



**MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LOS INHIBIDORES DE
HIDRATOS DE GAS (METANOL) COMO FORMADORES DE
DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN SISTEMAS DE
HIDROCARBUROS**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2007**



**MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LOS INHIBIDORES DE
HIDRATOS DE GAS (METANOL) COMO FORMADORES DE
DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN SISTEMAS DE
HIDROCARBUROS**

**Carlos Iván Castillo Benavides
Jhon Alexander Chiriví Tenjo**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
de Petróleos.**

Director(a):

QCA. CARMEN PINZON TORRES.

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2007**



Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Neiva, Septiembre de 2007



DEDICATORIA

A Dios por darme la fortaleza y la inteligencia para afrontar los retos propuestos, a mis padres Carlos y Stella por darme la vida, su apoyo incondicional, sus enseñanzas y todo el amor que me han brindado, a mis hermanos Manuel, Angela y Alejandra por su confianza. A mis abuelitas Francisca y Marina (QEPD), mis tíos y tías por su apoyo y comprensión. Por ultimo a mis amigos por todas las experiencias vividas en nuestra vida universitaria.

Carlos Iván

Primero que todo le agradezco a Dios por darme la suerte de llegar hasta donde lo he hecho con mis defectos y virtudes, a mis padres Dagoberto y Elizabeth quienes me dieron la oportunidad hermosa de vivir además me han apoyado en todas las decisiones que he tomado en la vida, a mis hermanos Katy y Dago quienes me ofrecen su apoyo incondicional y constantemente me entregan todo el ánimo que en muchas situaciones requiero, a mis familiares que me recuerdan lo importante que soy para ellos y lo importante que puedo ser para otras personas, finalmente a todas aquellas personas que hicieron parte de mi formación académica, disciplinaria, religiosa y moral, a mis amigos incondicionales que son parte importante en mi vida y que han estado en la mayoría de mis momentos de tristeza y alegría.

Jhon Alexander



AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos los más sinceros agradecimientos a:

Qca. CARMEN PINZÓN TORRES, por haber dirigido este proyecto, además de sus valiosos aportes para el desarrollo del mismo.

Ing. JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA y Ing. LUIS FERNANDO RAMÓN BONILLA, por ser los evaluadores de este proyecto y por sus aportes para la culminación de este propósito.

Ing. JAVIER ANDRÉS MARTÍNEZ, por su colaboración y aportes durante el desarrollo de la herramienta de cómputo “**OilScaleInhibidor**”.

A la Universidad Surcolombiana, por ser nuestra Alma Mater.



TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
1. HIDRATOS DE GAS	4
1.1 DEFINICIÓN DE HIDRATO DE GAS	4
1.2 GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS	5
1.3 ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS DE GAS	9
1.4 CONDICIONES PARA LA FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS	10
1.5 INHIBICIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS	16
1.6 RIESGOS RELACIONADOS CON LOS HIDRATOS DE GAS	20
1.7 PROBLEMAS OCASIONADOS POR LOS HIDRATOS DE GAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA	22
2. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA LA INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE GAS	23
2.1 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER	23
2.1.1 Concentraciones y actividades	23
2.1.2 Modelo de Pitzer para disoluciones binarias	24
2.2 MODELO DE BORN	25
2.2.1 Coeficientes de Actividad en Sistemas Alcohol/Agua/Sal	26
2.2.2 El efecto de inhibidores de hidratos sobre las solubilidades de los minerales	27
3. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN	28
3.1 CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD K_{sp}	29
3.2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	29
3.3 INDICE DE SATURACIÓN (IS)	30
3.4 ALGORITMO GENERAL DE LA HERRAMIENTA DE CÓMPUTO OILSCALEINHIBIDOR	36
3.5 ALGORITMO PARA EL CÁLCULO DE IS DE LA HERRAMIENTA DE CÓMPUTO OILSCALEINHIBIDOR	37
4. VALIDACIÓN DE LA HERRAMIENTA DE CÓMPUTO	38
4.1 VALIDACIÓN CON ARTÍCULOS TÉCNICOS SPE	38
5. ESTRUCTURA Y MANUAL DE LA HERRAMIENTA DE CÓMPUTO	52
6. CONCLUSIONES	67
7. RECOMENDACIONES	68
BIBLIOGRAFÍA	69



LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelamiento por computadora de la estructura cristalina del hidrato de metano	4
Figura 2. Ubicación de los hidratos de gas a nivel mundial	5
Figura 3. Relaciones volumétricas de los hidratos de gas	7
Figura 4. Gráfica de estabilidad de los hidratos de gas	8
Figura 5. Formas de los hidratos de gas	9
Figura 6. Diagrama de fases P-T para hidratos de gas	10
Figura 7. Condiciones para la formación de hidratos para hidrocarburos parafínicos	12
Figura 8. Condiciones para la formación de hidratos de mezclas de metano y propano	13
Figura 9. Condiciones para la formación de hidratos para los gases naturales	14
Figura 10. Condiciones para la formación de hidratos para los gases dulces	15
Figura 11. Reducción de las temperaturas de formación de hidratos por el uso de inhibidores	17
Figura 12. Reducción de las temperaturas de formación de hidratos con metanol y dietilenglicol	18
Figura 13. Efecto de la presencia de hidrocarburos líquidos en la temperatura de formación de los hidratos	19
Figura 14. Presentación del programa "OilScaleInhibidor"	51
Figura 15. Inicio típico de sesión en el programa	52
Figura 16. Menú principal del programa	52
Figura 17. Datos de entrada del programa	53
Figura 18. Menú de resultados	54
Figura 19. Submenú de resultados	55
Figura 20. Resultados del programa	55
Figura 21. Tabla de resultados para la depositación de calcita	56



Figura 22. Opción copia de datos	57
Figura 23. Gráfica para la depositación de calcita	57
Figura 24. Tabla de resultados y gráfica de la depositación de halita	58
Figura 25. Tabla de resultados y gráfica de la depositación de barita	58
Figura 26. Tabla de resultados y gráfica de la depositación de yeso	59
Figura 27. Tabla de resultados y gráfica de la depositación de celestita	59
Figura 28. Opción cambio índice de saturación	60
Figura 29. Gráfica ΔIS contra fracción de metanol (%V/V)	60
Figura 30. Opción coeficientes actividad debidos al metanol	61
Figura 31. Tabla de resultados coeficientes actividad debidos al metanol	61
Figura 32. Menú de las gráficas	62
Figura 33. Propiedades de las gráficas	62
Figura 34. Gráfica con aumento	63
Figura 35. Asistente para guardar gráfica generada	63
Figura 36. Opción guardar resultados	64
Figura 37. Resultados guardados en formato txt	64
Figura 38. Menú "Acerca de..."	65



LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Coeficientes de actividad a 40 °F con el programa OilScaleInhibidor para el campo 1	40
Gráfica 2. Índice de saturación de barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 1	43
Gráfica 3. Índice de saturación de barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 1 adicionando 5% (V/V) MeOH	43
Gráfica 4. Índice de saturación de calcita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 1 adicionando 40% (V/V) MeOH	44
Gráfica 5. Índice de saturación de calcita y yeso con el programa OilScaleInhibidor para el campo 2	44
Gráfica 6. Índice de saturación de calcita y yeso con el programa OilScaleInhibidor para el campo 2 adicionando 5% (V/V) MeOH	45
Gráfica 7. Índice de saturación de halita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 2 adicionando 20% (V/V) MeOH	45
Gráfica 8. Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 3	46
Gráfica 9. Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 3 adicionando 5% (V/V) MeOH	47
Gráfica 10. Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 4	47
Gráfica 11 Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo 4 adicionando 20% (V/V) MeOH	48
Gráfica 12. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con el programa OilScaleInhibidor para el campo 1	49



- Gráfica 13. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con el programa OilScaleInhibidor para el campo 2 **50**
- Gráfica 14. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con el programa OilScaleInhibidor para el campo 3 **50**
- Gráfica 15. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con el programa OilScaleInhibidor para el campo 4 **51**



LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Constantes para el cálculo de la densidad del agua	35
Tabla 2. Datos de entrada del artículo técnico SPE 80255	41
Tabla 3. Resultados del índice de saturación para la calcita con diferentes programas	52
Tabla 4. Resultados del ΔSI para la halita y barita para el campo Arkansas con diferentes programas	52



RESUMEN

La presencia de hidratos de gas es muy común en operaciones de producción y transporte de gas costa fuera, aunque hay regiones en que por sus condiciones climáticas (por ejemplo Chile y Argentina), también es posible encontrarlos. En la actualidad son de mucho interés los hidratos de metano debido a que son potenciales reservas del mismo.

En operaciones costa fuera, los hidratos de gas son un gran problema debido a que ocasionan el taponamiento de líneas de producción, válvulas y accesorios utilizados en las facilidades de producción, causando pérdidas materiales y económicas a la industria del petróleo y gas. Para combatir este problema se utilizan inhibidores de hidratos que pueden ser fluidos calientes o inhibidores termodinámicos tales como salmueras, alcoholes y glicoles.

Este documento modela el efecto causado al adicionar un inhibidor de hidratos de gas termodinámico como el metanol, en la formación de depositaciones inorgánicas de barita, calcita, halita, yeso y celestita. Para ello se utilizaron como fuentes bibliográficas diversos artículos publicados por la Sociedad de Ingenieros de Petróleos SPE y artículos publicados por investigadores de la Universidad de Rice en la SPE.

Para modelar este efecto se realizó una herramienta de cómputo en lenguaje de programación visual basic 6.0 denominada "OilScaleInhibidor", que fue adicionada al programa "OilScale" desarrollado por el grupo de investigación de comportamiento de fases de la Universidad Surcolombiana COFA. La función de esta herramienta de cómputo es predecir las depositaciones inorgánicas de barita, calcita, halita, yeso y celestita ocasionadas al adicionar metanol en sistemas gas/metanol/agua/sal.

Luego de corrido el programa OilScaleInhibidor con los datos de concentración, presiones, temperaturas y fracción de metanol (%V/V) adicionada, a varios campos costa fuera en Estados Unidos, se observa que el índice de saturación de las depositaciones inorgánicas presenta incrementos considerables con el aumento del porcentaje de metanol adicionado, con relación al índice de saturación de las depositaciones inorgánicas observadas sin la adición de metanol.

La herramienta de cómputo **OilScaleInhibidor** posee una exactitud aceptable en la predicción de las depositaciones inorgánicas ocasionadas por el efecto de adicionar inhibidor de hidratos de gas; los valores obtenidos de índice de saturación mediante las diferentes fuentes analizadas generaron errores promedio absolutos de 8.5 %.



TERMODINAMIC MODELING OF HIDRATES OF GAS INHIBITORS (METHANOL) WITH FORMERS OF INORGANIC DEPOSITIONS IN HYDROCARBON SYSTEMS

ABSTRACT

The presence of gas hydrates is very common in production operations and gas transportation offshore, although there are regions where their climatic conditions (eg Chile and Argentina), it is also possible to find them. Currently there are a lot of interest methane hydrates because they are potential reserves.

In offshore operations, gas hydrates are a big problem because they cause obstruction in the production lines, valves and fittings used in the production facilities, causing material losses and economic oil and gas. To combat this problem are used hydrate inhibitors which can be hot fluids or thermodynamic inhibitors such as brine, alcohol and glycols.

This document modeled the effect caused to add an inhibitor of gas hydrates thermodynamic as methanol, in the formation of inorganic Deposits barite, calcite, halita, gypsum and celestite. This was used as a bibliographical sources several articles published by the Society of Petroleum Engineers SPE and articles published by researchers at Rice University in the SPE.

To model this effect was made a computational tool in programming language Visual basic 6.0 called "OilScaleInhibidor", which was added to the program "OilScale" developed by the research group behavior phases of the University Surcolombiana COFA. The function of this computational tool is predict depositaciones inorganic barite, calcite, halita, gypsum and celestite caused systems to add methanol in gas / methanol / water / salt.

After running the program OilScaleInhibidor with data concentration, pressure, temperature and fraction of methanol (% V/V) added to several areas offshore in the United States, noted that the rate of saturation of inorganic depositaciones presents substantial increases with the increase in the percentage of methanol added, in relation to the rate of saturation of inorganic depositaciones observed without the addition of methanol.

The computing tool OilScaleInhibidor has an acceptable accuracy in the prediction of inorganic depositaciones caused by the effect of adding inhibitor of gas hydrates; index values obtained from saturation analyzed by the different sources generated average absolute error of 8.5%.



INTRODUCCIÓN

En la actualidad es muy común hablar de hidratos de gas debido a que se han convertido en una fuente de energía por su capacidad para almacenar compuestos como el metano, pero también son un problema en la industria petrolera porque taponan las líneas de flujo, válvulas, choques y demás accesorios que son utilizados en las facilidades de producción. Es importante inhibir los hidratos de gas por las pérdidas que ocasionan en la producción y transporte de gas.

Para que los hidratos se formen se deben presentar regímenes de altas presiones y bajas temperaturas. Una vez formado el hidrato de gas es necesario inhibirlo, pero al utilizar un inhibidor de hidratos de gas termodinámico éste produce un efecto adverso que es el de la formación de depositaciones de inorgánicos.

A partir de los problemas anteriormente mencionados, los investigadores han encaminado sus esfuerzos a estudiar el fenómeno de la depositación de compuestos inorgánicos originados por uso de inhibidores de hidratos de gas en sistemas gas/metanol/agua/sal, con el objetivo de entender el comportamiento y el mecanismo de formación de estos compuestos, además de generar modelos que permitan predecir las condiciones bajo las cuales se presentaría esta depositación, pudiendo implementar operaciones de tipo preventivo, antes que de tipo correctivo.

La herramienta de computo **OIScaleInhibidor** diseñado por los autores de este trabajo, ofrece grandes ventajas, ya que permite anticiparse al problema de depositación inorgánica formada por la adición de inhibidores de hidratos de gas durante la producción del pozo, ahorrando tiempo y dinero en operaciones de reacondicionamiento de pozos.



1. HIDRATOS DE GAS

1.1 DEFINICIÓN DE HIDRATO DE GAS

Los hidratos de gas son sólidos cristalinos consistentes en una molécula de gas rodeada por moléculas de agua, que se forman en ciertos regímenes de altas presiones y bajas temperaturas. La formación de hidratos de gas es particularmente un problema para los pozos de gas costa afuera, donde se está produciendo a temperaturas bajas debido a la expansión adiabática del gas y el enfriamiento del agua de mar¹. Los hidratos de gas son estables a condiciones de bajas temperaturas y altas presiones, situación que se da en la naturaleza tanto en los fondos marinos como en tierra firme, en altas latitudes en zonas de suelos congelados o “permafrost”². En la figura 1 se muestra un modelamiento de la estructura cristalina del hidrato de metano.

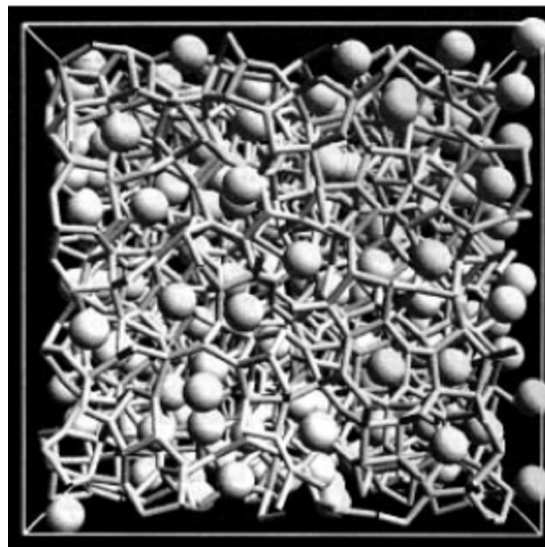


Figura 1. Modelamiento por computadora de la estructura cristalina del hidrato de metano³.

¹ Kan, Amy T., Gongmin, Watson, Malene A., Mason B., and Tomson. “Effect of hydrate inhibitors on oilfield scale formation and inhibition”. SPE 74657. SPE Publications. 2002.

² Marshal Patricio “Los Hidratos de metano”. Petrotecnia 2002.

³ Marshal Patricio “Los Hidratos de metano”. Petrotecnia 2002.



1.2 GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas son compuestos conocidos desde 1811, cuando H. Davy descubrió la existencia de hidratos de cloro y posteriormente se comprobó que otros gases también formaban este tipo de compuestos; se encuentran en diferentes partes del mundo, como se observa en la figura 2.



▲ Presencias conocidas e inferidas de los hidratos de gas.

● Ubicación de los hidratos

Figura 2. Ubicación de los hidratos de gas a nivel mundial ⁴.

Los hidratos de gas se presentan como sólidos cristalinos similares al hielo, y con una composición variable según las condiciones físicas al momento de su formación. Resultan de la combinación de moléculas de agua que se disponen en una estructura reticular de simetría cúbica que alberga entre el reticulado de moléculas un gas que puede ser CO₂, un hidrocarburo liviano y en menor medida otros gases. Genéricamente se los denomina *clatratos*, término que deriva del latín y significa “enjaulado”. En la naturaleza los más comunes son combinaciones de metano y agua, por lo que generalmente se toman como sinónimos los términos hidratos de metano e hidratos de gases, pero en menor proporción pueden albergar también etano, propano y hasta butano. Como consecuencia de su composición variable, también lo son sus propiedades físicas, lo que dificulta su estudio y correcta caracterización.

⁴ Collet T., Lewis R., Takashi and Uchida. “El creciente interés en los hidratos de gas”. Schlumberger. Oilfield Review. Otoño de 2000.



Los hidratos se pueden presentar en forma de láminas o nódulos. Esto depende de las propiedades petrofísicas iniciales de los sedimentos huésped (porosidad y permeabilidad) y de las condiciones físico-químicas al momento de su formación (variaciones locales de las condiciones de presión y temperatura, variaciones de salinidad, variaciones en la concentración relativa de los componentes). Los estudios sobre la composición isotópica de los gases permiten afirmar que su origen puede ser tanto biogénico como termogénico; en este último caso son la expresión de un escape de gas originado en profundidad y entrampado al encontrar las condiciones de formación de los clatratos. Esta última situación lleva también a considerar su participación como elemento sellante que impide la migración y difusión gaseosa, permitiendo la acumulación de gas en trampas estratigráficas no convencionales.

La distribución de las acumulaciones reconocidas está condicionada exclusivamente por la combinación de bajas temperaturas y relativamente altas presiones. Así hay depósitos de hidratos tanto en regiones con suelos congelados (Siberia, Alaska y Canadá) como en fondos marinos a diferentes profundidades (Golfo de México, costas este y oeste de los Estados Unidos, Fosa de Nankai en Japón).

La identificación de los hidratos de metano es posible en líneas sísmicas, ya que los sedimentos cementados por los hidratos representan un depósito con muy alta velocidad (aproximadamente de 3,3 km/seg, alrededor del doble de la del agua salada). Debajo de las zonas con hidratos, las velocidades son menores porque los sedimentos infrayacentes contienen en sus poros sólo agua (con velocidad de alrededor de 1,5 km/seg) y a veces incluso gas libre entrampado por la baja permeabilidad de las capas con hidratos. El contraste de velocidad creado entre ambas zonas produce una reflexión muy fuerte cuya traza es paralela a la del fondo marino, y que por ello fue denominada "Reflexión simuladora del fondo" o en inglés "*Bottom Simulating Reflection*" o *BSR*.

Otra característica significativa de los sedimentos que albergan hidratos es el "*blanking*" o reducción de la amplitud (fuerza) de las reflexiones aparentemente causadas por la cementación por los hidratos, homogenizando las capas que forman reflectores. El "*blanking*" se produce a lo largo de toda la zona que aloja hidratos y puede ser cuantificada.

A la variación en las propiedades físicas de los hidratos de metano (conductividad eléctrica, densidad, velocidad acústica, impedancia) según su composición, hay que sumar la complejidad que resulta al combinar las mismas con las propiedades petrofísicas de las rocas que los contienen. Como particularidades se pueden citar que los hidratos de gas aumentan drásticamente los valores de las resistividades eléctricas y velocidades elásticas de los sedimentos que los contienen. El valor de



la densidad del hidrato de metano es $0,91 \text{ g/cm}^3$, los valores de porosidad de los sedimentos reservorios pueden ser de hasta 30%, y las saturaciones medidas pueden llegar a ser del 60%, aunque muy variables en el mismo reservorio.

Los cálculos con perfiles eléctricos requieren un tratamiento especial, ya que para calcular la resistividad del agua hay que tener en cuenta que al cristalizar los hidratos hay un descenso de la salinidad en el agua connata, lo que da lugar a incertidumbres en cuanto a los valores base de salinidad del agua.

Como en toda evaluación, los factores de porosidad y saturación de agua son cruciales. A ser los hidratos sólidos cristalinos, la cantidad de metano alojado en los mismos, y por lo tanto en los poros del reservorio, es mucho mayor que en un reservorio convencional. El factor de expansión al liberarse el metano de la fase sólida a la gaseosa, hace que se deba considerar un factor de volumen de entre 160 y 184, es decir que de un volumen unitario de hidrato sólido, se obtienen 160 a 184 volúmenes de metano en fase gaseosa. Este rango de valores se explica por la variación en la estructura cristalina ante la posible presencia de otros gases, que puede traducirse en la proporción del metano alojado.

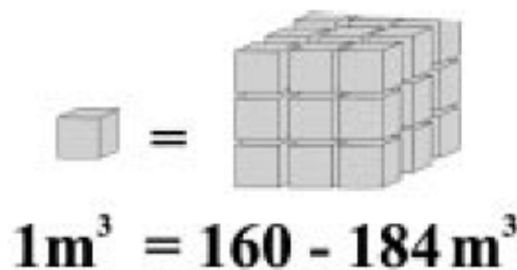


Figura 3. Relaciones volumétricas de los hidratos de gas⁵.

La existencia de hidratos de gas está condicionada por los rangos de presión y temperatura que permiten su existencia. En un gráfico de Presión (o lo que es lo mismo, profundidad de la columna de agua y sección superior de sedimentos) vs. Temperatura, la línea que une los puntos de equilibrio entre el hidrato (sólido) y el gas disuelto, marcan los límites y cómo varían éstos con la profundidad considerada y el gradiente térmico presente. En el agua, el gradiente térmico varía gradualmente desde la superficie hasta que se estabiliza la temperatura en un valor casi constante hasta el fondo marino. A partir de ese punto, comienza a intervenir el gradiente geotérmico presente en el área.

En la figura 4 se observan dos curvas de equilibrio, una de ellas determinada para un hidrato de metano y otra para un hidrato de metano más otros hidrocarburos

⁵ Marshal Patricio "Los Hidratos de metano". Petrotecnia 2002.



más pesados; esta última es estable a temperaturas más elevadas que los hidratos de metano puro. Se observa que la zona de estabilidad para cada caso (Zona de estabilidad del hidrato de gas o ZEHG), o intervalo de profundidad en que es posible encontrar hidratos, queda definida por los dos puntos en la curva de equilibrio: la profundidad del fondo (presión y temperatura imperantes en la superficie del lecho marino) y la intersección con la curva de gradiente geotérmico.

