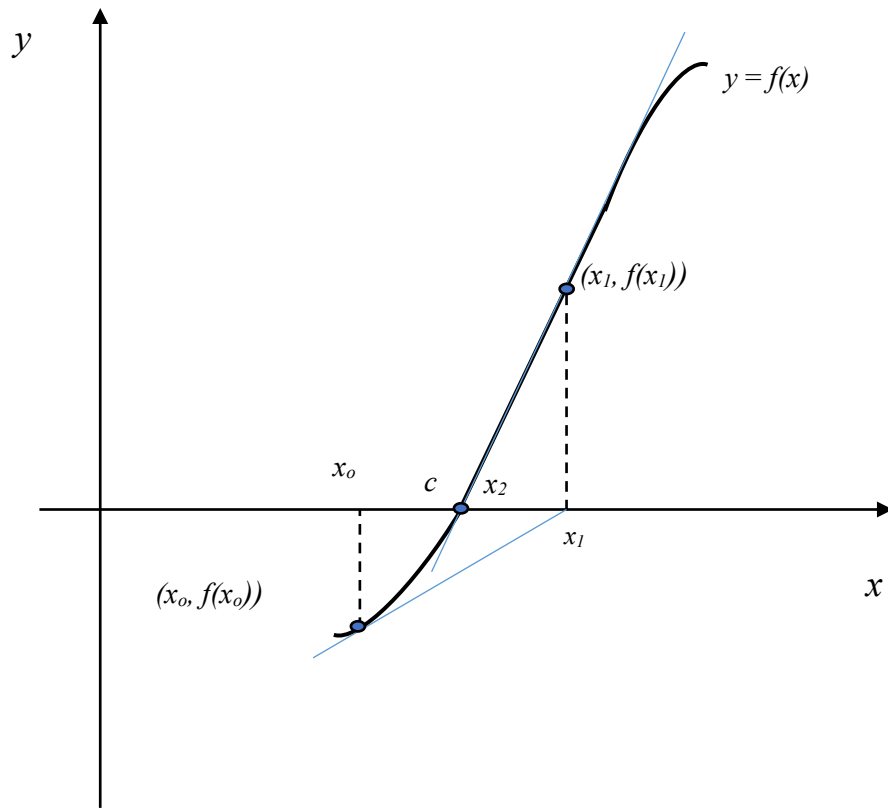
Ite	Error f (a, $\sigma$ , $\epsilon$ )	a	$\sigma$	$\epsilon$	$\partial f/\partial a$	$\partial f/\partial \sigma$	$\partial f/\partial \epsilon$	$\alpha$
0	0.03138	0.36	2.7673	166.3700	0.15909	0.26078	0.15954	0.31
1	0.00255	0.31068	2.68645	166.32054	0.07659	0.27497	0.00221	



- **Método de Newton Raphson**

El método de Newton es un método iterativo, el cual es de los más utilizados para aproximar el cero de una función, este método se emplea en las rutinas THIDRATO, PHIDRATO y TEQLIV para calcular las temperaturas y presiones que resuelvan el equilibrio en cada caso.

El supuesto fundamental de este método requiere que las funciones sean diferenciables y por lo tanto continuas. Este método parte de una aproximación inicial  $x_0$  del cero de la función, a continuación construye una recta tangente a la función  $f(x)$  en el punto  $x_0$ , después encuentra el cero de la recta tangente, que será el nuevo  $x_1$ , así sucesivamente hasta encontrar la raíz que de el cero ( $c$ )  $x_2$  en la función (ver **Figura 70**).



**Figura 70.** Método de Newton-Raphson

Por lo que este método está definido por la siguiente ecuación:

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

donde esta ecuación es derivada de una expansión de la función de la serie de Taylor:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \theta(x^2) = 0$$

Por otro lado, debido a que los valores iniciales empleados en el algoritmo, están relativamente cercanos a los valores que hacen cero la función, en este trabajo se desprecia el término  $\theta(x^2)$ .