Es evidente que en el caso de gradientes más elevados el espesor de la ZEHG será menor que en el caso de gradientes más bajos. La existencia y espesor de las zonas donde los hidratos son estables resulta de la combinación de la temperatura del fondo, magnitud del gradiente geotérmico, presión hidrostática, composición del gas involucrado y capacidad de los sedimentos como reservorios.

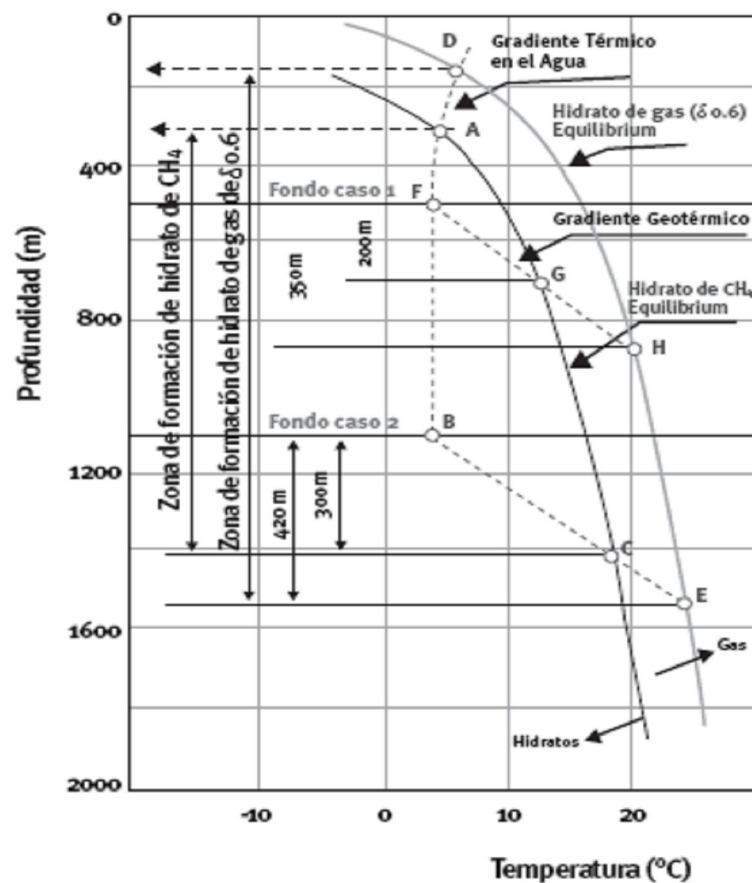


Figura 4. Gráfica de estabilidad de los hidratos de gas⁶.

⁶ Marshal Patricio "Los Hidratos de metano". Petrotecnia 2002.



1.3 ESTRUCTURA DE LOS HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas son compuestos bien fijos a redes de cristales que están formadas por agua e hidrocarburos o no hidrocarburos de bajo peso molecular, parecidos al hielo o la nieve cuya densidad está entre 0.88 y 0.9 gr/cm³. Las moléculas de agua forman los acoplamientos de cristal a través de la fuerza de los enlaces de hidrógeno. Los cristales acoplados son de igual forma y están llenos de hidrocarburos o no hidrocarburos livianos (molécula huésped). Los experimentos muestran que todas las moléculas por encima del butano no pueden formar hidratos. Dentro de los hidratos estables, no todas las formas están completamente llenas con moléculas huésped.

Los hidratos de gas relacionados con la industria del petróleo tienen dos tipos de estructuras, la tipo I y la tipo II. Esos dos tipos de estructuras consisten de tres clases de formas, mostradas en la figura 5. Cada punto en la esquina representa una molécula de agua y una conexión entre dos puntos esquineros representa un enlace de hidrógeno.

La forma (a) es una clase de forma pequeña, la forma (b) y (c) son de la clase de formas grandes. La forma (a) consiste de 12 pentágonos, también es llamada 5¹². La forma (b) tiene 12 pentágonos y 2 hexágonos (uno en el tope y otro en el fondo), también es denominada 5¹² 6². La forma (c) consiste de 12 pentágonos y 4 hexágonos mezclados entre los 12 pentágonos y ésta es llamado 5¹² 6⁴. La estructura I consiste de 2 formas 5¹² y seis formas 5¹² 6². La estructura II consiste de 16 formas 5¹² y 8 formas 5¹² 6². Para la estructura I, las formas 5¹² están conectadas a través de los planos de la superficie superior. Para la estructura II, las formas 5¹² están comúnmente conectadas usando sus planos de superficie.

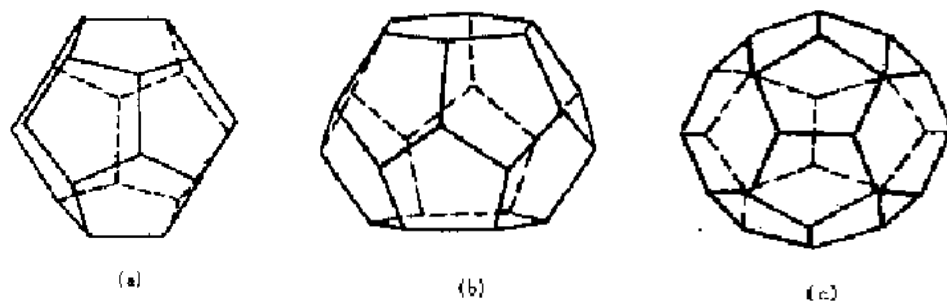


Figura 5. Formas de los hidratos de gas⁷.

⁷ Chen, Dong Song and Zhan. "Prevention and control of gas hydrates for foam combination flooding". SPE 77875. October 2002.



Estas formas no son estables como el agua pura. Son más grandes que las formas del hielo. Sin la ayuda de una gran cantidad de moléculas huésped dentro de ellas, estas formas colapsarían. Si existen los componentes capaces de formar hidratos, ellos llenarían por completo en esas formas y así consolidarían la estabilidad del hidrato de gas.

1.4 CONDICIONES PARA LA FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS

La consideración más importante en la formación de los hidratos de gas es la presencia de agua en estado líquido para que se presenten las condiciones en que estos empiecen a formarse. Un hidrato de gas se forma una vez se empiecen a formar los cristales semilla. Estos empiezan a formarse en rangos de temperaturas de 3 a 10 °F por debajo de la temperatura de formación de los hidratos y de 300 psi o más por encima de la presión de formación de los hidratos. Partículas como el moho y el polvo también pueden considerarse como cristales semilla. La figura 6 es un típico diagrama de fases de Presión vs. Temperatura de los hidratos de gas formados por un hidrocarburo liviano y agua.

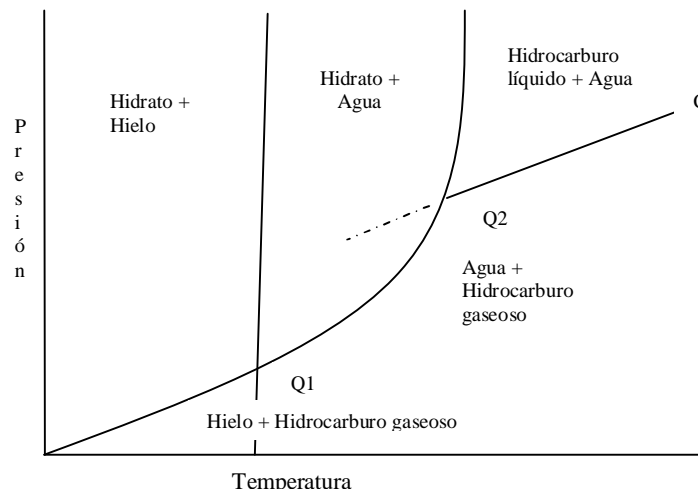


Figura 6. Diagrama de fases-P-T para hidratos de gas⁸.

La línea Q₂C separa la región en donde existe agua en estado líquido e hidrocarburo gaseoso de la región en que existe agua en estado líquido e

⁸ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



hidrocarburo líquido. Ninguna de las fases es pura, ya que contienen leves cantidades de la otra sustancia según su solubilidad mutua.

La línea Q_2C está paralela y levemente por encima de la línea de la presión de vapor para hidrocarburos puros. La línea interrumpida a la izquierda del punto Q_2 es simplemente una extensión de la línea de presión de vapor de los hidrocarburos. El punto C es el punto crítico en donde las propiedades de los hidrocarburos gaseosos y líquidos se hacen iguales para formar una sola fase del hidrocarburo en equilibrio con el agua.

La línea Q_1Q_2 separa el área en donde existe agua e hidrocarburo gaseoso del área en donde existe agua e hidrato. Esta línea representa las condiciones en las que el gas y el agua se combinan para formar hidratos.

El punto Q_2 es un punto cuádruple, en el cual existen cuatro fases en equilibrio: agua en estado líquido, hidrocarburo líquido, hidrocarburo gaseoso e hidrato sólido. El punto Q_1 ocurre aproximadamente a 32°F y también es un punto cuádruple en el que están en equilibrio las siguientes fases: hielo, hidrato, agua e hidrocarburo gaseoso. La línea vertical que sale del punto Q_1 separa el área donde existen hidrato y agua del área donde existen hielo e hidrato.

La línea de principal consideración en este diagrama de fases es la línea Q_1Q_2 , que representa el equilibrio entre el hidrocarburo gaseoso, agua y el hidrato.

La figura 7 muestra las líneas Q_1Q_2 para cinco hidrocarburos formadores de hidratos, constituyentes del gas natural. Porciones de las líneas de presiones de vapor de hidrocarburos y parte de las líneas verticales de Q_1 y Q_2 también se muestran, las presiones y las temperaturas a lo largo de la línea Q_1Q_2 para cada hidrocarburo indican las condiciones para que ocurra la formación de hidratos para mezclas de hidrocarburos y agua. El metano forma hidratos a mayores temperaturas que los hidrocarburos de mayor peso molecular. Sin embargo, la presión requerida para la formación de hidratos se hace significativamente más baja a medida que se incrementa el tamaño molecular.

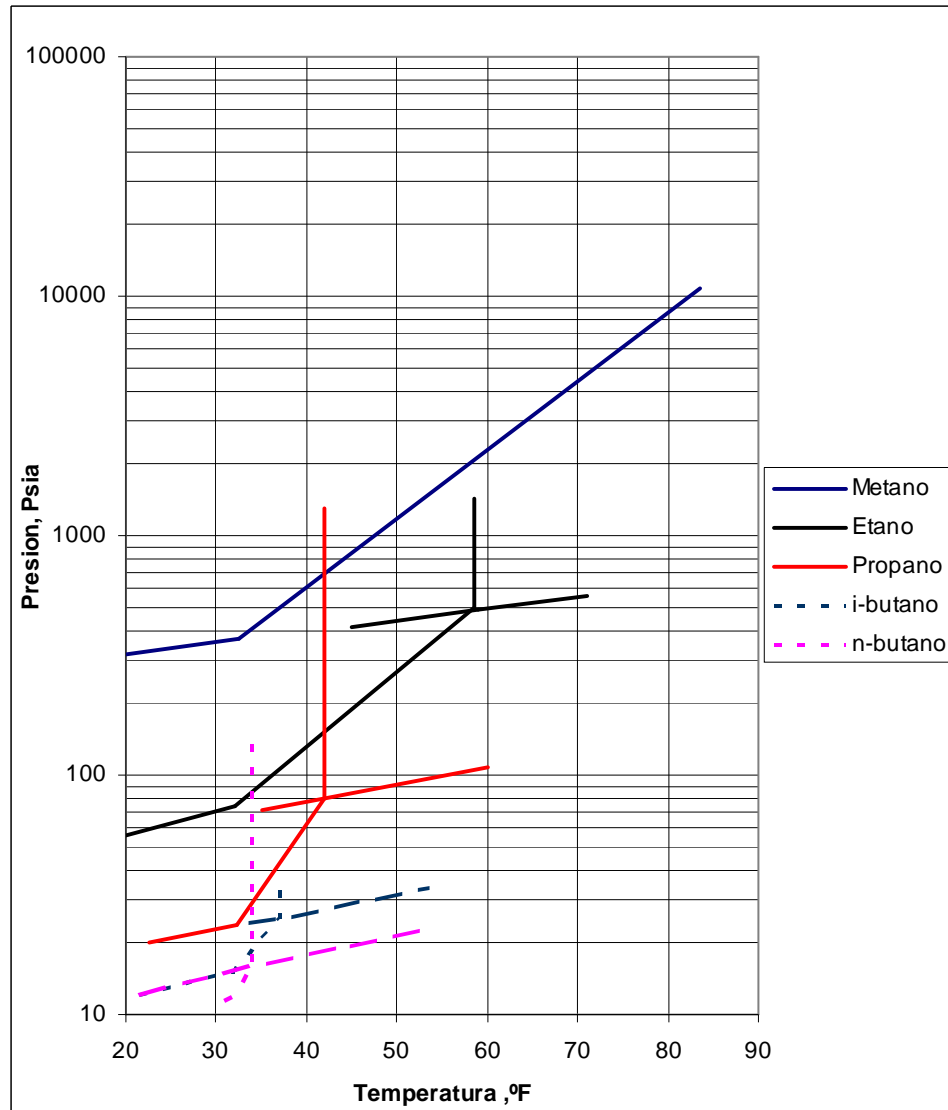


Figura 7. Condiciones para la formación de hidratos de hidrocarburos parafínicos⁹.

La figura 8 muestra la comparación de las líneas de formación de hidratos de metano y propano con las líneas de formación de hidratos para la mezcla de esos dos hidrocarburos. Note que cantidades muy pequeñas de hidrocarburos más

⁹ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



pesados en la mezcla causan grandes reducciones en las presiones requeridas para iniciar la formación de los hidratos.

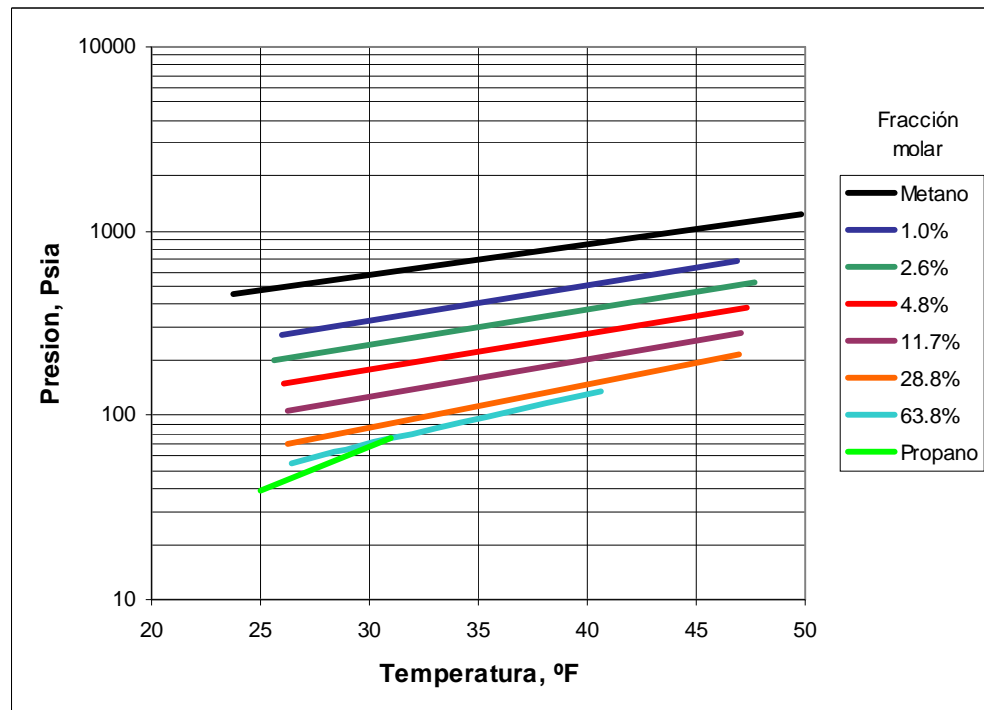


Figura 8. Condiciones para la formación de hidratos de mezclas de metano y propano¹⁰.

Una mezcla de 40% de metano y 60% de propano forma hidratos a presiones casi tan bajas como el propano puro, pero a temperaturas mucho mayores. Así, las mezclas de metano con hidrocarburos más pesados conservan las altas temperaturas y las bajas presiones para la formación de hidratos que las de moléculas pesadas.

Este hecho es confirmado para los datos dados en la figura 9. Esta figura muestra las condiciones de formación de hidratos para varios gases naturales con la línea de formación de hidrato para el metano. Las presiones a las que ocurre la formación de hidratos es significativamente más baja para el gas natural que para el metano. Los gases naturales con altas gravedades específicas (ésto es, gases con mas de un hidrocarburo pesado) forman hidratos a mas bajas presiones que en los de gases livianos.

¹⁰ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



Los datos son incompletos a altas temperaturas, pero aparentemente todos los gases forman hidratos a temperaturas por encima de 70°F.

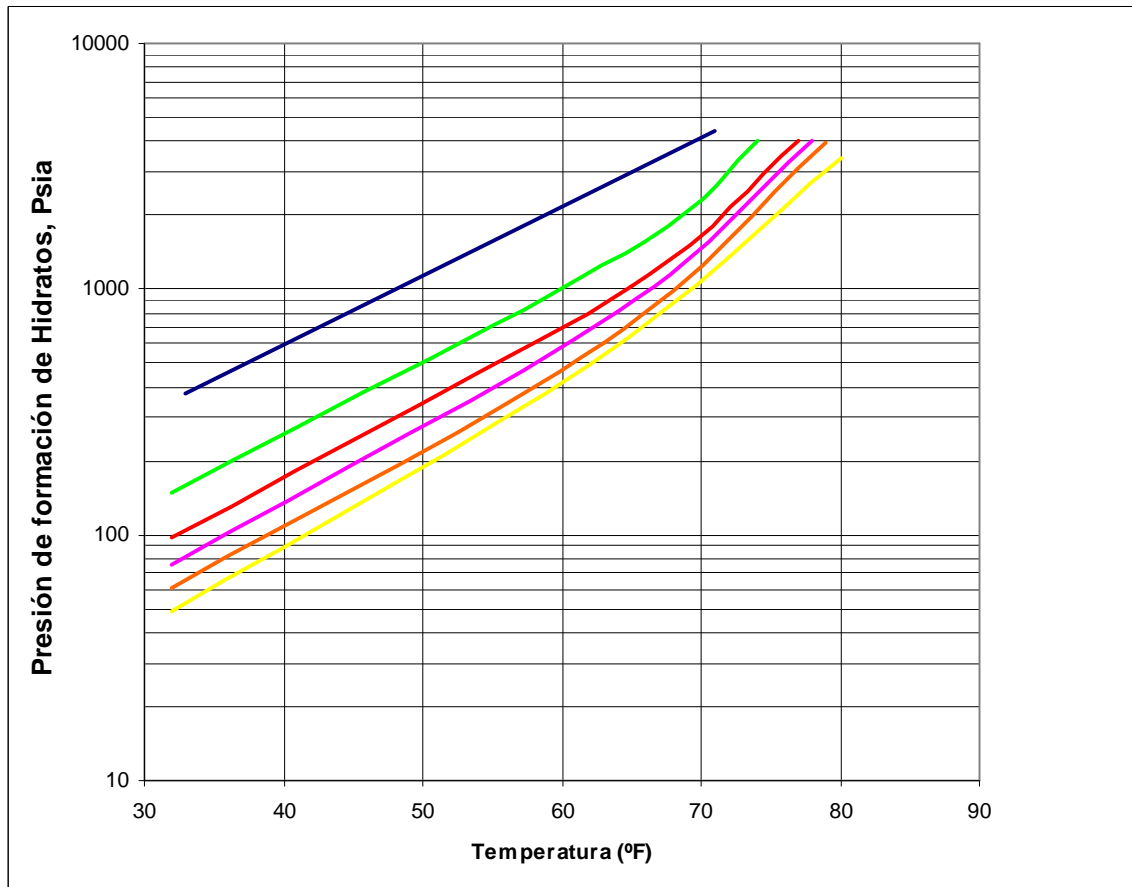


Figura 9. Condiciones para la formación de hidratos para los gases naturales¹¹.

La figura 10 es desarrollada de los datos de la figura 9; es una correlación de las condiciones de formación de hidratos para gases naturales con diferentes gravedades específicas. Esta figura es usada para estimar las condiciones bajo las cuales son formados los hidratos. Las condiciones resultantes para la formación de hidratos deben ser usadas con cuidado porque hay una gran discrepancia entre los límites de los datos publicados y la correlación mostrada en la figura 10. Las diferencias en los rangos de presiones de formación de hidratos entre los datos disponibles y la correlación en la figura 10 son del 10% para altas

¹¹ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



gravidades específicas y del 35% para bajas gravidades específicas. Dado un valor de presión, el error en la estimación de la temperatura de formación de hidratos puede ser de 5 °F o más.

La figura 10 es para gases dulces. La presencia de H₂S y CO₂ cambia las líneas hacia la derecha. Esto resulta en un incremento en la temperatura para una presión dada o un decremento en la presión del hidrato a una temperatura dada.

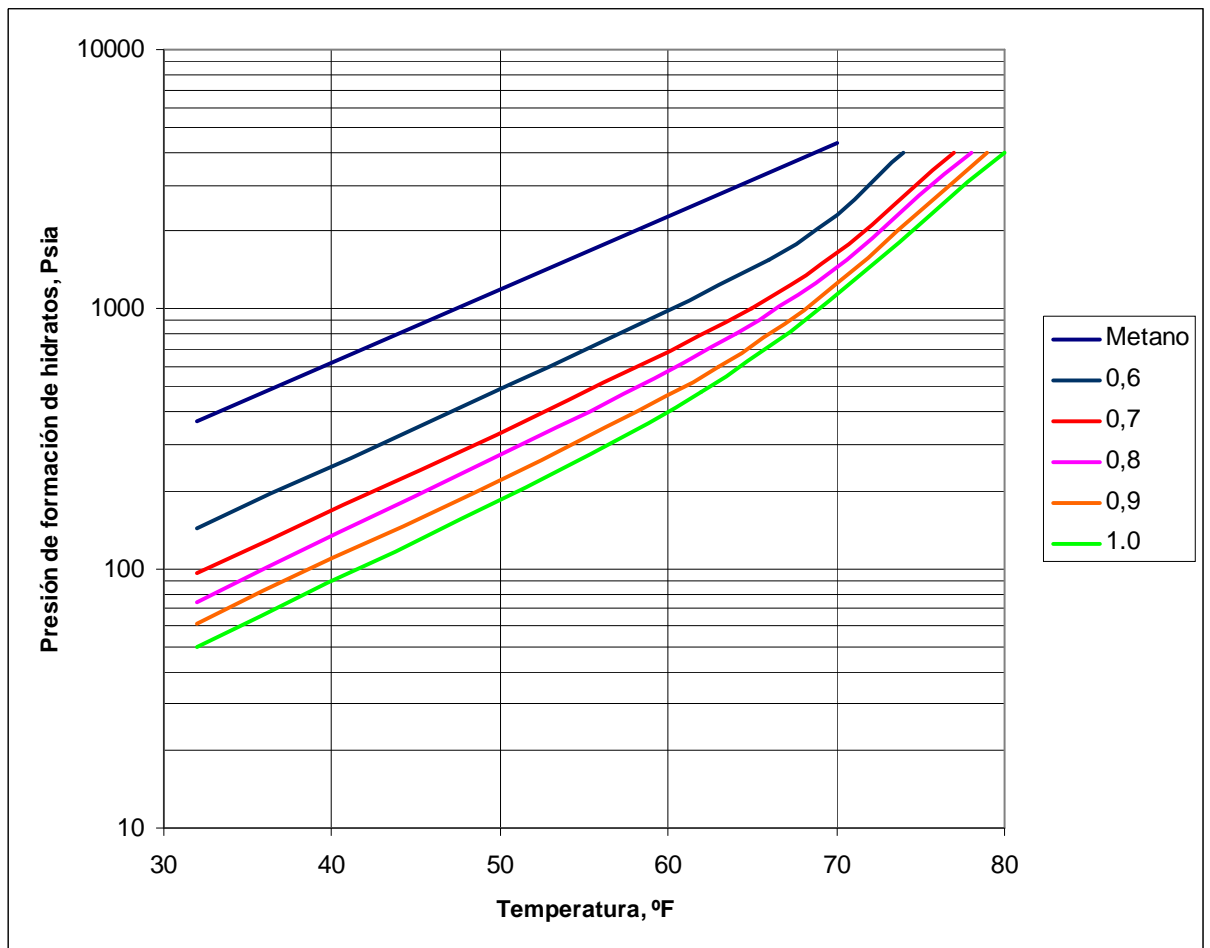


Figura 10. Condiciones para la formación de hidratos para los gases dulces¹².

¹² McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



1.5 INHIBICIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS

Para la inhibición de la formación de los hidratos de gas se requiere:

- Remover un componente necesario para la formación del hidrato, por ejemplo el agua o el gas.
- Incrementar la temperatura
- Disminuir la presión del sistema.
- Utilizar inhibidores termodinámicos (sales, alcoholes y glicoles) en el agua.

El etilenglicol, dietilenglicol, y triletilenglicol son comúnmente utilizados para la inhibición de hidratos de gas debido a su alta capacidad para desestabilizar los enlaces de hidrógeno presentes en los hidratos.

La presencia de sólidos disueltos en el agua reduce las temperaturas a las cuales los gases naturales forman los hidratos. La figura 11 indica los valores para reducir las temperaturas estimadas de la figura 10 para explicar el efecto de los sólidos disueltos en el agua. El agua que se condensa del gas natural a condiciones de superficie es agua pura. A menudo son adicionados inhibidores en esta agua para reducir la temperatura a la cual se forma el hidrato.

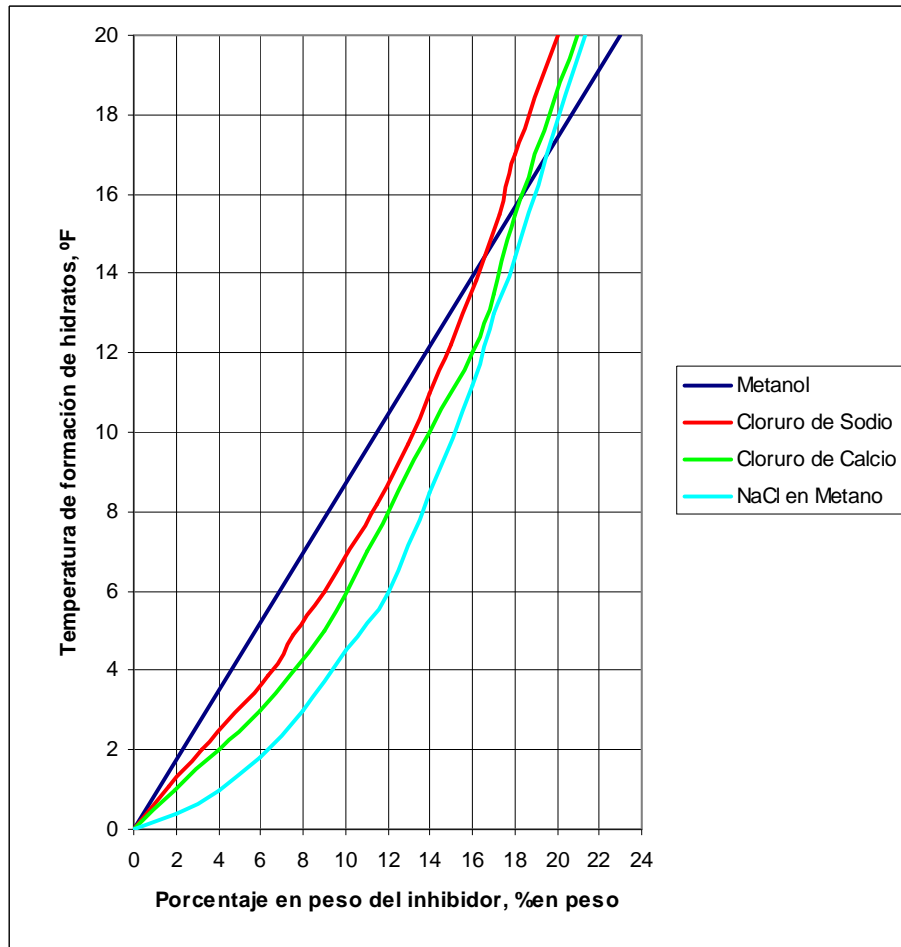


Figura 11. Reducción de las temperaturas de formación de hidratos por el uso de inhibidores¹³.

La eficacia de dos inhibidores diferentes es indicada en la figura 12. El metanol es el mejor inhibidor, pero el dietilenglicol, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$, a menudo es usado porque la volatilidad del metanol causa altas pérdidas de metanol en el gas.

¹³ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.

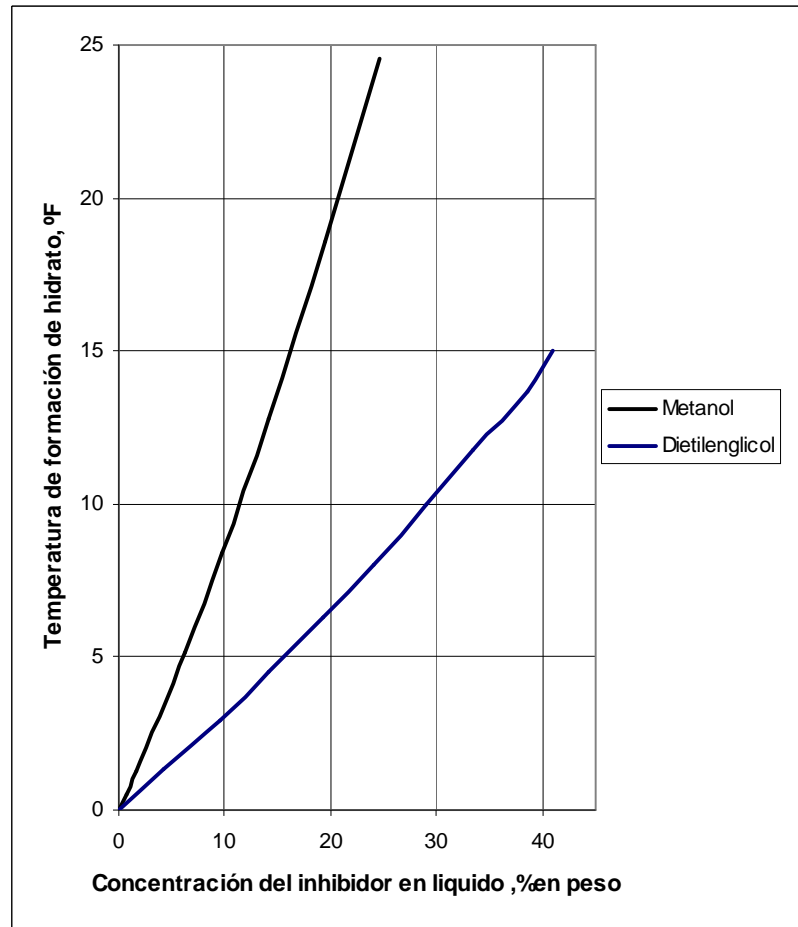


Figura 12. Reducción de las temperaturas de formación de hidratos con metanol y dietilenglicol¹⁴.

La presencia de hidrocarburos líquidos con un hidrocarburo gaseoso también disminuye la temperatura de formación de los hidratos. La figura 13 indica esta disminución en las temperaturas de formación de los hidratos. La figura representa un gas con gravedad específica menor de 0.6. Sin embargo, éste da una indicación del efecto inhibitor de la presencia de hidrocarburo líquido.

¹⁴ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.

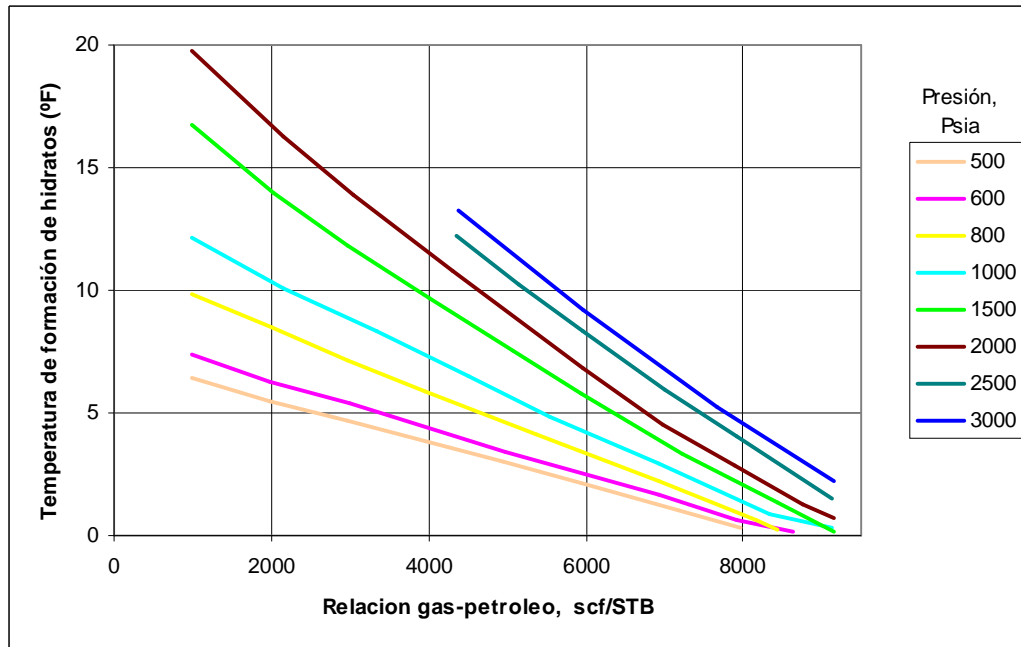


Figura 13. Efecto de la presencia de hidrocarburos líquidos sobre la temperatura de formación de los hidratos¹⁵.

Una manera práctica de detener la formación de hidratos es agregando sales, glicol u otros inhibidores químicos que ayudan a reducir la cantidad de agua libre. El mantener la temperatura del cabezal del pozo alta y circular líquidos de perforación puede ayudar hasta profundidades de 1000 pies (305 m), pero a profundidades mayores, es difícil transmitir suficiente calor mediante la circulación de lodo. El precalentamiento de fluidos también puede ser útil, así como también la reducción del peso del lodo a valores tan bajos como sea posible, ya que las bajas presiones reducen la estabilidad de los hidratos. La solución correcta del tratamiento de los riesgos relacionados con los hidratos está íntimamente relacionada con la habilidad de prever el encuentro de los mismos.

La formación de hidratos durante la terminación y las intervenciones submarinas pueden evitarse mediante la inyección de metanol en las líneas de inyección del árbol de válvulas submarino. Las líneas de flujo submarinas también están sujetas al bloqueo por hidratos, especialmente cuando grandes distancias de enlace entre el árbol de válvulas submarino y la plataforma de producción, están sometidas a bajas temperaturas y a presiones hidrostáticas altas por largos períodos de tiempo.

¹⁵ McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993.



1.6 RIESGOS RELACIONADOS CON LOS HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas son una preocupación para las compañías de petróleo y gas en cualquier lugar en donde el agua y el gas natural entren en contacto entre sí. Los hidratos presentan restricciones para el flujo de petróleo y gas, ocasionan riesgos de perforación y de terminación submarina e inducen riesgos a la estabilidad de las plataformas marinas.

En la década de 1930, los hidratos de gas fueron identificados como los responsables de bloquear los ductos superficiales en la ex Unión Soviética. Cuando el petróleo o el gas son conducidos a través de ductos presurizados en climas fríos, puede existir suficiente agua y metano en la mezcla para formar hidratos sólidos, los cuales pueden obstruir el ducto¹⁶.

El quitar un taponamiento formado por hidratos puede ser peligroso. Un taponamiento de hidratos presurizado puede viajar a velocidades balísticas, lesionando a trabajadores y ocasionando la ruptura de ductos. Una forma de evitar la obstrucción de los ductos es a través de calentamiento de los mismos, pero la extracción del agua antes de la compresión de los hidrocarburos puede ser un tratamiento más efectivo desde el punto de vista de los costos. A los efectos de evitar la formación de hidratos en los ductos, se puede utilizar una serie de técnicas como eliminar el agua por debajo del punto de rocío, mantener la temperatura por encima del punto de formación de hidratos y utilizar inhibidores para evitar que la mezcla se solidifique.

Para los operadores que perforan en aguas profundas, el encuentro de hidratos de gas sólidos formados naturalmente, puede ocasionar problemas de control en el pozo, en particular si grandes cantidades de hidratos entran en el hueco y se despresurizan. Además, la circulación de líquido caliente dentro del hueco puede reducir la temperatura en los sedimentos circundantes ricos en hidratos, conduciendo al derretimiento de los hidratos y a la desestabilización de los sedimentos que sostienen el pozo. El calor liberado durante la solidificación del cemento también puede desestabilizar la formación de hidratos. Algunos sistemas de cementos especiales diseñados para minimizar el calor liberado pueden ayudar a prevenir la disociación de los hidratos.

En algunas operaciones que se llevan a cabo en aguas profundas, la formación de hidratos sólidos en el pozo son problema importante de control del pozo. Si entra gas en el pozo, la alta presión hidrostática y la baja temperatura del fondo del mar

¹⁶ Collet T., Lewis R., Takashi and Uchida. "El creciente interés en los hidratos de gas". Schlumberger. Oilfield Review. Otoño de 2000.



pueden ocasionar la formación de hidratos en fluidos en base agua, así como también en la salmuera de lodos en base petróleo y de lodos sintéticos¹⁷. Las repercusiones de la formación de hidratos son el taponamiento de las líneas de estrangulación y de control del pozo, de los preventoras de reventón (BOP), las dificultades en el monitoreo de la presión del pozo, la restricción del movimiento de la sarta de perforación y el deterioro en la propiedades del lodo debido a la deshidratación¹⁸. Las líneas de estrangulación y de control del pozo y los conjuntos BOP'S son particularmente susceptibles, ya que se encuentran ubicados en lugares donde la temperatura es la más baja y ésta cae rápidamente cuando se detiene la circulación.

Distintas organizaciones han desarrollado programas de cómputo para predecir la formación de hidratos para algunas composiciones químicas de lodo idealizadas, y para la determinación de los niveles y tipos apropiados de aditivos inhibidores¹⁹. Para utilizar estos programas, el usuario fija las condiciones ambientales. No obstante, la diversidad de la composición de los verdaderos lodos de perforación limita la aplicabilidad de estos programas. Las operaciones submarinas también se ven afectadas por los hidratos.

Ciertas áreas de operaciones petroleras y gasíferas están expuestas a problemas causados por hidratos formados naturalmente. El Mar Caspio se ha caracterizado como una cuenca particularmente peligrosa, con una enorme cantidad y una alta tasa de sedimentación. Grandes sobrepresiones conducen al diapirismo del lodo y al vulcanismo. Los diapiros del lodo son grandes masas de roca no consolidada, agua y gas que se elevan y penetran las formaciones sedimentarias. Los volcanes de lodo dejan escapar el lodo, el agua y el gas de los diapiros. Durante la erupción de un volcán de lodo pueden arrojarse decenas de millones de metros cúbicos de metano. Las bajas temperaturas del agua y las altas presiones son favorables para la formación de hidratos. La extracción de núcleos por gravedad directa de tres volcanes de lodo del mar caspio han proporcionado muestras de muchos hidratos de gas.

¹⁷ Brandt W., Dang AS., Magne E., Crowley D., Houston K., Rennie A., Hodder M., Stringer R., Juinito R., Ohara S., and Rushton S. "Deepening the search for offshore hydrocarbons" . Schlumberger. Oilfield Review 10 . Pág. 2-21

¹⁸ Barker JW., and Gomez RD. "Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations" SPE 16130. 1989.

¹⁹ Tohidi B., Danesh A., Burgass RW., and Todd AC. "Effect of heavy hydrate formers on the hydrate free zone of real reservoir fluids" SPE 35568. 1996.



1.7 PROBLEMAS OCASIONADOS POR LOS HIDRATOS DE GAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Los hidratos de gas causan los siguientes problemas en la industria petrolera:

- Taponamiento de choques y tuberías.
- Formación de tapones por debajo de las preventoras, previniendo el monitoreo de presión por debajo de las mismas.
- Taponamiento de las tuberías, herramientas “downhole” y “wireline” durante operaciones de registros.
- El agua libre con presencia de hidratos puede causar espesamiento del lodo de perforación.



2. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA LA INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE GAS

El modelamiento termodinámicos utilizado para la inhibición de hidratos de gas se desarrolla en soluciones de alcohol/agua/sal.

Para modelar el efecto causado por iones salinos en estas soluciones se usó la teoría de las interacciones iónicas de Pitzer. Para el modelamiento del efecto causado por el metanol se usó el modelo de Born.

2.1 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER

En la industria petrolera se manejan condiciones extremas de presión, temperatura y concentraciones de iones en aguas de formación o de inyección, generando traumatismos por los diversos problemas que pueden originar estas variables. En este estudio, dichas variables son analizadas, para evaluar el efecto en los sistemas de producción de hidrocarburos, ya que cualquier variación en una de estas variables, ocasionará un desequilibrio que conllevaría a la depositación de compuestos inorgánicos a través del sistema de producción. A partir de esta premisa los científicos encaminaron sus esfuerzos al estudio de estas variables.

La teoría de Pitzer tiene bastante aceptabilidad y aplicabilidad en la industria petrolera para estudios en la predicción de depositaciones inorgánicas, en los sistemas de producción de hidrocarburos.

2.1.1 CONCENTRACIONES Y ACTIVIDADES

El coeficiente de actividad se expresa de manera general como:

$$\text{Actividad} = \text{Concentración} \times \text{Coeficiente de Actividad}$$

Las medidas termodinámicas habituales no dan las propiedades de una especie iónica, sino la de los electrolitos neutros formados por cationes y aniones. En una disolución de electrolito, la electroneutralidad impone la condición de no poder variar independientemente la cantidad de sustancia de las especies iónicas

El coeficiente de actividad depende del radio y la carga del ión, la temperatura de la disolución influye poco comparado con los otros factores.

La salinidad del agua se expresa mediante la fuerza iónica (F_I):

$$F_I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.1)$$



Donde:

m : concentración del elemento i (moles/L)

z : carga del elemento i

2.1.2. MODELO DE PITZER PARA DISOLUCIONES BINARIAS.

El modelo de interacciones iónicas de Pitzer ha logrado amplia aceptación desde 1973, aproximadamente; se ha aplicado con éxito a diversos sistemas geoquímicos como por ejemplo, equilibrio de salmueras multicomponentes con fases sólidas como es el caso de las depositaciones inorgánicas y solubilidades de los gases atmosféricos en el agua del mar y a sistemas de interés en la industria química.

La disponibilidad de una base de datos con los parámetros necesarios y de los programas de cálculo hacen del modelo de Pitzer un método versátil y accesible para describir las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos.

La teoría de Debye-Hückel es válida solo para concentraciones de electrolitos muy bajas. Para extender la ecuación del coeficiente osmótico descrita en la teoría de Debye-Hückel a concentraciones mayores, se deben añadir los términos adecuados para tener en cuenta las fuerzas de corto alcance y mejorar así la coincidencia con los experimentos. Una forma frecuente de la ecuación de Debye-Hückel generalizada proporciona los coeficientes de actividad iónicos medios, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, como la suma de un término electrostático (tipo Debye-Hückel) y una serie virial en la concentración del electrolito. Estas ecuaciones de Debye-Hückel generalizadas son útiles para representar los datos experimentales. La ecuación 3.2

$$\phi - 1 = -A_{\phi} |z_+ + z_-| I^{1/2} \quad (3.2)$$

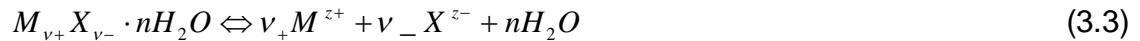
La ecuación de Pitzer se ha aplicado a muchas disoluciones acuosas de electrolitos, incluyendo disoluciones acuosas de mezcla de electrolitos. Las ecuaciones presentadas en el modelo de Pitzer son complicadas pero son todas analíticas. Para su aplicación es recomendable desarrollar un programa de computador. Las aplicaciones prácticas del método de Pitzer no están limitadas por su complejidad matemática, sino por la necesidad de grandes bases de datos para la determinación de los parámetros.

Una característica importante del modelo de Pitzer es que todos sus parámetros se pueden evaluar a partir de medidas para electrolitos simples y de disoluciones de dos sales con un ión en común. Con los parámetros del modelo de Pitzer y los productos de solubilidad de las sales determinados a partir de la solubilidad



experimental en disoluciones de una sola sal, el modelo de Pitzer se puede utilizar para predecir la solubilidad de sólidos en sistemas de electrolitos múltiples.

Para un electrolito sólido $M_{\nu_+}X_{\nu_-} \cdot nH_2O$, el equilibrio de solubilidad en agua es:



Las concentraciones de las especies catiónicas M^{z_+} y aniónicas X^{z_-} en la fase líquida se determinan por medio del producto de solubilidad. Si la actividad del electrolito sólido puro se toma como unidad, el producto de solubilidad se define como:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-} (a_{H_2O})^n \\ K_{sp} &= (m_+ \gamma_+^{(m)})^{\nu_+} (m_- \gamma_-^{(m)})^{\nu_-} (a_{H_2O})^n \\ K_{sp} &= (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu} (a_{H_2O})^n \end{aligned} \quad (3.4)$$

Donde a_i , m_i y $\gamma_i^{(m)}$ representan la actividad, molalidad y coeficiente de actividad del ión i en disolución acuosa, respectivamente, y $\gamma_{\pm}^{(m)}$ es el coeficiente de actividad iónico medio definido como: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$.