Por lo tanto, en la rutina THIDRATO la función que se hace cero es DMUTOTALF, mientras que las aproximaciones se realizan con la temperatura. Para la rutina PHIDRATO sucede del mismo modo, pero utilizando la presión en lugar de la temperatura. Para la rutina TEQLIV se emplea como aproximación la temperatura, sin embargo, la función que se lleva a cero es Diferenciagvsl.

- **Parámetros de interacción binaria**

Los parámetros de interacción  $k_{ij}$  empleados en este trabajo se pueden observar en la **Tabla 82**, estos valores fueron tomados del simulador Aspen Hysys.

**Tabla 82.** Parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ .

Sistema	Valor de $k_{ij}$
Metano-Agua	0.5
Etileno-Agua	0.5
Etano-Agua	0.5
Propileno-Agua	0.5
Propano-Agua	0.5
Isobutano-Agua	0.5
Ciclopropano-Agua	0.5
Nitrógeno-Agua	-0.315600008
CO <sub>2</sub> -Agua	-0.10
H <sub>2</sub> S-Agua	-0.03
Xenón-Agua	0
Oxígeno-Agua	0
Metano-Etileno	0.0215
Metano-Etano	0.002241373
Metano-Propano	0.006828785
Metano-CO <sub>2</sub>	0.1
Metano-H <sub>2</sub> S	0.0850
Etano-Propano	0.001257956

## Apéndice C

A continuación, se presenta una descripción de la función, variables de entrada y salida, así como rutinas subordinadas de las rutinas empleadas en la rutina Hidratos desarrollada en Fortran 90.

### Rutinas para calcular el equilibrio del L-H-V e I-H-V.

**SUBROUTINE RUTEMPE (ErrorT, Tnueva, DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, IT, iseleccion, ErrorA, Errorrms)**

**Función:** Cálculo de la temperatura incipiente de formación del hidrato para un vector de varias presiones.

#### Variables de entrada:

Tinicial(ik): Vector de las temperaturas iniciales en K.

Pdato(ik): Vector de los puntos de presiones ik a las cuales se calcula la respectiva temperatura de formación incipiente del hidrato en bar.

#### Variables de salida:

Tcalc(ik): Vector de la temperatura incipiente de formación calculada para cada punto de presión ik dado.

iseleccion: Bandera que indica que estructura de hidrato se forma y su respectivo equilibrio con fase hielo o fase líquida.

Errorrms: Error de la raíz cuadrática media.

#### Rutinas subordinadas:

- THIDRATO: Cálculo de la temperatura incipiente de formación del hidrato.

**SUBROUTINE RUPRESION (ErrorP, Pnueva, DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, IP, iseleccion, ErrorA, Errorrms)**

**Función:** Cálculo de la presión incipiente de formación del hidrato para un vector de varias temperaturas.

**Variables de entrada:**

Pinicial(ik): Vector de las presiones iniciales en bar.

Tdato(ik): Vector de los puntos de temperaturas ik a los cuales se calcularán las respectivas presiones de formación incipiente del hidrato en K.

**Variables de salida:**

Pcalc(ik): Vector de la presión incipiente de formación calculada para cada punto de temperatura ik dada.

iseleccion: Bandera que indica que estructura de hidrato se forma y su respectivo equilibrio con fase hielo o fase líquida.

Errorrms: Error de la raíz cuadrática media.

**Rutinas subordinadas:**

- PHIDRATO: Cálculo de la presión incipiente de formación del hidrato.

**SUBROUTINE THDRATO (ErrorT, Tnueva, DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, IT, iseleccion)**

**Función:** Cálculo de la temperatura incipiente de formación del hidrato (Método Newton-Raphson).

**Variables de entrada:**

T: Temperatura en K.

IT: Contador de iteración para la temperatura.

ITmax: Numero de iteraciones máximas.