2.2 MODELO DE BORN ²⁰

El modelo de Born tiene como función evaluar mediante la ecuación que lleva su mismo nombre, el efecto causado por los alcoholes en soluciones de alcohol/agua/sal.

En el modelo de Born, el disolvente es un medio dieléctrico continuo y el ion es una esfera conductora. Born obtuvo una expresión para el trabajo de carga de la esfera, que es el cambio de entalpía libre de Gibbs durante el proceso de carga. El trabajo reversible total transportando cantidades de carga z_e hasta la esfera es, de acuerdo con este modelo:

$$W_{rev} = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3.5)$$

Si el proceso se lleva a cabo en el vacío $\epsilon=1$, y la entalpía libre electrostática de hidratación es:

²⁰ www.exp.uji.es/asignatura/obtener.php?letra=N&.



$$\Delta_{hid}G^0 = G_e^0 - G_e^0(\text{vacío}) = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} - \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (3.6)$$

Para el agua a 25 °C, $\epsilon = 78$, y la ecuación anterior se convierte en:

$$\Delta_{hid}G^0 = -68.6 \frac{z^2}{r/nm} \text{kJmol}^{-1} \quad (3.7)$$

2.2.1 Coeficientes de Actividad en Sistemas Alcohol/Agua/Sal

La energía libre de transferencia desde una solución de constante dieléctrica a otra de constante dieléctrica ($\Delta G_{al/w} = \Delta G_{tr}$) puede ser calculada con la ecuación de Born y su vez permite calcular el coeficiente de actividad γ^N (coeficiente de actividad en el alcohol) ²¹:

$$\Delta G_{al/w} = RT \ln(\gamma^N) = \frac{Nz_i^2 e^2 10^{-10}}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] (\text{J/mol}) \quad (3.8)$$

La ecuación de Born es aproximada para todas las concentraciones de alcohol, pero a concentraciones mayores de 50 a 80% (w/w) de alcohol, el error puede aumentar substancialmente. Se usa la ecuación de Born como un modelo para sugerir una forma funcional de aproximación semiempírica.

Mediante la ecuación de Born se calculan los coeficientes de actividad para los iones de los minerales de interés para salmueras de campos petroleros versus concentraciones de sal y metanol. Se asume que, en cada caso, $\gamma^{\text{total}} = \gamma^S \gamma^N$. Por ejemplo, el coeficiente de actividad para dióxido de carbono acuoso, $\gamma_{\text{CO}_2, \text{aq}}$, puede ser escrito como el producto del efecto de la sal y el metanol; γ^S se calcula mediante la teoría de Pitzer; γ^N es un parámetro de ajuste obtenido con una modificación de la ecuación de Born. La concentración de toda especie acuosa es expresada en unidades de molalidad (moles/Kg. de agua) ²².

²¹ Kan, Amy T., Gongmin, Watson, Malene A., Mason B., and Tomson. "Effect of hydrate inhibitors on oilfield scale formation and inhibition". SPE 74657. SPE Publications. 2002.

²² Fu, Tomson, Kan, Shipley H and Shen D. "Effect of hydrate inhibitors on calcite, sulfates, and halite scale formation". SPE 100522. SPE Publications. 2006.



2.2.2 El efecto de inhibidores de hidratos sobre las solubilidades de los minerales²³

El metanol reduce significativamente las solubilidades de los minerales como halita, barita, celestita, calcita y yeso.

Para el metanol, el valor de coeficiente de actividades es:

$$\text{Log}(\gamma^N) = 6.95 * 10^5 \frac{Z_i^2}{2.303RT_r} (0.0115x_{MeOH} + 0.0068x_{MeOH}^2) \quad (3.9)$$

La forma funcional de la ecuación anterior puede ser usada para correlacionar las concentraciones de metanol. El término lineal en la ecuación anterior representa el efecto primario de constantes dieléctricas de Born ϵ_s , sobre la energía libre de los iones relativos al agua. Experimentalmente, el primer término representa la mayoría de los datos observados a una fracción molar de aproximadamente 0.3. A grandes concentraciones de metanol, se ha demostrado que los datos experimentales se desvían a menudo de las predicciones de la ecuación de Born.

²³Al-Thubaiti, Kan, Fu, and Tomson. "Scale formation and prevention in the presence of hydrate inhibitors". SPE 80255. SPE Publications. 2003.



3. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN

El programa “**OilScaleInhibidor**” desarrollado por el grupo de investigación en comportamiento de fases “COFA” del programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana, es un programa de computador escrito en lenguaje Visual Basic versión 6.0.

En un principio el programa estaba diseñado para la predicción termodinámica de depositaciones inorgánicas, pero teniendo en cuenta las necesidades actuales en la industria petrolera en lo concerniente a los hidratos de gas y la tendencia de éstos a ser formadores de depositaciones inorgánicas, se llevó a la investigación y el modelamiento de sistemas en los cuales para inhibir los hidratos de gas se utilizan alcoholes tales como el metanol, el etilenglicol y el trietilenglicol. Estos al ser inyectados en grandes cantidades y a diferentes concentraciones pueden formar depositaciones de inorgánicos que es uno de los problemas más comunes y que más pérdidas le han dejado a la industria petrolera.

La ampliación del programa OilScale consistió en adicionar al programa lo concerniente al modelamiento termodinámico de los inhibidores de hidratos de gas (metanol) como formadores de depositaciones inorgánicas: para ello se utiliza la teoría de Pitzer (modela el efecto de la sal) y el modelo de Born (modela el efecto del alcohol).

Con lo adicionado respecto al inhibidor de hidratos (metanol), el programa está diseñado para calcular el índice de saturación (IS), cambio del índice de saturación (ΔIS) y masa precipitada (lb/d) de diferentes depositaciones inorgánicas en sistemas de producción de hidrocarburos. El programa predice la depositación de compuestos inorgánicos de baja solubilidad normalmente encontrados en estos sistemas, tales como calcita ($CaCO_3$), anhidrita ($CaSO_4$), yeso semihidratado ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), barita ($BaSO_4$), celestita ($SrSO_4$) y halita ($NaCl$) a diferentes temperaturas y presiones

Los cálculos realizados se basan en la teoría electrolítica de Pitzer, la cual permite trabajar con amplios rangos de temperatura, presión y sólidos, los cuales no se alcanzan con otros métodos estudiados para modelar el efecto causado por la sal en la mezcla inhibidor de hidratos de gas (metanol)/agua/sal. Para modelar el efecto causado por el inhibidor de hidratos de gas en la mezcla metanol/agua/sal se utiliza el modelo de Born (ecuación). Se escogió este modelo termodinámico puesto que es el que más desarrollo matemático tiene en sus algoritmos, además es ampliamente aceptada por su versatilidad para el cálculo de los coeficientes de actividad para los diferentes compuestos analizados en este trabajo.



3.1 Constantes del producto de solubilidad Ksp

Las constantes del producto de solubilidad de cada una las depositaciones evaluadas formadas debido al efecto de adicionar inhibidor de hidratos de gas se calculan mediante las siguientes relaciones:

$$K_H = \frac{[CO_{2,aq}] \gamma_{CO_{2,aq}}}{P_{CO_{2,g}} \gamma_{CO_{2,g}}} = \frac{[CO_{2,aq}] \gamma_{CO_{2,aq}}^S \gamma_{CO_{2,aq}}^N}{P_{CO_{2,g}} \gamma_{CO_{2,g}}} \quad (4.1)$$

$$K_1 = \frac{10^{(pH_{medido} + \Delta pH_j' \delta)} [HCO_3^-] \gamma_{CO_3^{2-}}}{[CO_{2,aq}] \gamma_{CO_{2,g}}} = \frac{10^{(pH_{medido} + \Delta pH_j' \delta)} [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-}^S \gamma_{HCO_3^-}^N}{[CO_{2,aq}] \gamma_{CO_{2,g}}^S \gamma_{CO_{2,g}}^N} \quad (4.2)$$

$$K_1 = \frac{10^{(pH_{medido} + \Delta pH_j' \delta)} [CO_3^{2-}] \gamma_{CO_3^{2-}}}{[HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-}} = \frac{10^{(pH_{medido} + \Delta pH_j' \delta)} [CO_3^{2-}] \gamma_{CO_3^{2-}}^S \gamma_{CO_3^{2-}}^N}{[HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-}^S \gamma_{HCO_3^-}^N} \quad (4.3)$$

$$K_{sp}^{calcita} = [Ca^{+2}] \gamma_{Ca^{+2}}^S \gamma_{Ca^{+2}}^N [CO_3^{2-}] \gamma_{CO_3^{2-}}^S \gamma_{CO_3^{2-}}^N \quad (4.4)$$

$$K_{sp}^{barita} = [Ba^{+2}] \gamma_{Ba^{+2}}^S \gamma_{Ba^{+2}}^N [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}^S \gamma_{SO_4^{2-}}^N = [Ba^{+2}] \gamma_{Ba^{+2}}^S [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}^S (\gamma_{BaSO_4}^{N\pm})^2 \quad (4.5)$$

$$K_{sp}^{celestita} = [Sr^{+2}] \gamma_{Sr^{+2}}^S \gamma_{Sr^{+2}}^N [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}^S \gamma_{SO_4^{2-}}^N = [Sr^{+2}] \gamma_{Sr^{+2}}^S [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}^S (\gamma_{SrSO_4}^{N\pm})^2 \quad (4.6)$$

$$K_{sp}^{yeso} = [Ca^{+2}] \gamma_{Ca^{+2}} [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2 = [Ca^{+2}] \gamma_{Ca^{+2}}^S [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}^S (\gamma_{CaSO_4}^{N\pm})^2 (a_{H_2O}^S a_{H_2O}^N)^2 \quad (4.7)$$

$$K_{sp}^{halita} = [Na^+] \gamma_{Na^+}^S \gamma_{Na^+}^N [Cl^-] \gamma_{Cl^-}^S \gamma_{Cl^-}^N = [Na^{+2}] \gamma_{Na^+}^S [Cl^-] \gamma_{Cl^-}^S (\gamma_{NaCl}^{N\pm})^2 \quad (4.8)$$

3.2 Coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad de cada una las depositaciones evaluadas formadas debido al efecto de adicionar inhibidor de hidratos de gas se calculan mediante las siguientes relaciones:

$$\log(\gamma_{CO_{2,aq}}^N) = \left(\frac{-6.029 + 1444.9}{T(^{\circ}K)} \right) x_{MeOH} - 1.170 x_{MeOH}^2 \quad r=1.00 \quad (4.9)$$

$$\log(\gamma_{HCO_3^-}^N) = \left(\frac{-3.338 + 955.9}{T(^{\circ}K)} \right) x_{MeOH} + 0.565 x_{MeOH}^2 \quad r= 0.85 \quad (4.10)$$

$$\log(\gamma_{CO_3^{2-}}^N) = \left(\frac{-1.957 + 1580.9}{T(^{\circ}K)} \right) x_{MeOH} - 1.601 x_{MeOH}^2 \quad r= 0.99 \quad (4.11)$$



$$\log(\gamma_{Ca^{+2}}^N) = \left(\frac{19.343 - 4714.2}{T(^{\circ}K) - 0.333I} \right) x_{MeOH} - 2.519x_{MeOH}^2 \quad r= 0.97 \quad (4.12)$$

$$\log(\gamma_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{N\pm}) = (4.706 - 0.423I) x_{MeOH} - 4.153x_{MeOH}^2 \quad r= 0.97 \quad (4.13)$$

$$\log(\gamma_{SrSO_4}^{N\pm}) = (4.963 - 0.206I) x_{MeOH} - 4.017x_{MeOH}^2 \quad r= 1.00 \quad (4.14)$$

$$\log(\gamma_{BaSO_4}^{N\pm}) = \left(\frac{3.022 + 1167.6}{T(^{\circ}K)} \right) x_{MeOH} - 10.89x_{MeOH}^2 \quad r= 0.99 \quad (4.15)$$

$$\log(\gamma_{NaCl}^{N\pm}) = 1.385x_{MeOH} - 1.104x_{MeOH}^2 \quad r= 0.96 \quad (4.16)$$

3.3 Índice de saturación (IS)

El índice de saturación de cada una de las depositaciones evaluadas formadas debido al efecto de adicionar inhibidor de hidratos de gas se calcula mediante la siguiente relación:

$$SI = SI(\text{efecto de la sal}) + \Delta SI(\text{debido al efecto del metanol}) \quad (4.17)$$

El índice de saturación de cada una de las depositaciones evaluadas debido al efecto de la sal se calcula mediante las siguientes relaciones:

$$SI^{calcita} = \log \left\{ \frac{[Ca^{+2}][HCO_3^-]^2 \gamma_{Ca^{+2}}^S (\gamma_{HCO_3^-}^S)^2 K_2}{P_{CO_2} \gamma_{CO_2,g} K_H K_1 K_{sp}^{calcita}} \right\} \quad (4.18)$$

$$SI^{barita} = \log \left\{ \frac{[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Ba^{+2}}^S \gamma_{SO_4^{-2}}^S}{K_{sp}^{barita}} \right\} \quad (4.19)$$

$$SI^{yeso} = \log \left\{ \frac{[Ca^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Ca^{+2}}^S \gamma_{SO_4^{-2}}^S (a_{H_2O}^S)^2}{K_{sp}^{yeso}} \right\} \quad (4.20)$$

$$SI^{celestita} = \log \left\{ \frac{[Sr^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Sr^{+2}}^S \gamma_{SO_4^{-2}}^S}{K_{sp}^{celestita}} \right\} \quad (4.21)$$

$$SI^{halita} = \log \left\{ \frac{[Na^+][Cl^-] \gamma_{Na^+}^S \gamma_{Cl^-}^S}{K_{sp}^{halita}} \right\} \quad (4.22)$$



El índice de saturación de cada una de las depositaciones debido al efecto de adicionar inhibidor de hidratos de gas (metanol) se calcula mediante las siguientes relaciones:

$$\Delta SI^{calcita} = \log \left[\gamma_{Ca^{+2}}^N \left(\gamma_{HCO_3^-}^N \right)^2 \right] \quad (4.23)$$

$$\Delta SI^{barita} = \log \left[\left(\gamma_{BaSO_4}^{N\pm} \right)^2 \right] \quad (4.24)$$

$$\Delta SI^{yeso} = \log \left[\left(\gamma_{CaSO_4}^{N\pm} \right)^2 \left(a_{H_2O}^N \right) \right] \quad (4.25)$$

$$\Delta SI^{celestita} = \log \left[\left(\gamma_{SrSO_4}^{N\pm} \right)^2 \right] \quad (4.26)$$

$$\Delta SI^{halita} = \log \left[\left(\gamma_{NaCl}^{N\pm} \right)^2 \right] \quad (4.27)$$

Para el cálculo de la masa precipitada de la depositación inorgánica, se tiene como relación general:

$$ppt = \frac{\sqrt{(-b - (b^2 * 4c))}}{2} \quad (4.28)$$

ppt = coeficiente de precipitación

$b = -\text{concentración molal del anión} + \text{concentración molal del catión}$

$c = \text{concentración molal del anión} * \text{concentración molal del catión} - \frac{K_{sp}}{\gamma_{-,X} * \gamma_{+,M}}$

$\text{Masa precipitada} = ppt * V_w * \text{constante de precipitación}$ (4.29)

Donde:

$V_w = \text{volumen de agua}$

Si el pH es dato conocido, se debe hallar la actividad del hidrógeno (aH), además de hallar las concentraciones de H^+ , OH^- , Ac (acetatos), HS^- y la actividad del agua. Todo esto se calcula de la siguiente forma:

Actividad del hidrógeno (aH)

$$aH = 10^{(-pH)} \quad (4.30)$$



Concentración de H

$$H = \frac{aH}{\gamma_{Cat}(iH)} \quad (4.31)$$

Concentración de OH

$$OH = \frac{K_{H_2O}}{aH * \gamma_{An}(iOH)} \quad (4.32)$$

Concentración de Acetatos

$$Ac = \frac{TAc}{\frac{aH * \gamma_{An}(iAc)}{K_H Ac * \gamma_{Neut}(iHAcaq)} + 1} \quad (4.33)$$

Concentración de HS

$$HS = \frac{K_1 H_2 S * K_{gw} H_2 S * P_{psia} * y_{H_2 Sstp} * \gamma_{Gas}(iH_2 Sg)}{aH * \gamma_{An}(iHS)} \quad (4.34)$$

Actividad del agua:

$$a_{H_2O} = \frac{\exp(-18 * m_{total} * \phi_{H_2O})}{1000} \quad (4.35)$$

Después de estos cálculos se pasa a evaluar el índice de saturación.

Si el pH no es dato conocido se procede de la siguiente manera:

Si la $P_{sist.} > P_b$

Actividad del hidrógeno (aH)

$$aH = 10^{(-pH)}$$

Concentración de HCO_3^-

$$HCO_3^- = \frac{K_1 H_2 CO_3 * CO_2 * \gamma_{Neut}(iCO_2 aq)}{aH * \gamma_{An}(iHCO_3)} \quad (4.36)$$

Concentración de $CO_3^{=}$

$$CO_3^{=} = \frac{K_1 H_2 CO_3 * K_2 HCO_3 * CO_2 aq * \gamma_{Neut}(iCO_2 aq)}{aH^2 * \gamma_{An}(iCO_3)} \quad (4.37)$$



Concentración de HS

$$HS^- = \frac{K_1 H_2 S * H_2 Saq * \gamma_{Neut}(iH_2 Saq)}{aH * \gamma_{An}(iHS)} \quad (4.38)$$

Concentración de Acetatos

$$Ac = \frac{TAc}{\frac{aH * \gamma_{An}(iAc)}{K_H Ac * \gamma_{Neut}(iHAc aq)} + 1} \quad (4.39)$$

Concentración de OH

$$OH^- = \frac{KH_2 O}{aH * \gamma_{An}(iOH)} \quad (4.40)$$

Una vez calculado todo lo anterior se evalúa la función del valor de actividad del H⁺.

Función del valor de la actividad del H⁺

$$faH = Alk + \frac{aH}{\gamma_{Cat}(iH)} - HCO_3^- - 2 * CO_3^{=} - HS^- - Ac - OH^- \quad (4.41)$$

Si la Psist < Pb entonces se procede así:

Actividad del hidrógeno (aH)

$$aH = 10^{(-pH)}$$

Concentración de HCO₃⁻

$$HCO_3^- = \frac{K_1 H_2 CO_3 * K_{gw} CO_2 * Ppsia * yCO_2 * gGas (iCO_{2g})}{aH * \gamma_{An}(iHCO_3)} \quad (4.42)$$

Concentración de CO₃⁼

$$CO_3^{=} = \frac{K_1 H_2 CO_3 * K_2 HCO_3 * CO_2 aq * \gamma_{Neut}(iCO_2 aq)}{aH^2 * \gamma_{An}(iCO_3)} \quad (4.43)$$

Concentración de HS

$$HS = \frac{K_1 H_2 S * K_{gw} H_2 S * Ppsia * yH_2 S * gGas (iH_2 S_g)}{aH * \gamma_{An}(iH_3 Saq)} \quad (4.44)$$



Concentración de Acetatos

$$Ac = \frac{TAc}{\frac{aH * \gamma_{An}(iAc)}{K_H Ac * \gamma_{Neut}(iHAc_{aq})} + 1} \quad (4.45)$$

Concentración de OH

$$OH = \frac{K_{H_2O}}{aH * \gamma_{An}(iOH)} \quad (4.46)$$

Una vez calculado todo lo anterior se evalúa la función del valor de actividad del H.

Función del valor de la actividad del H

$$faH = Alk + \frac{aH}{\gamma_{Cat}(iH)} - HCO_3^- - 2 * CO_3^{=} - HS^- - Ac - OH^- \quad (4.47)$$

Para la densidad del agua

$$dens = denslatm + (a7 + a8 * T(C) + a9 * T(C)^2 + a10 * T(C)^3) * (Patm - 1) \quad (4.48)$$

Densidad a 1 atmósfera

$$denslatm = \frac{(dens0 + a1 * T(C) + a2 * T(C)^2 + a3 * T(C)^3 + a4 * T(C)^4 + a5 * T(C)^5)}{1 + a6 * T(C)}$$

Tabla 1. Constantes para el cálculo de la densidad del agua

dens0	999.83952
a1	16.945176
a2	-0.0079870401
a3	-0.000046170461
a4	0.00000010556302
a5	-2.8054253E-10
a6	0.01687985
a7	0.043922
a8	-0.000076
a9	0.000000126
a10	0.00000000319

Fuente. Teoría electrolítica de Pitzer

Parámetro de Debye-Hückel

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{2 * \pi * N_A * dens} \left(\frac{eElec^2}{4 * \pi * \epsilon_0 * Dielec * kBoltz * T(K)} \right)^{3/2} \quad (4.49)$$



Donde:

$$\pi = 3.141592654$$

$$N_A = 6.0221367E23 \quad (\text{Número de avogadro})$$

$$e_{\text{Elec}} = 1.60217733E-19 \text{ C} \quad (\text{Carga del electrón})$$

$$\epsilon_0 = 8.854187818E-12 \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2} \quad (\text{Permitividad al vacío})$$

$$k_{\text{Boltzman}} = 1.380658E-23$$

Ahora se calculan las funciones $g(x)$ y $g'(x)$

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (4.50)$$

$$g'(x) = \frac{-2[1 - (1+x + \frac{x^2}{2})\exp(-x)]}{x^2} \quad (4.51)$$

La magnitud F se calcula mediante

$$F = -A_\phi \left[\frac{FI^{1/2}}{1+bFI^{1/2}} + \frac{2}{b} \log\left(1+bFI^{1/2}\right) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (5.53)$$

Para realizar el cálculo del término F se debe iterar en los 3 últimos términos de la relación entre todos los cationes y aniones.

$m_c, m_a, m_{c'}, m_{a'}$ = concentración molar de los cationes y aniones.

$$B'_{ca} = \frac{\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 FI^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 FI^{1/2})}{FI} \quad (4.52)$$

$\Phi'_{cc'}$ es la derivada de:

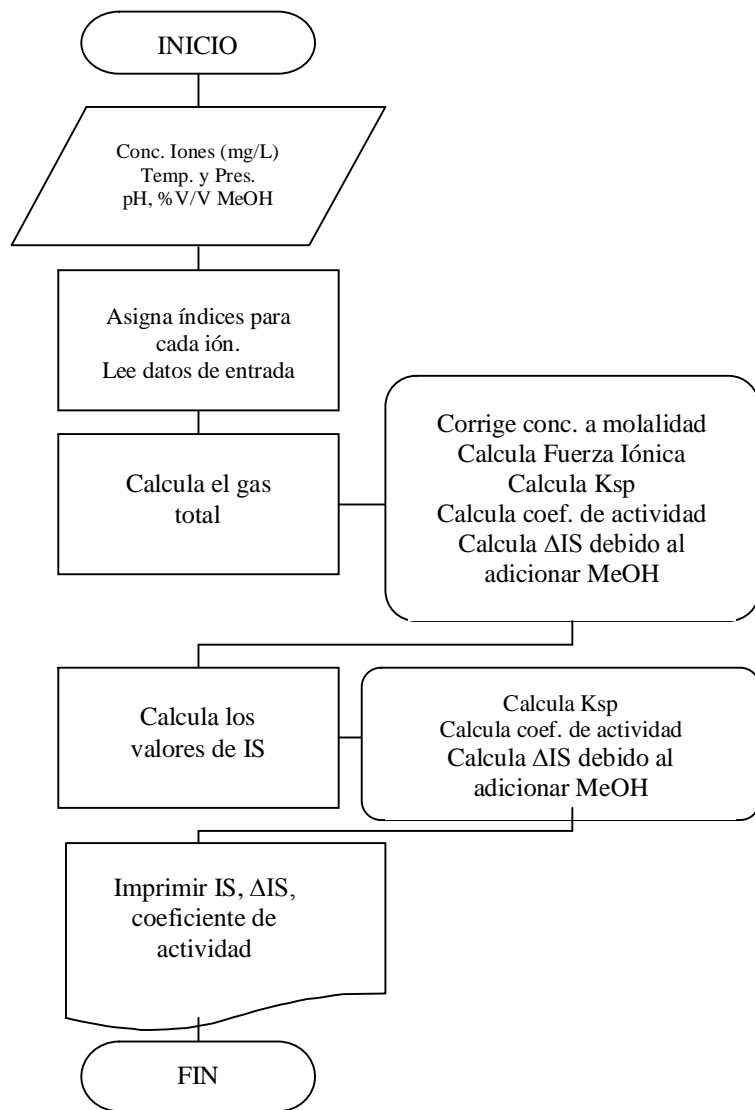
$$\Phi_{cc'} = \lambda_{cc'} - \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'c'} \quad (4.53)$$

$\Phi'_{aa'}$ es la derivada de:

$$\Phi_{aa'} = \lambda_{aa'} - \frac{z_{a'}}{2z_a} \lambda_{aa} - \frac{z_a}{2z_{a'}} \lambda_{a'a'} \quad (4.54)$$

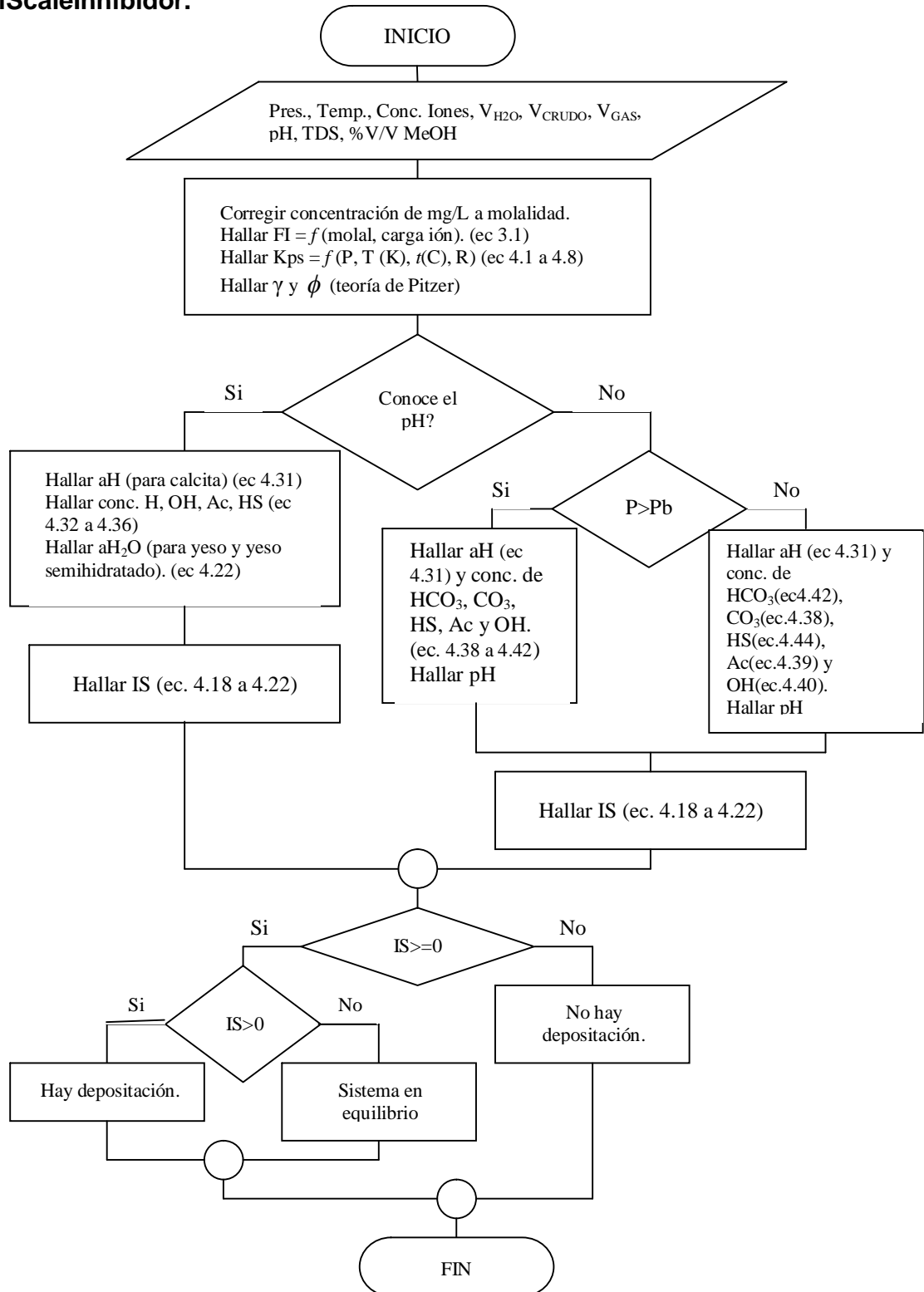


3.4 Algoritmo general de la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor.





3.5 Algoritmo para el cálculo de IS de la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor.





4 VALIDACIÓN DE LA HERRAMIENTA DE COMPUTO

Para validar la herramienta de cómputo “**OilScaleInhibidor**”, se analizaron los datos de depositaciones de compuestos inorgánicos obtenidos de investigaciones realizadas por el grupo de investigación de la Universidad de Rice que utilizan un software denominado ScaleSoftPitzer, cuyos resultados se han publicado en artículos técnicos de la Society of Petroleum Engineers (SPE).

4.1 VALIDACIÓN CON ARTÍCULOS TÉCNICOS (SPE)

El proceso de validación de la herramienta de cómputo mediante la información obtenida de artículos técnicos, se llevó a cabo revisando artículos publicados por el grupo de investigación de la Universidad de Rice en los cuales se estudia el efecto de adicionar inhibidor de hidratos (metanol) que generan la formación de depositaciones inorgánicas. Se seleccionaron 2 de los 9 artículos encontrados en la base de datos SPE, ya que estos contenían toda la información necesaria para validar la herramienta de cómputo. Los artículos técnicos seleccionados fueron: SPE 80255 y SPE 100522.

El artículo técnico SPE 80255²⁴ trata sobre el estudio del efecto que se genera al adicionar inhibidores de hidratos de gas causando la formación de depositaciones inorgánicas en un yacimiento petrolífero. En el artículo se enuncia el desarrollo de un modelo de actividad presentado para modelar el efecto de metanol en el equilibrio de la solubilidad de calcita, barita, yeso, celestita y halita en una solución gas/metanol/agua/sal. El modelo utiliza la teoría de Pitzer para modelar el efecto de la sal y la ecuación de Born para modelar el efecto de metanol. Estos modelamientos se han adicionado a la herramienta de cómputo “OilScaleInhibidor” desarrollado por el grupo de investigación de comportamiento de fases COFA de la Universidad Surcolombiana, en cuyas predicciones se observa que los problemas de depositaciones inorgánicas pueden empeorarse con porcentajes de adición tan pequeños como 5% (V/V) de metanol, en sistemas característicos de producción de aceite y de gas.

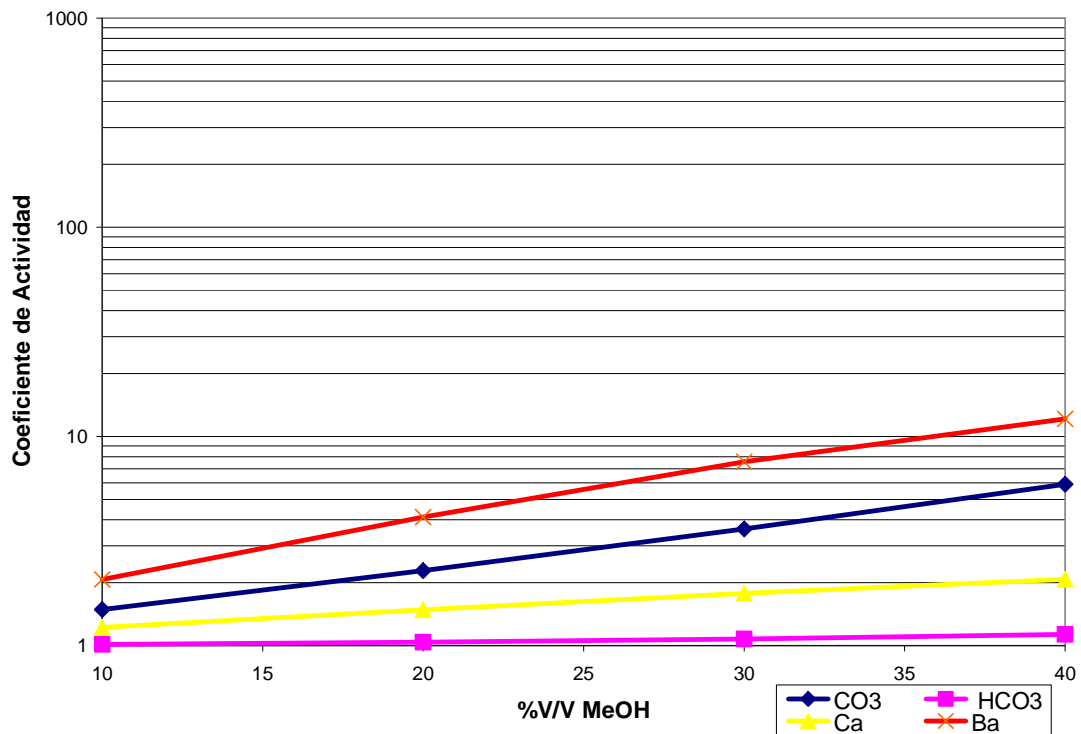
Con los datos recopilados del artículo técnico 80255 se procede a incorporarlos en la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor con la cual se obtuvo el valor de los coeficientes de actividad debidos al efecto que se produce al adicionar metanol para la inhibición de hidratos de gas.

El gráfico 1 muestra los coeficientes de actividad de los iones presentes en los sistemas gas/metanol/agua/sal a 40°F para el campo Costa afuera del golfo, de los

²⁴ Al-Thubaiti , Kan, Fu, and Tomson. “Scale formation and prevention in the presence of hydrate inhibitors”. SPE 80255. SPE Publications. 2003.



datos proporcionados por la tabla 2. De la información de los coeficientes de actividad se puede deducir que a una temperatura de 40 °F y a concentraciones de V/V de tan sólo 10% de metanol inyectado, es posible la formación de depositaciones de barita bajo las condiciones de presión y composición ingresadas a la herramienta de cómputo “**OilScaleInhibidor**”. Este coeficiente de actividad comparado con el coeficiente de actividad sin la adición de metanol es mucho mayor, lo cual indica que la adición de un inhibidor de hidratos como el metanol causa un incremento en el coeficiente de actividad, el cual a su vez causa un incremento en el índice de saturación y hace que las condiciones de formación de depósitos de inorgánicos para este caso en particular (campo Costa afuera del golfo) se aceleren, es decir, que cambian las condiciones tanto de temperatura como de presión para que se empiece la formación de depósitos de inorgánicos.



Gráfica 1. Coeficientes de actividad a 40°F con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo 1.

También el artículo 80255 trata de la formación y la prevención de depósitos inorgánicos, tales como calcita, barita, celestita, yeso y halita debidos a la inhibición de hidratos de gas. El cual muestra una tabla de datos de análisis fisicoquímicos y de producción de cuatro campos en Estados Unidos donde se



han identificado depósitos de compuestos inorgánicos. Los resultados mostrados en el artículo fueron obtenidos con el programa ScaleSoftPitzer de la Universidad de Rice. En la tabla 2 se muestran los datos de entrada para el análisis correspondiente.

Tabla 2. Datos de entrada del artículo técnico SPE 80255.

PARÁMETROS	UNIDADES	1	2	3	4
LOCACIÓN		Costa afuera del golfo	Arkansas	Texas, alto Ca	Texas, alta alcalinidad.
Na ⁺	(mg/L)	25100.00	63300.00	19872.00	22790.00
K ₊	(mg/L)	0.00	1370.00	500.00	1145.00
Mg ²⁺	(mg/L)	137.00	4040.00	54.00	1285.00
Ca ²⁺	(mg/L)	1230.00	36300.00	6500.00	6820.00
Sr ²⁺	(mg/L)	0.00	0.00	700.00	200.00
Ba ²⁺	(mg/L)	60.00	0.00	550.00	0.90
Fe ²⁺	(mg/L)	7.00	0.00	12.00	0.50
Zn ²⁺	(mg/L)	0.00	0.00	10.00	0.00
Cl ⁻	(mg/L)	41000.00	197600.00	43000.00	50980.00
SO ₄ ²⁻	(mg/L)	20.00	350.00	5.00	745.00
F ⁻	(mg/L)	0.00	0.00	1.00	0.00
Alcalinidad total	(mg/L)	480.00	200.00	281.00	1155.00
Acidos carboxílicos	(mg/L)	0.00	0.00	28.00	0.00
TDS	(mg/L)	68050	303160.00	70900.00	85121.00
CO ₂	(%)	2.29	0.20	0.27	6.99
H ₂ S	(%)	0.00	0.00	0.01	2.26
pH medido	pH	6.86	7.65	7.58	6.81
Usar pH medido?		No	No	No	No
Gas/día	(MSCF)	12000.00	0.00	8500.00	15100.00
Aceite/día	(STB)	105.00	0.00	1000.00	30046.00
Agua/día	(STB)	100.00	100.00	100.00	5000.00
Temp. en fondo	(°F)	289.00	77.00	340.00	132.00
Temp. Cabeza	(°F)	40.00	40.00	40.00	40.00
Pres. en fondo	(psia)	9762.00	7000.00	7000.00	3330.00
Pres. en cabeza	(psia)	5000.00	15.00	15.00	20.00
Gravedad API	°API	40.00	40.00	40.00	40.00
Grav. específica		0.81	0.81	0.81	0.81
MeOH/día (0%)	(STB)	0	0	0	0
MeOH/día (10%)	(STB)	11.1	11.1	11.1	555
MeOH/día (20%)	(STB)	25	25	25	1250
MeOH/día (30%)	(STB)	42.85	42.85	42.85	2142.5
MeOH/día (40%)	(STB)	66.67	66.67	66.67	3333.5

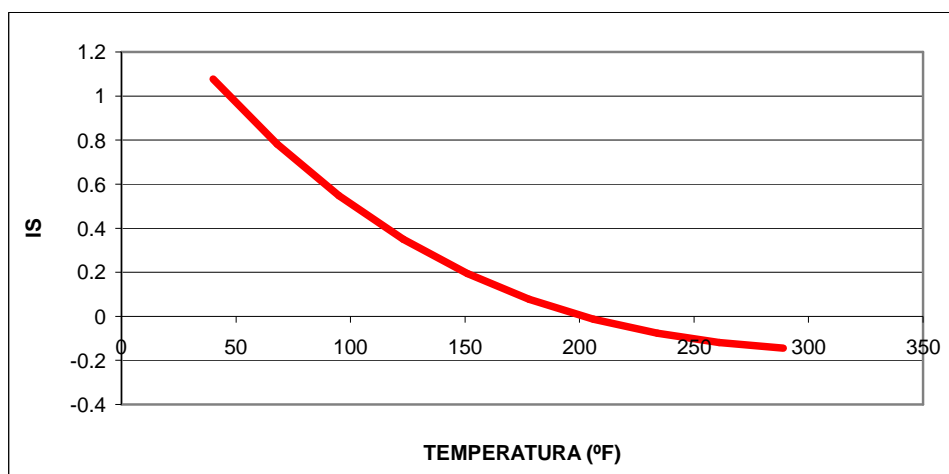
De acuerdo con los resultados obtenidos en el artículo técnico SPE 80255, en los cuatro diferentes campos analizados se encontraron problemas asociados a la depositación de inorgánicos. Para ello se va a realizar una comparación entre los resultados del índice de saturación de las condiciones indicadas en la tabla 2 cuando no es adicionado y cuando es adicionado inhibidor de hidrato, para este caso metanol.



En el campo Costa afuera del golfo se encontraron problemas de depósitos de barita sin la adición de metanol, pero al adicionar metanol se encontraron problemas de depositación de barita y calcita, en el campo Arkansas hubo depósitos de calcita y yeso sin la adición de metanol, pero al adicionar metanol se encontraron problemas de depositación de calcita, halita y yeso. En el campo Texas de alto contenido de calcio se encontraron depósitos de calcita y barita, al adicionar metanol se encontraron el mismo problema de depositación de barita y calcita. En el campo Texas de alta alcalinidad se presentaron problemas de depositación de barita y calcita, pero al adicionar metanol se encontraron problemas de depositación de barita, calcita, celestita y yeso.

Una vez analizados estos datos, se procedió a ingresarlos a la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para de este modo comparar resultados y conocer la eficacia en la predicción de depositaciones inorgánicas y lo referente a la adición de metanol del programa de cómputo diseñado. Desarrollados los cálculos, el programa predijo los mismos depósitos inorgánicos de los que hablaba el artículo técnico, tal como se muestra en las gráficas 2 – 11.

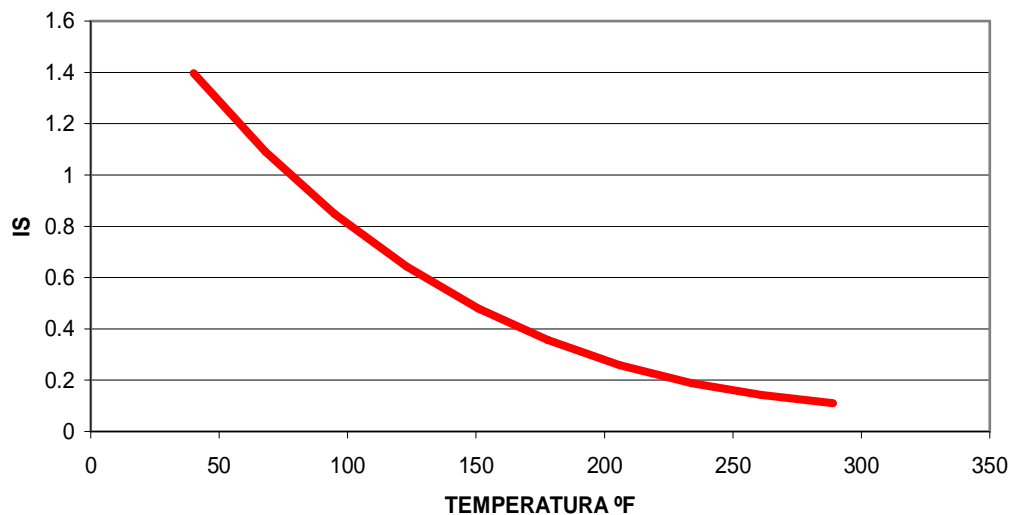
El gráfico 2 muestra el perfil de depositación de sulfato de bario en un campo Costa afuera del Golfo, indicando que en el rango de temperatura que va desde los 40 hasta 200°F es posible la formación de depositaciones de barita bajo las condiciones de presión y composición ingresadas al programa OilScale. A temperaturas mayores de 200°F es posible que el sulfato de bario no se precipite, tal como lo muestran los índices de depositación negativos que se observan a dichas temperaturas.



Gráfica 2. Índice de saturación de barita con el programa OilScaleInhibidor para el campo Costa afuera del golfo.

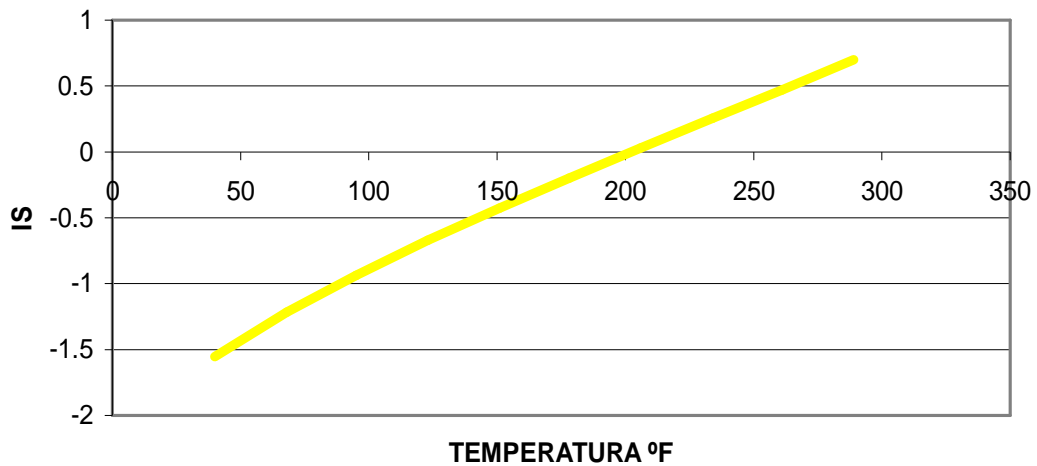


En el gráfico 3 se muestra el perfil de depositación de sulfato de bario en un campo costa afuera de la Costa del Golfo al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas, indicando que a una concentración de tan solo 5% (V/V) de metanol la formación de depósitos será factible en cualquier lugar del intervalo que va desde el fondo hasta la cabeza de pozo. Comparando las graficas 2 y 3 se observa claramente el efecto causado al adicionar metanol para inhibir hidratos de gas en la formación de depositaciones de inorgánicos, para este caso depositaciones de barita.