TOL: Valor de tolerancia para que el Newton se detenga.

ErrorT: Valor de la ecuación de equilibrio a T inicial en el Newton.

DT: Valor del paso para la diferencial de temperatura en el Newton.

**Variables de salida:**

Tnueva: Temperatura incipiente de formación del hidrato en K.

**Rutinas subordinadas:**

- DELTAPOTEN: Cálculo de la ecuación de equilibrio para obtener T del hidrato.

**SUBROUTINE PHIDRATO (ErrorP, Pnueva, DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, IP, iseleccion)**

**Función:** Cálculo de la presión incipiente de formación del hidrato (Método Newton-Raphson).

**Variables de entrada:**

P: Presión en bar.

IP: Contador de iteración para la presión.

IPmax: Numero de iteraciones máximas.

TOL: Valor de tolerancia para que el Newton se detenga.

ErrorP: Valor de la ecuación de equilibrio a P inicial en el Newton.

DPres: Valor del paso para la diferencial de presión en el Newton.

**Variables de salida:**

Pnueva: P incipiente de formación del hidrato en K

**Rutinas subordinadas:**

- DELTAPOTEN: Cálculo de la ecuación de equilibrio para obtener P del hidrato.

**SUBROUTINE TEQLIV (ErrorT, Tnueva, DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, IT, iseleccion)**

**Función:** Cálculo de la temperatura incipiente de formación del equilibrio I-L-V (Método Newton-Raphson).

**Variables de entrada:**

T: Temperatura en K.

IT: Contador de iteración para la temperatura.

ITmax: Numero de iteraciones máximas.

TOL: Valor de tolerancia para que el Newton se detenga.

ErrorT: Valor de la ecuación de equilibrio a T inicial en el Newton.

DT: Valor del paso para la diferencial de temperatura en el Newton.

**Variables de salida:**

Tnueva: Temperatura incipiente de formación del equilibrio I-L-V en K

**Rutinas subordinadas:**

- DELTAPOTEN: Cálculo de la ecuación de equilibrio para obtener T del equilibrio I-L-V.

**SUBROUTINE DELTAPOTEN (DMUTOTAL1, DMUTOTAL2, DMUTOTAL3, DMUTOTAL4, DMUTOTALF, Diferenciagvsl, z, x, y, inic, ite, CCP, i, j, iseleccion)**

**Función:** Solución del equilibrio del hidrato con la fase líquida o fase hielo.

**Variables de entrada:**

Nc: Numero de componentes.

T: Temperatura en K.

P: Presión en bar.

z(i): Vector de la composición (fracción mol) del componente i en la mezcla inicial.

inic: Bandera de inicialización de valores de incógnitas (si=0 y no=1).

DVH1: Diferencial del volumen del hidrato SI- el hidrato estándar.

DVH2: Diferencial del volumen del hidrato SII- el hidrato estándar.

**Variables de salida:**

TETAm1(il,j): Vector de las fracciones ocupancia del componente ik en las cavidades j.

DMUTOTAL1: Ecuación de comprobación del equilibrio hidrato SI-L-V.

DMUTOTAL2: Ecuación de comprobación del equilibrio hidrato SII-L-V.

DMUTOTAL3: Ecuación de comprobación del equilibrio hidrato SI-I-V.

DMUTOTAL4: Ecuación de comprobación del equilibrio hidrato SII-I-V.

iseleccion: Bandera que indica que estructura de hidrato se forma y su respectivo equilibrio con fase hielo o fase líquida.

**Rutinas subordinadas:**

- FLASH: Cálculo del flash con T y P, dadas dos fases L-V [46].
- PROP: Cálculo de propiedades termodinámicas [46].
- INTEGRAL: Cálculo de la constante de Langmuir.