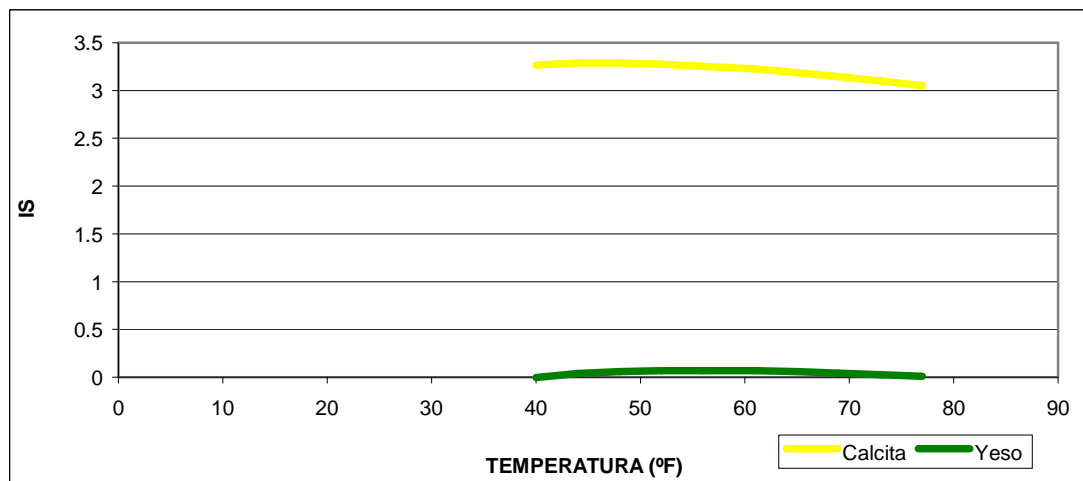
Gráfica 3. Índice de saturación de barita con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Costa afuera del golfo adicionando 5% (V/V) MeOH.

En la gráfica 4 se muestra el perfil de depositación de barita en un campo costa afuera de la Costa del Golfo de México al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas, de los resultados obtenidos de la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor se puede indicar que posiblemente se presentarán problemas de depositaciones de calcita a una concentración del 40% (V/V) de metanol, indicando que en el rango de temperatura que va desde los 200°F es posible la formación de depositaciones de calcita.



Gráfica 4. Índice de saturación de calcita con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Costa afuera del golfo adicionando 40% (V/V) MeOH.

En el gráfico 5 se muestran los perfiles de depositación de calcita y yeso para el campo Arkansas. Los índices de saturación positivos encontrados para estos compuestos demuestran la posibilidad de depositarse en el sistema de producción del campo analizado. La formación de dichos depósitos será factible en cualquier lugar del intervalo que va desde el fondo hasta la cabeza de pozo.

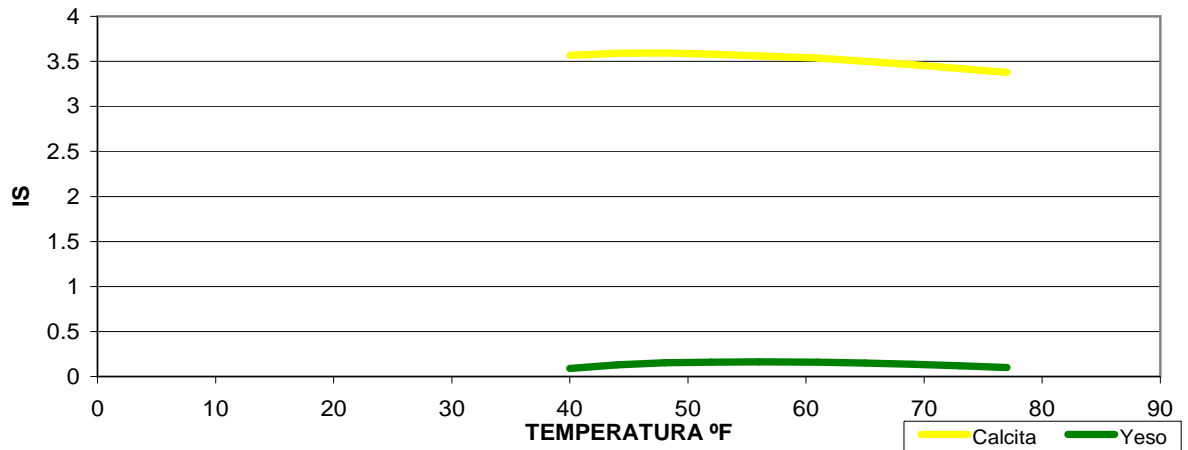


Gráfica 5. Índice de saturación de calcita y yeso con el programa OilScale para el campo Arkansas.

En la gráfica 6 se muestran los perfiles de depositación de calcita y yeso para el campo Arkansas, al adicionar metanol como inhibidor de hidratos, indicando que a una concentración de tan solo 5% (V/V) de metanol, existe la formación de dichos depósitos que serán factibles en cualquier lugar del intervalo que va desde fondo

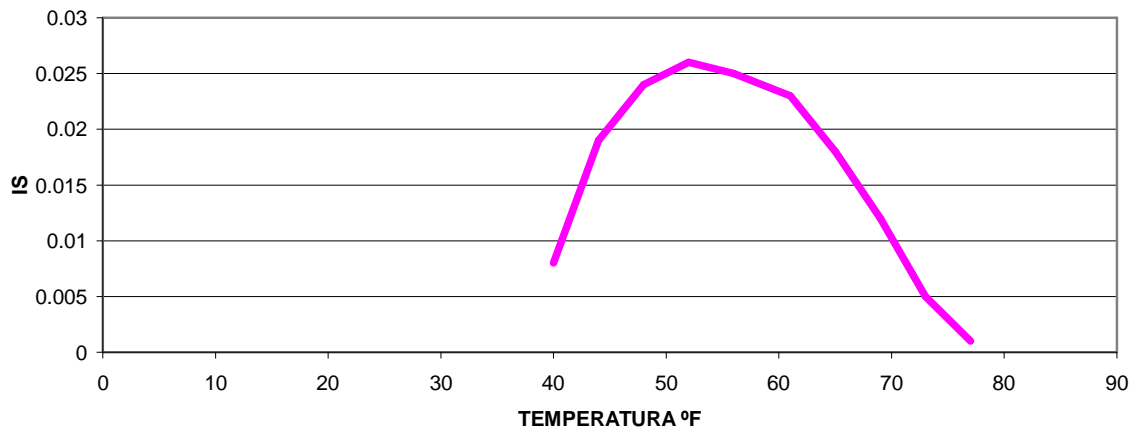


hasta la cabeza de pozo. En la gráfica 6 se puede observar claramente el aumento en el índice de saturación de la calcita y el yeso.



Gráfica 6. Índice de saturación de calcita y yeso con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Arkansas adicionando 5% (V/V) MeOH.

En la gráfica 7 se muestran los perfiles de depositación de halita para el campo Arkansas al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas, indicando que con concentraciones desde el 20% (V/V) de metanol posiblemente se puedan presentar problemas de depositaciones de halita, indicando que a una temperatura de 56°F se presenta el punto donde hay más posibilidad de formación de depositaciones de halita.

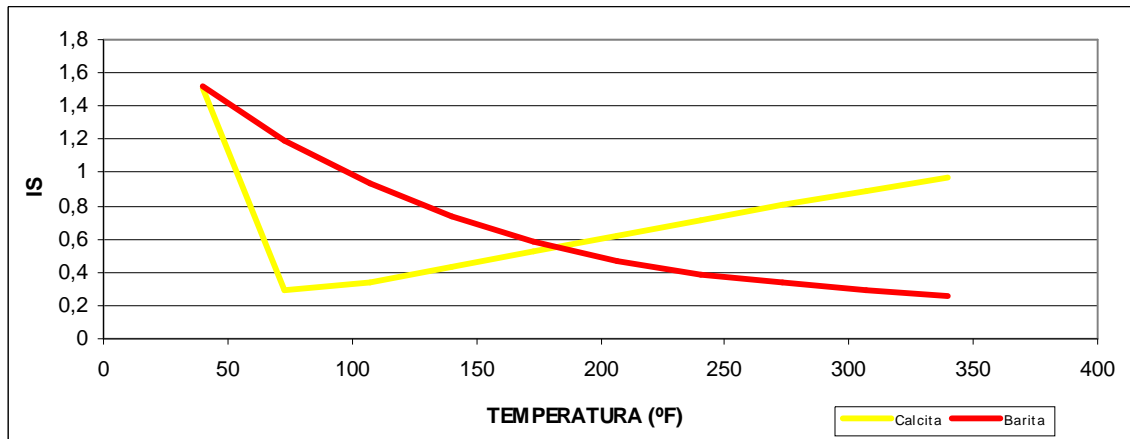


Gráfica 7. Índice de saturación de halita con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo 2 adicionando 20% (V/V) MeOH.

En la gráfica 8 se muestran los perfiles de depositación de barita y calcita para el campo Texas, de alto contenido de calcio, en los cuales se indica la formación de dichos depósitos. Así mismo se observa un alto índice de saturación de calcita a

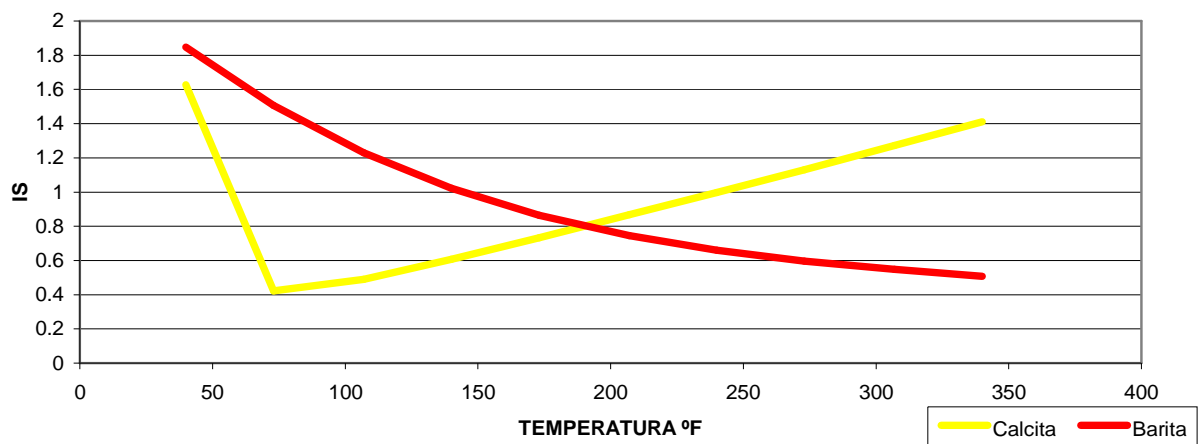


temperaturas menores de 60°F y por encima de esta temperatura el índice de saturación de calcita se estabiliza en valores relativamente bajos.



Gráfica 8. Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScale para el campo Texas de alto contenido de calcio.

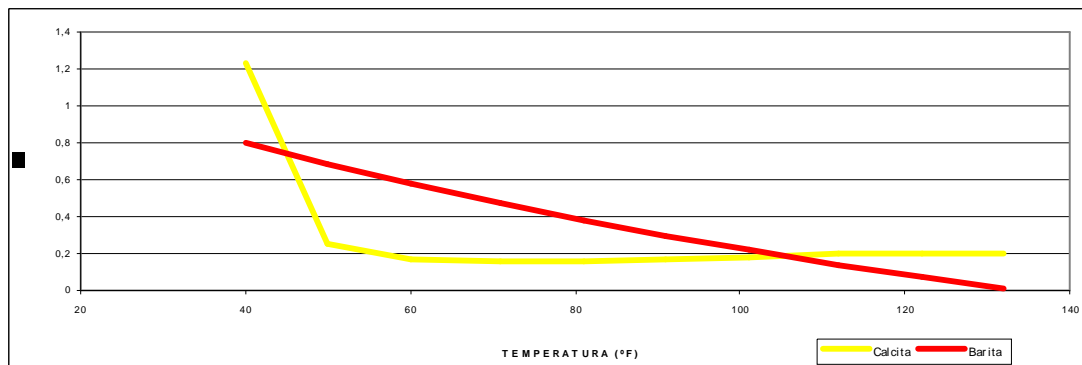
En la gráfica 9 se muestran los perfiles de deposición de barita y calcita para el campo Texas de alto contenido de calcio; al adicionar tan sólo 5% (V/V) de metanol, será factible la formación de depósitos en cualquier lugar del intervalo que va desde el fondo hasta la cabeza de pozo y que comparados con las depositaciones presentadas sin la adición de inhibidor muestran un incremento visible en las gráficas en el índice de saturación y por ende provocarían la formación de depósitos de inorgánicos con mayor facilidad. Así mismo se observa un alto índice de saturación de calcita a temperaturas menores de 60°F y por encima de esta temperatura el índice de saturación de calcita se estabiliza en valores relativamente bajos.



Gráfica 9. Índice de saturación de calcita y barita con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Texas de alto contenido de calcio adicionando 5% (V/V) MeOH.

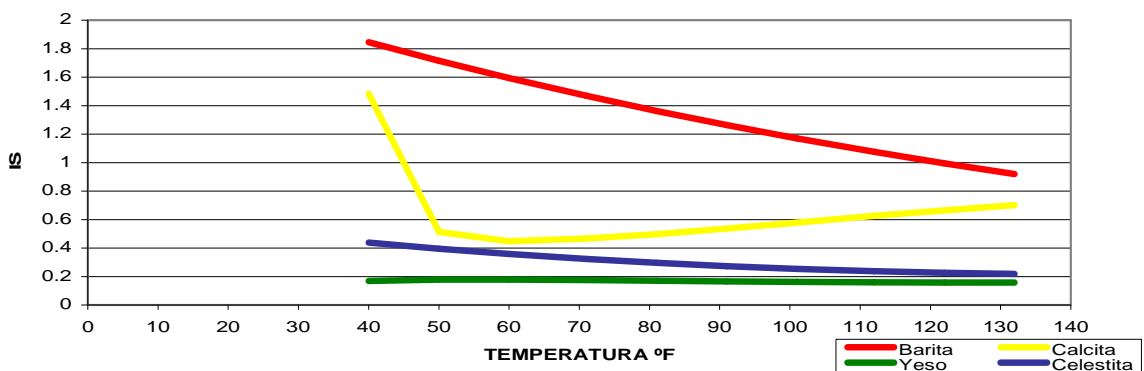


En la gráfica 10 se ilustra un ejemplo típico de depositación en campos con alta alcalinidad, donde se muestra el perfil de depositación de calcita y barita para el campo Texas. Se identifican índices de depositación positivos para ambos tipos de depositaciones a través del rango de presión y temperatura analizado. Así mismo se observa un alto índice de saturación de calcita a temperaturas menores de 60°F y por encima de esta temperatura el índice de saturación de calcita se estabiliza en valores relativamente bajos.



Gráfica 10. Índice de saturación de calcita y barita con el programa OilScale inhibidor para el campo Texas.

En la gráfica 11 se muestran los perfiles de depositación de barita, calcita, halita, yeso y celestita para el campo Texas al adicionar tan sólo 20% (V/V) de metanol. Se observa que para los rangos de temperatura que van desde la cabeza hasta el fondo del pozo se presentarían posibles problemas de depositación de barita, calcita, yeso y celestita; estas dos últimas depositaciones no se presentaban en el pozo sin la adición de metanol. El valor del índice de saturación de barita y calcita se incrementa como se puede observar en la gráfica 11 con relación a los datos del índice de saturación para estas dos depositaciones mostrados en la gráfica 10.



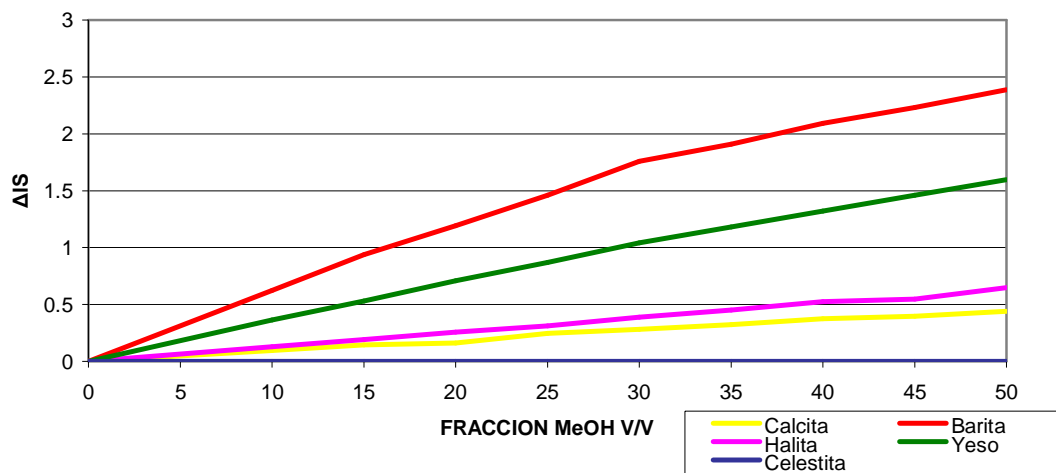
Gráfica 11. Índice de saturación de calcita y barita con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Texas adicionando 20% (V/V) MeOH.



El artículo técnico SPE 100522²⁵ trata sobre el estudio del efecto de adicionar inhibidores de hidratos tales como el metanol, etilenglicol y trietilenglicol, para nuestro caso el metanol el cual al entrar en contacto con la salmuera ocasiona la formación de depositaciones inorgánicas tales como calcita, barita, celestita, yeso y halita, además de las predicciones hechas con el Software ScaleSoftPitzer de la Universidad de Rice. Aquí incorpora un nuevo término llamado ΔIS que es el índice de saturación debido al efecto de adicionar metanol. Se utilizarán los datos de la tabla 2 para realizar el análisis detallado de cómo al adicionar metanol se ocasiona la aceleración en la formación de depositaciones de inorgánicos.

En las gráficas 12-15 se muestran los ΔIS debidos al adicionar metanol en la salmuera de cada uno de los campos descritos en la tabla 3. Se realizará el análisis del efecto causado al usar metanol como inhibidor de depositaciones inorgánicas en los índices de saturación de los depositaciones de barita, calcita, halita, yeso y celestita a concentraciones de 0-50 % (V/V) de metanol.

En la gráfica 12 se muestra el comportamiento del ΔIS debido al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas en un campo costa afuera de la Costa del Golfo a 40 °F (temperatura en cabeza de pozo), el cual muestra el comportamiento lineal en los ΔIS de la calcita, halita y yeso a medida que se incrementa la fracción de metanol (V/V), el comportamiento presentado por la barita el cual a medida que se incrementa la fracción de metanol (V/V) en un rango de 0-30%, presenta un incremento considerable en el ΔIS , comparado con el incremento del ΔIS presentado a rangos de fracciones entre el 30-50%.

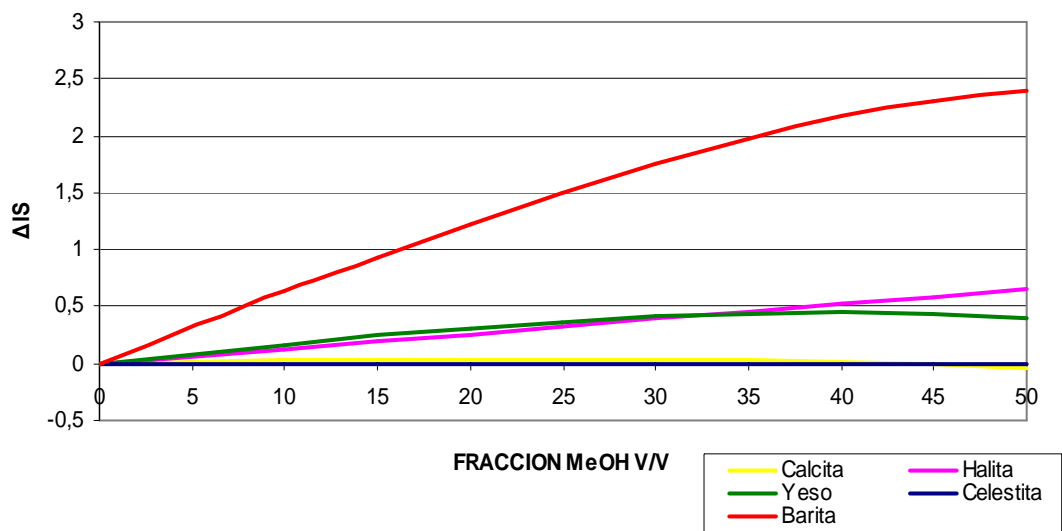


Gráfica 12. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Costa afuera del golfo.

²⁵ Fu, Tomson, Kan, Shipley H and Shen D. "Effect of hydrate inhibitors on calcite, sulfates, and halite scale formation". SPE 100522. SPE Publications. 2006.

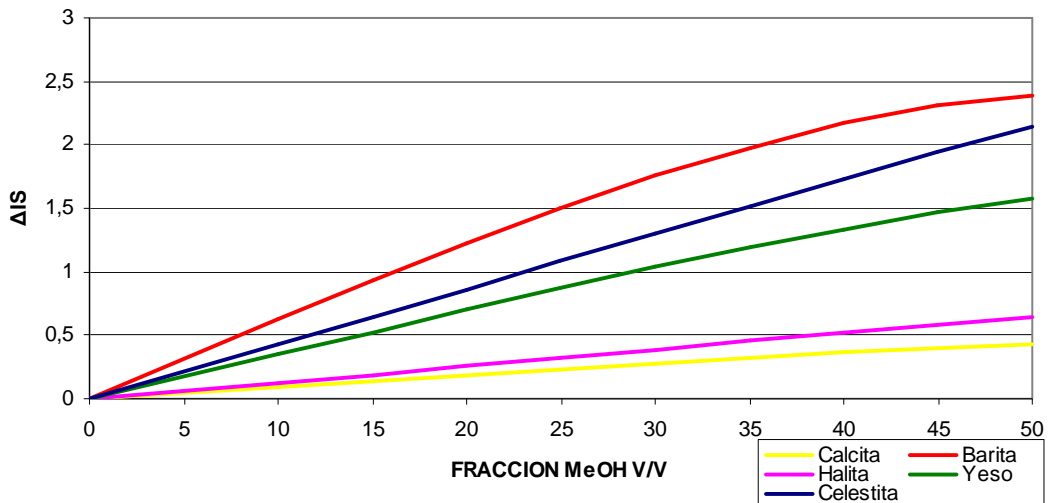


En la gráfica 13 se muestra el comportamiento del ΔIS al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas en el campo Arkansas a 40 °F; para el campo costa afuera del golfo el comportamiento de del ΔIS muestra linealidad para el caso de la halita; para la calcita el comportamiento del ΔIS presenta un leve incremento con fracciones de metanol (V/V) del 0-25 % de metanol, en rangos de 25-50% de metanol presenta una disminución constante indicando valores negativos del ΔIS . Para el caso del yeso presenta una linealidad en el incremento del ΔIS en fracciones del 0-30% de metanol, luego presenta estabilidad hasta un 45% de metanol y luego la tendencia del ΔIS es disminuir.



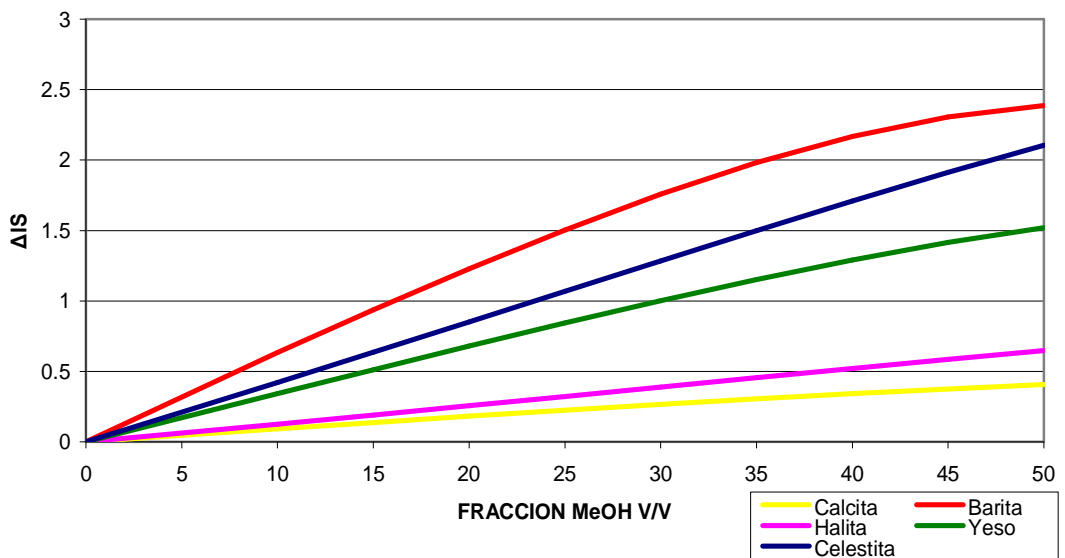
Gráfica 13. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Arkansas.

En la gráfica 14 se muestra el comportamiento del ΔIS debido al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas en el campo Texas, de alto contenido de calcio. El ΔIS presenta un comportamiento lineal para las depositaciones de calcita, halita, yeso y celestita, para la barita presenta un comportamiento lineal hasta una fracción del 45% de metanol con tendencia a permanecer estable en rangos de fracciones mayores al 45%.



Gráfica 14. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor para el campo Texas de alto contenido de calcio.

En la gráfica 15 se muestra el comportamiento del ΔIS al adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas en el campo Texas de alta alcalinidad. En este campo, el comportamiento de ΔIS es similar al del campo de la gráfica 14 presentando un comportamiento lineal para las depositaciones de calcita, halita, yeso y celestita y para la barita el comportamiento tiende a ser constante a partir de una fracción del 45% de metanol.



Gráfica 15. Índice de saturación debido a la adición de metanol a 40 °F con el programa OilScale para el campo Texas.



El proceso de validación de la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor se realizó con los datos de IS y Δ IS obtenidos de los artículos técnicos elaborados para la SPE por los investigadores de la Universidad de Rice. Es de aclarar que los datos se utilizaron solamente para los cálculos de IS para los depósitos de calcita para los campos Texas con alto contenido de Calcio y Texas de alta alcalinidad como es indicado en la tabla 3 y Δ IS para depósitos de barita y halita como es indicado en la tabla 4.

En la tabla 3 aparecen los diferentes valores de índice de saturación cuando se adicionan 0,20 y 40 % V/V de metanol para los programas analizados en la validación. Como se puede apreciar en la tabla, los programas presentan gran exactitud en los valores.

TABLA 3. Resultados del índice de saturación para la calcita con los diferentes programas.

CAMPO HIGH Ca						
	ScaleSoftPitzer	OilScaleInhibidor	ScaleSoftPitzer	OilScaleInhibidor	ScaleSoftPitzer	OilScaleInhibidor
TEMP.	IS (0%MeOH)	IS (0%MeOH)	IS (20%MeOH)	IS (20%MeOH)	IS (40%MeOH)	IS (40%MeOH)
40	1.54	1.58	1.75	1.77	1.92	1.95
60	0.62	0.67	1.08	1.1	1.42	1.46
80	0.25	0.29	0.63	0.66	1.02	1.06
100	0.32	0.36	0.67	0.71	1.1	1.14
120	0.41	0.46	0.72	0.75	1.17	1.2
140	0.43	0.52	0.76	0.8	1.2	1.24

En la tabla 4 aparecen los valores diferentes valores del Δ IS para depósitos de barita y halita en el campo Arkansas analizados en la validación, en los que se puede apreciar que la diferencia entre los valores del programa ScaleSoftPitzer y la herramienta de cómputo OilScaleInhibidor presenta gran exactitud en sus valores generando errores promedio absolutos de 8.5 %.

TABLA 4. Resultados del Δ SI para la halita y barita para el campo Arkansas con los diferentes programas.

	HALITA		BARITA	
	ScaleSoftPitzer	OilScaleInhibidor	ScaleSoftPitzer	OilScaleInhibidor
%MEOH	Δ IS	Δ IS	Δ IS	Δ IS
10	0.122	0.126	0.61	0.645
20	0.245	0.268	1.18	1.255
30	0.356	0.38	1.75	1.799
40	0.498	0.52	2.21	2.227
50	0.623	0.65	2.50	2.47
60	0.747	0.76	2.55	2.4



5. ESTRUCTURA Y MANUAL DE LA HERRAMIENTA DE CÓMPUTO

El programa OilScale diseñado para la predicción de depositaciones inorgánicas y ampliado para la inhibición de hidratos de gas como formadores de depositaciones inorgánicas es un programa de fácil manejo en lenguaje de programación Visual Basic.

Al ejecutarse la herramienta de cómputo “**OilScaleInhibidor**” se despliega la pantalla de presentación (figura 14), donde el usuario puede conocer la aplicación del programa.

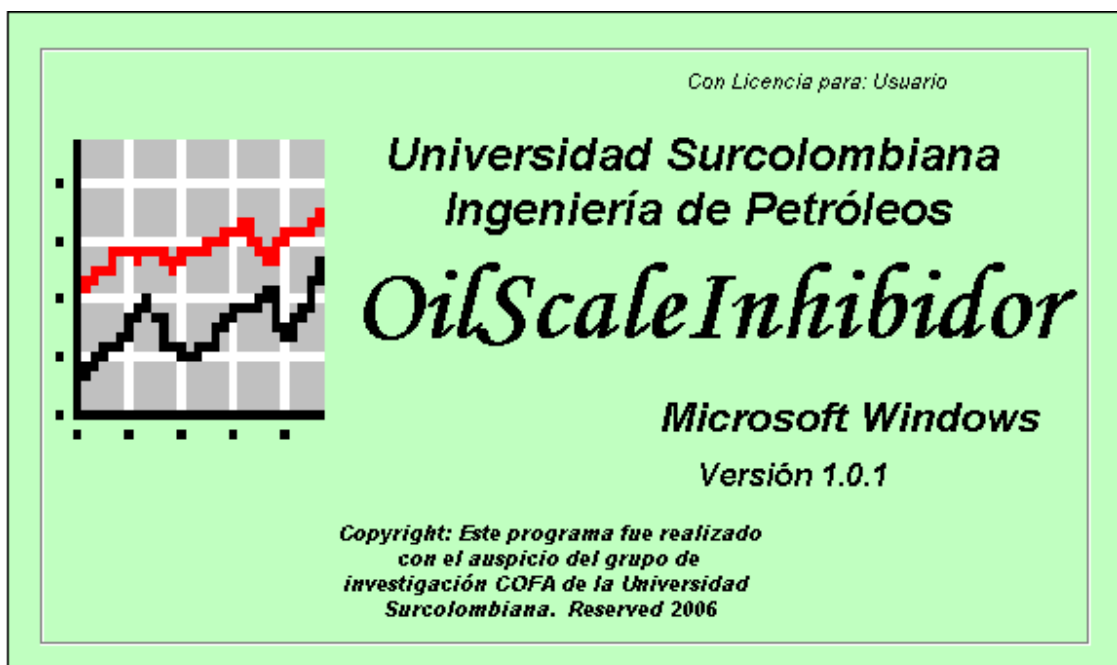


Figura 14. Presentación del programa “OilScaleInhibidor”.

Luego de la presentación del programa aparece un formulario para **Inicio de sesión**, donde se introduce el nombre de la persona que va a ejecutar el programa, información sobre el campo y el pozo de producción de petróleo y/o gas que se va a evaluar, además de presentar una casilla para escribir los comentarios referentes al pozo que se va a modelar. (Figura 15).

Después de ingresar estos datos se muestra el menú principal, donde se pueden apreciar las diferentes opciones que tiene el programa OilScale (figura 16).

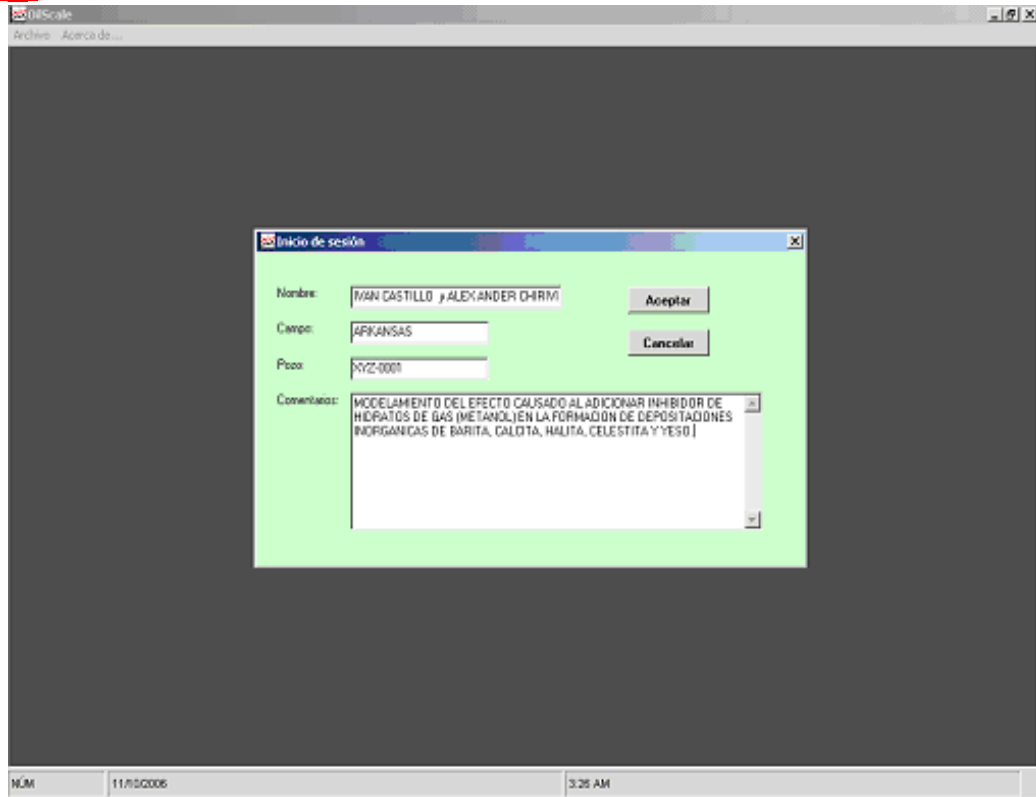


Figura 15. Inicio típico de sesión en el programa.

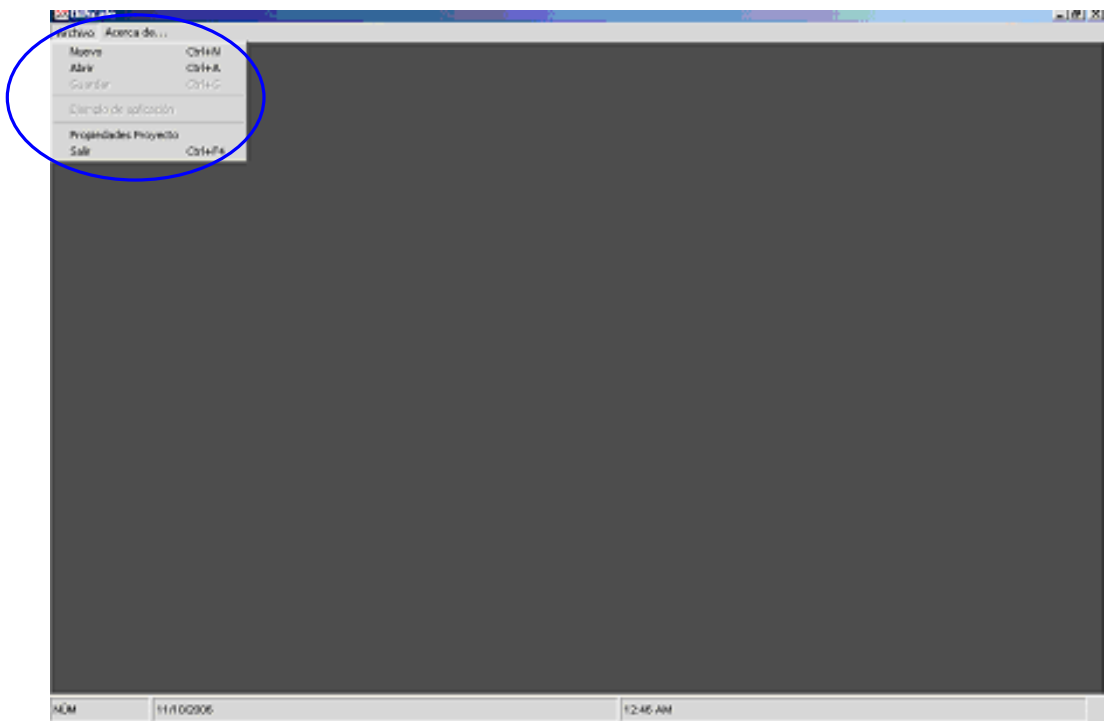


Figura 16. Menú principal del programa.



El primer comando corresponde al de **Archivo**, donde se despliegan las opciones de nuevo, abrir o guardar un proyecto, además tiene un ejemplo de aplicación, propiedades del proyecto y una opción para salir del programa. Al activar cualquiera de los comandos, nuevo o abrir, aparece el formulario para ingresar los diferentes datos necesarios para correr el programa OilScale inhibidor (figura 17) como concentración de los diferentes iones que pueden estar presentes en el fluido a analizar, caudales de aceite, agua y gas, datos de presión y temperatura de la locación evaluada, pH y la fracción de metanol (% V/V) adicionada para la inhibición de hidratos de gas. Igualmente en la figura 17 aparecen los campos para mostrar densidad, sólidos totales disueltos y suma de cationes y aniones calculados por el programa. En este formulario, además aparecen los botones de calcular y salir del formulario.

Section	Field	Value
Caudales	Gas/Dia (MSCF)	12000
	Aceite/Dia (STB)	905
	Agua/Dia (STB)	900
Temperaturas y Presiones	Temperatura 1 (F)	200
	Temperatura 2 (F)	40
	Presión 1 (Psi)	3782
	Presión 2 (Psi)	5000
Fracción de Metanol Adicionada (% V/V)	MeOHClas (1)	10
	MeOHClas (2)	20
	MeOHClas (3)	30
	MeOHClas (4)	40
Cationes y Aniones	Na+ (mg/L)	25100
	K+ (sin se cococa=0) (mg/L)	0
	Mg2+ (mg/L)	130
	Ca2+ (mg/L)	1200
	SO4 (mg/L)	0
	SO4 (2) (mg/L)	60
	Fe2+ (mg/L)	7
	Zn2+ (mg/L)	0
	Cl- (mg/L)	41000
	SO4 (2) (mg/L)	20
	F- (mg/L)	0
	Aluminado Total	400
Acetatos (mg/L)	0	
TDS (medido) (mg/L)	58050	
Densidad Calc. (STP) (g/L)		
CO2 Gas (%)	2.29	
H2S Gas (%)	0.0001	
pH	pH medido (STP)	6.86
	Usar pH medido para calcular (?)	<input type="checkbox"/> Si <input type="checkbox"/> No
Control de Calidad de los Datos	Calc. TDS (mg/L)	
	Exp. TDS (mg/L)	
	Diferencia en fracción	
	Sum. cationes (equivalent)	
	Sum. aniones (equivalent)	
C A L C U L A D O S	Calc. TDS	
	Diferencia en fracción	
	Sum. cationes	
C A L C U L A D O S	Sum. aniones	
	Diferencia en fracción	
Botones	Calcular	
	Salir	

Figura 17. Datos de entrada del programa.

El segundo comando corresponde a los **Resultados** del programa, (figura 18), donde aparecen los diferentes resultados obtenidos al ejecutar el programa. Este menú muestra cuatro opciones las cuales son predicción, inhibición en los que se pueden observar los resultados de los índices de saturación para las diferentes depositaciones que maneja el programa (barita, calcita, halita, yeso y celestita), además de una serie de gráficos que facilitan el análisis de los resultados obtenidos, la tercera opción es guardar resultados y la cuarta opción es imprimir



los resultados. Una vez activado el botón **Calcular**, el programa realiza los cálculos pertinentes al modelo termodinámico descrito para la predicción de depositaciones inorgánicas y los cálculos del efecto causado al adicionar inhibidor de hidratos de gas (metanol) en la formación de depositaciones inorgánicas. En este mismo formulario aparecen la densidad calculada, los sólidos totales disueltos y la suma de aniones y cationes, (figura 18). En este gráfico se puede hacer un control de los datos de entrada como lo son sólidos totales disueltos (TDS) calculados y experimentales, la suma de aniones y cationes con sus respectivas diferencias en fracción, tanto para TDS como para los iones presentes.

Figura 18. Menú de resultados.

El comando **Resultados**, muestra los resultados obtenidos al ejecutar el programa, lo concerniente a la opción predicción se encuentra citada en el documento denominado “Modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de hidrocarburos”²⁶. Con respecto a la opción inhibición se tienen tres sub opciones (figura 19) las cuales son: índice de

²⁶ Badillo Carlos y Useche Yina. “Modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de hidrocarburos. Universidad Surcolombiana. 2005.



saturación, cambio índice de saturación (ΔIS) y coeficiente de actividad debido al metanol.

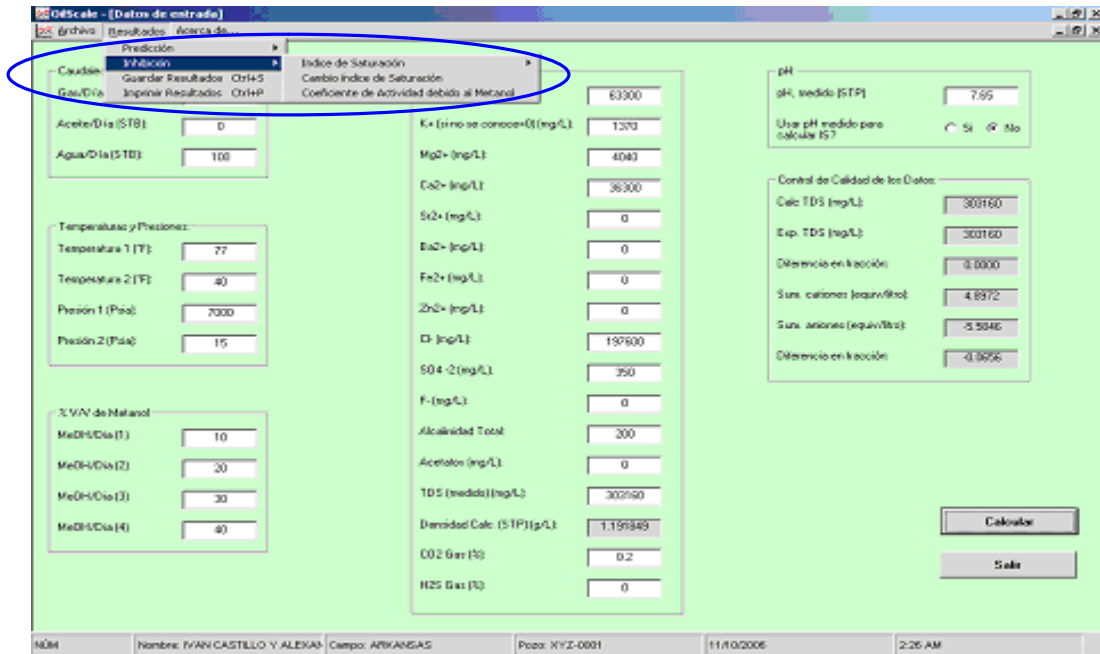


Figura 19. Sub menú de resultados.

En la opción de índice de saturación se pueden apreciar las diferentes depositaciones que evalúa el programa (figura 20), tales como **Calcita**, **Halita** y **Sulfatos (Barita, Yeso y Celestita)**.

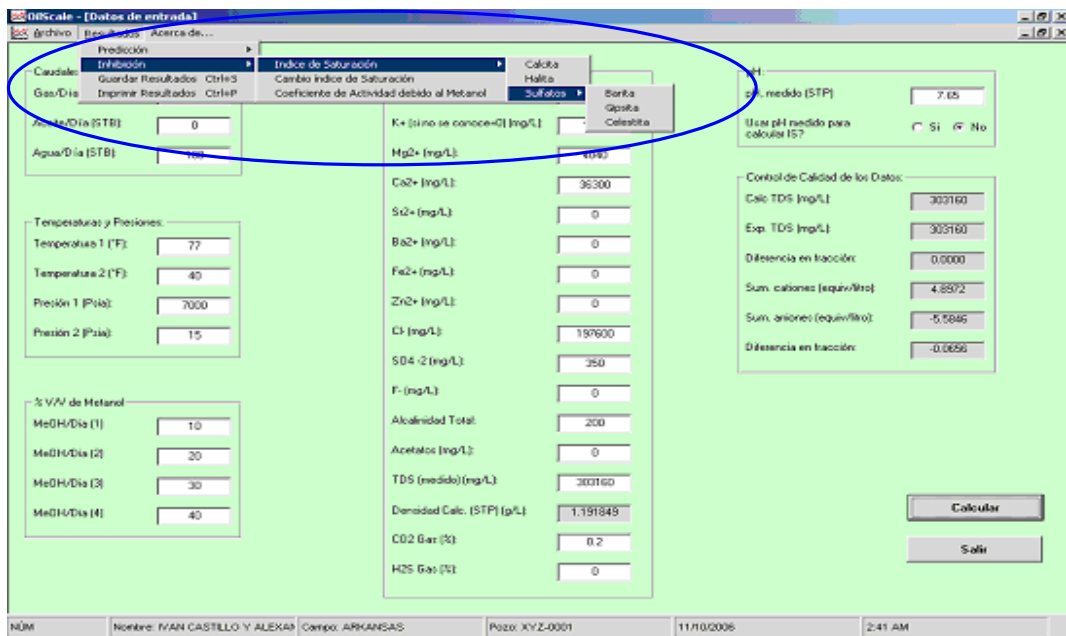


Figura 20. Resultados del programa.