## **SUBROUTINE Integral (CCP, i, j)**

**Función:** Cálculo de la constante de Langmuir del gas.

### **Variables de entrada:**

Reh(j): Vector del radio de la cavidad j.

ah(i): Vector del radio del núcleo esférico.

x(l): Vector de las raíces de los polinomios de Legendre para la integración Gaussiana.

wgau(l): Vector de los coeficientes ponderados o pesos para la integración Gaussiana.

n: Número de intervalos de integración.

T: Temperatura en K.

k: Constante de Boltzmann.

$\pi$ : Numero pi 3.14159265358979.

### **Variables de salida:**

CCP: Constante de Langmuir.

### **Rutinas subordinadas:**

- wwh: Cálculo del potencial de celda de Kihara.

## **FUNCTION wwh (r, i, j)**

**Función:** Cálculo del potencial de celda de Kihara.

### **Variables de entrada:**

r: radio de la celda.

Reh(j): Vector del radio de la cavidad j.

zh(j): Vector del número de coordinación de la cavidad j.

ah(i): Vector del radio del núcleo esférico.

Eh(i): Vector de la energía característica de interacción entre las moléculas.

Gh(i): Vector de la distancia entre centros de las moléculas.

### **Variables de salida:**

wwh: Potencial de celda de Kihara.

### **Rutinas subordinadas:**

- Ninguna.

## Rutinas para calcular el equilibrio $L_w-V$

### SUBROUTINE PROP (x, iFase)

**Función:** Cálculo de propiedades termodinámicas (coeficiente de fugacidad, entalpía, entropía y energía de Gibbs).

#### Variables de entrada:

Nc: Numero de componentes.

T: Temperatura en K.

P: Presión en bar.

iFase: Bandera para la fase, 0 para líquido y 1 para vapor.

x(i): Vector de la fracción mol del componente i en la fase respectiva.

#### Variables de salida:

F: Coeficiente de fugacidad.

ENTAL: Entalpía de mezcla

ETRO: Entropía de mezcla.

GIB: Energía libre de Gibbs.

V: Volumen molar de la fase.

Z: Factor de compresibilidad.

iEXT: Bandera de extrapolación, 0=no y 1=sí.

#### Rutinas subordinadas:

- CONSTP: Cálculo de constantes de la ecuación de estado para componentes puros [46].
- CONSTM: Selector de reglas de mezclado [46].
- ZETA: Cálculo del factor de compresibilidad [46].

## **SUBROUTINE FLASH (z, x, y, inic, ite)**

**Función:** Cálculo del flash con T y P, dadas dos fases L-V.

### **Variables de entrada:**

Nc: Numero de componentes.

T: Temperatura en K.

P: Presión en bar.

z(i): Vector de la composición (fracción mol) del componente i en la mezcla inicial.

inic: Bandera de inicialización de valores de incógnitas (si=0 y no=1).

### **Variables de salida:**

BIN: Fracción vaporizada (V/F).

x(i): Vector de la composición (fracción mol) del componente i en la fase líquida.

y(i): Vector de la composición (fracción mol) del componente i en la fase vapor.

fL(i): Vector del coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida.

fV(i): Vector del coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor.

ZL: Factor de compresibilidad del líquido.

ZV: Factor de compresibilidad del vapor.

iExtL: Bandera de extrapolación para el líquido, 0= no y 1=sí.

iExtV: Bandera de extrapolación para el vapor, 0= no y 1=sí.

ite: Contador de iteraciones para llegar a la convergencia.

**Rutinas subordinadas:**

- IFLV: Cálculo de la inicialización del Flash a T y P [46] .
- KEQUI: Cálculo de las constantes de equilibrio K [46].
- NEWTON: Cálculo de la relación de fases BIN [46].
- UNIFASE: Rutina de salida por encontrar una sola fase [46].
- NUECOM: Cálculo de nuevas composiciones con BIN y K [46].
- WEGST: Método de aceleración Wegstein [46].
- SUPCRIT: Evaluación de respuestas en zona supercrítica [46].