Al hacer clic en cualquiera de las opciones (deposiciones a predecir), aparece una tabla de resultados que muestra además de las temperaturas y presiones analizadas, el índice de saturación (IS) y la masa depositada para cada una de las fracciones de metanol que fueron adicionadas para la inhibición de los hidratos de gas que fueron calculadas. Para el caso de la calcita aparece también el pH para las presiones y temperaturas evaluadas, (figura 21).

#	T (°C)	P (Pa)	pH	G 10 %	mg/L 10 %	G 20 %	mg/L 20 %	G 30 %	mg
1	40	15	0.05	3.570	149.105	3.591	149.465	3.599	
2	44	791	0.01	3.804	149.495	3.621	149.915	3.622	
3	48	1567	7.97	3.807	149.565	3.629	150.045	3.636	
4	52	2343	7.93	3.889	149.415	3.624	149.965	3.636	
5	56	3119	7.89	3.879	148.115	3.608	149.735	3.625	
6	61	3896	7.85	3.558	148.804	3.593	149.515	3.615	
7	65	4672	7.82	3.525	148.274	3.563	149.075	3.59	
8	69	5448	7.79	3.458	147.654	3.53	148.544	3.561	
9	73	6224	7.76	3.447	146.954	3.493	147.954	3.529	
10	77	7000	7.73	3.435	146.194	3.454	147.294	3.494	

Figura 21. Tabla de resultados para la deposición de calcita.

Como se puede observar en la figura 21, aparecen los botones de copiar datos, graficar y salir. La opción **Copiar Datos** tiene como función copiar los datos calculados en la tabla de resultados y poder trabajar estos resultados en otro formato, por ejemplo una hoja electrónica (Excel), para ello se debe seleccionar la columna o columnas que se desean copiar como se muestra en la figura 22 y luego se da clic en copiar datos.

La opción **Graficar**, (figura 23) tiene como función realizar una gráfica de Índice de Saturación contra Temperatura de la cual se realiza el modelamiento de las posibles deposiciones inorgánicas, para este caso Calcita. Además posee cuadros de texto en los cuales se tienen los iones presentes y botones de comando en donde se puede modificar la concentración de cada uno de los iones presentes.

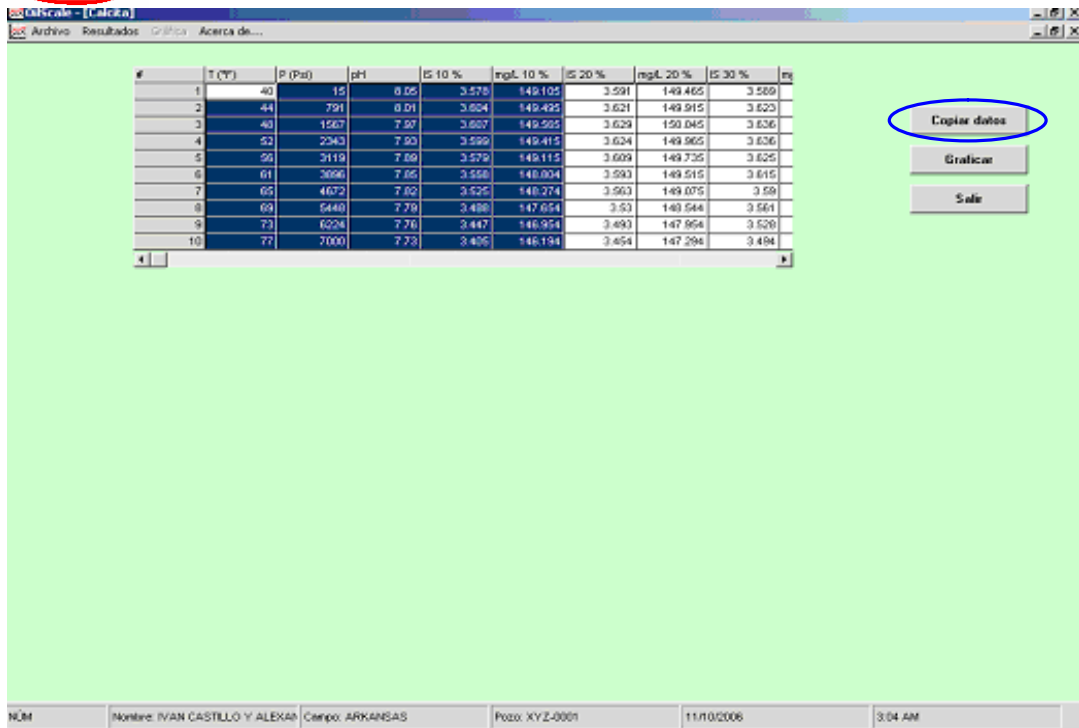


Figura 22. Opción copia de datos.

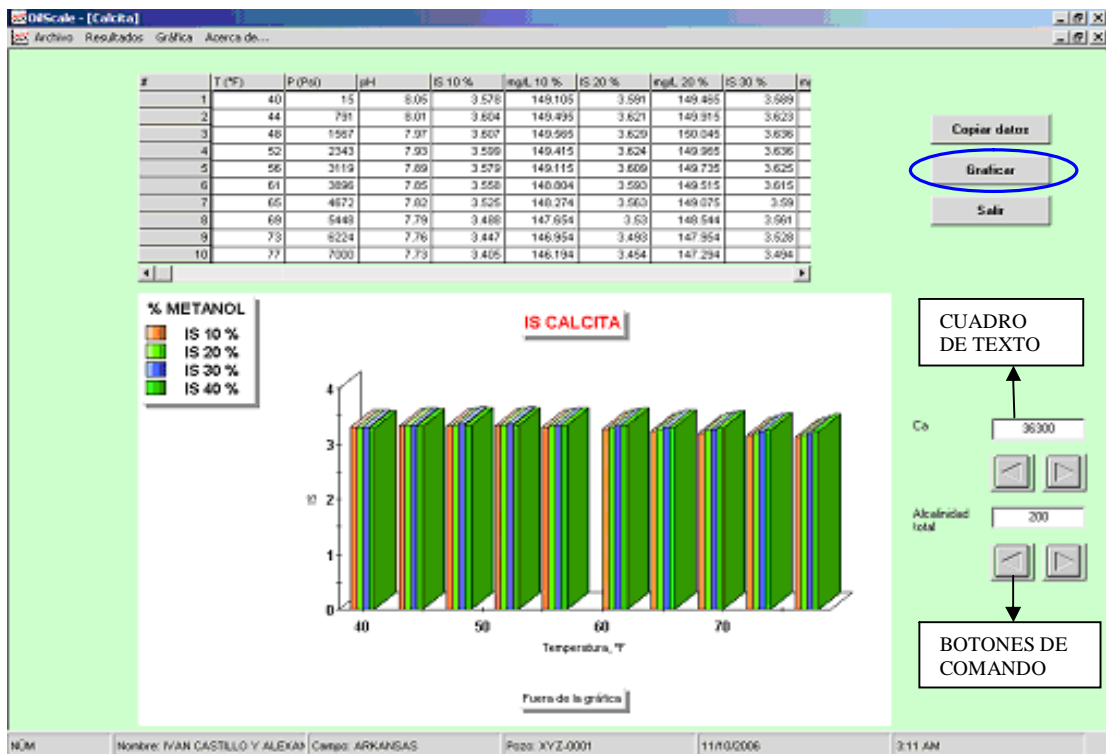


Figura 23. Gráfica para la Depositación de Calcita.



Al igual que para la calcita, los resultados generados para las demás depositaciones inorgánicas muestran la tabla de resultados y la grafica del índice de saturación contra temperatura. Tales resultados se pueden observar en las figuras 24-27.

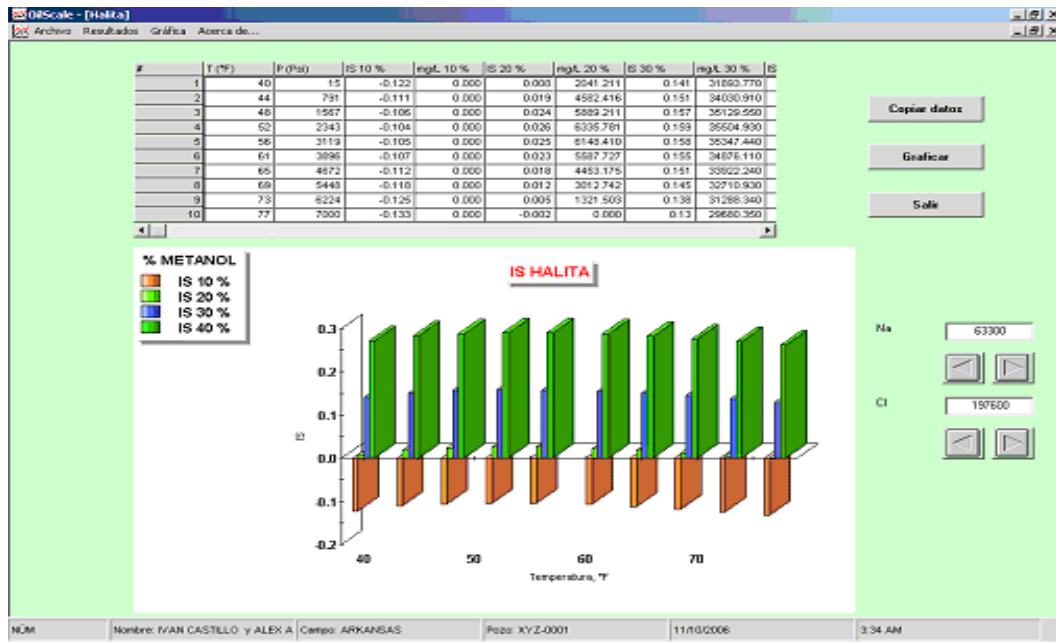


Figura 24. Tabla de resultados y gráfica de la deposición de halita.

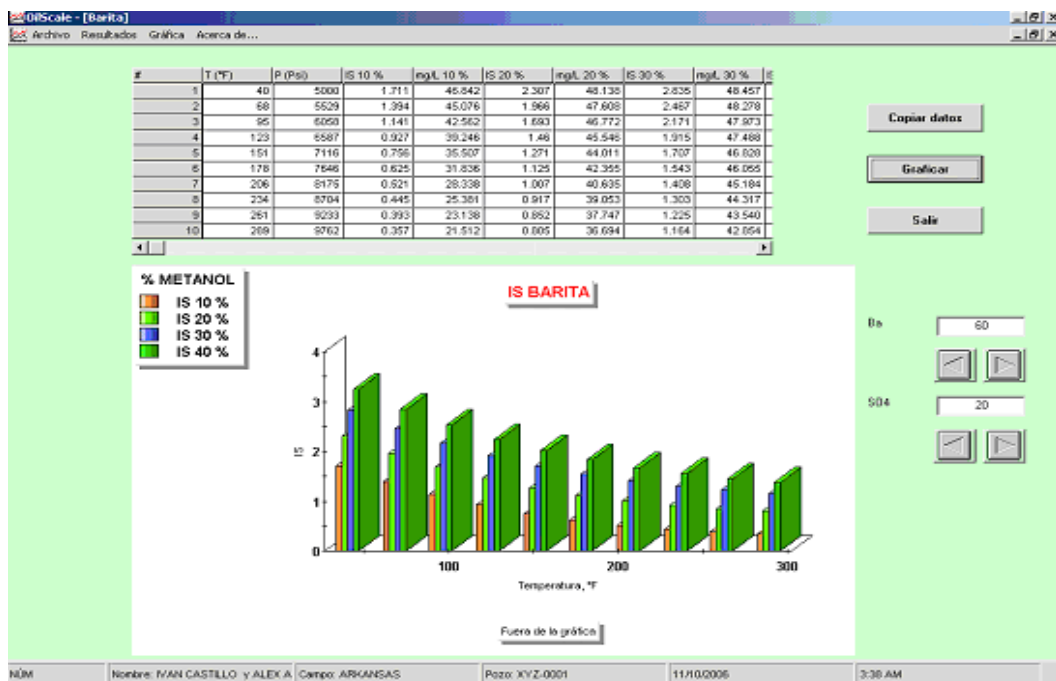


Figura 25. Tabla de resultados y gráfica de la deposición de barita.

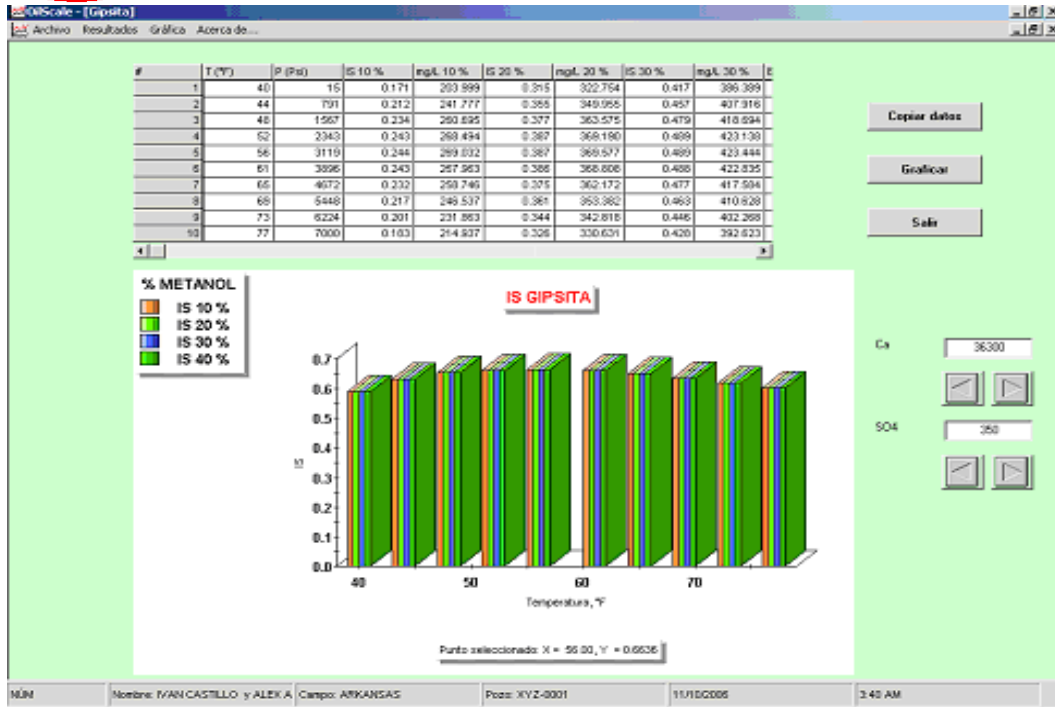


Figura 26. Tabla de resultados y gráfica de la deposición de yeso.

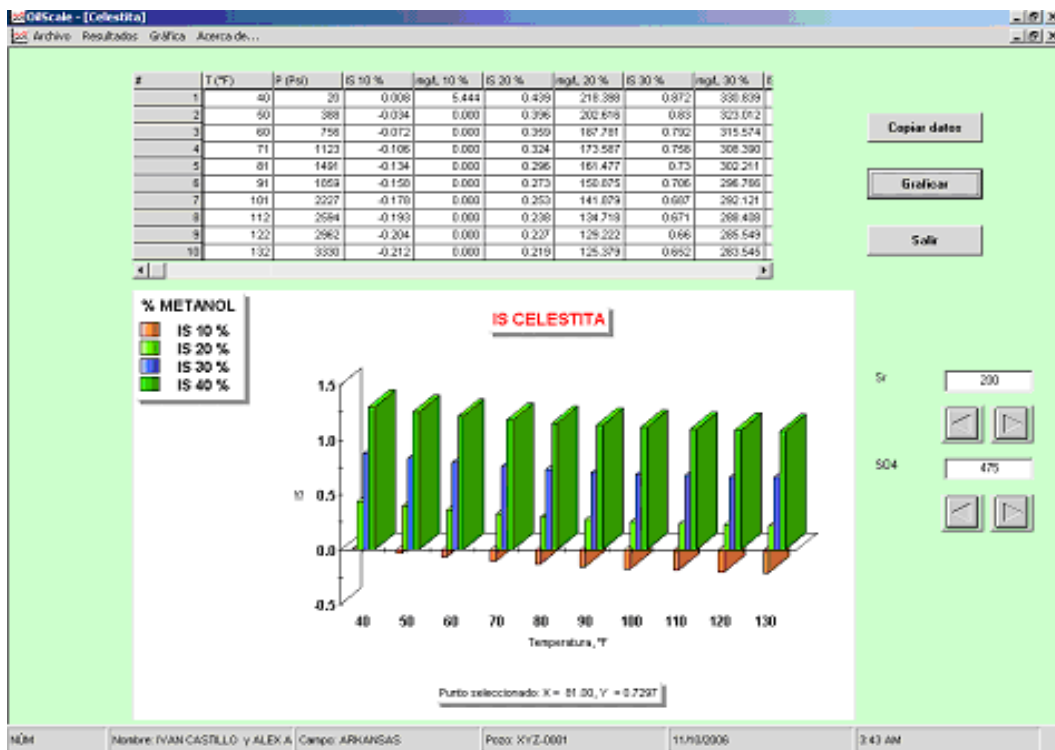


Figura 27. Tabla de resultados y gráfica de la deposición de celestita.



En la opción de Cambio Índice de Saturación (figura 28) se pueden apreciar la gráfica del ΔIS de las diferentes depositaciones que evalúa el programa contra la fracción de metanol (%V/V) adicionado para la inhibición de los hidratos de gas. (Figura 29)

OIBScale - [Datos de entrada]

Presión

Caudal: **30000**

Gas/Día: **5000**

Acido/Día (STB): **30046**

Agua/Día (STB): **5000**

Temperatura y Presiones:

Temperatura 1 (T): **132**

Temperatura 2 (T): **40**

Presión 1 (Paa): **3330**

Presión 2 (Paa): **20**

% V/V de Metanol:

MeOH/Día (1): **10**

MeOH/Día (2): **20**

MeOH/Día (3): **30**

MeOH/Día (4): **40**

Índice de Saturación

Cambio Índice de Saturación:

Coeficiente de Actividad debido al Metanol: **22750**

K_s (si no se conoce) (mg/L): **1145**

Mg²⁺ (mg/L): **1265**

Ca²⁺ (mg/L): **6620**

Si²⁺ (mg/L): **300**

Ba²⁺ (mg/L): **0.3**

Fe²⁺ (mg/L): **0.5**

Zn²⁺ (mg/L): **0**

Cl⁻ (mg/L): **50900**

SO₄⁻² (mg/L): **475**

F⁻ (mg/L): **0**

Alcalinidad Total: **1155**

Aceatos (mg/L): **0**

TDS (medida) (mg/L): **65121**

Densidad Calc. (STP) (g/L): **1.05322**

CO₂ Gas (1): **6.99**

H₂S Gas (3): **2.26**

pH:

pH, medido (STP): **6.61**

Usar pH medido para calcular IS? Sí No

Control de Calidad de los Datos:

Calc. TDS (mg/L): **94851.4**

Exp. TDS (mg/L): **65121**

Diferencia en fracción: **-0.0074**

Sum. cationes (equiv/lbs): **1.4420**

Sum. aniones (equiv/lbs): **-1.4663**

Diferencia en fracción: **-0.0086**

Calcular

Salir

Núm: Nombre: IVAN CASTILLO y ALEX A Campo: ARKANSAS Pozo: XYZ-0001 11/18/2006 2:46 AM

Figura 28. Opción cambio índice de saturación.

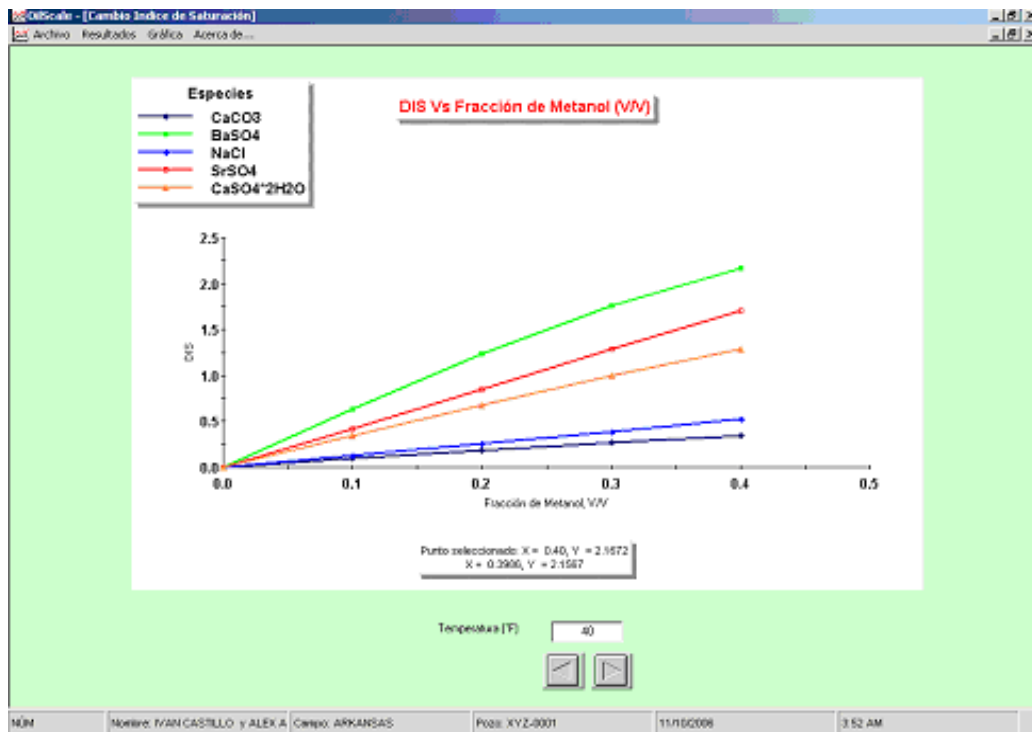


Figura 29. Gráfica ΔIS contra fracción de metanol (%V/V).



La opción Coeficientes de Actividad debidos al metanol (figura 30) tiene la función de mostrar una tabla de resultados como es indicado en la figura 31, los diferentes coeficientes de actividad debidos al adicionar metanol (%V/V).

Figura 30. Opción coeficientes actividad debidos a al metanol.

#	T (°F)	vCO2 10 %	vCO2 20 %	vCO2 30 %	vCO2 40 %	vHCO3 10 %	vHCO3 20 %	vHCO3 30 %	vHCO3 40 %
1	40	1.460	2.202	3.012	3.909	1.014	1.020	1.025	1.032
2	60	1.473	2.224	3.068	3.971	1.007	1.022	1.028	1.037
3	80	1.483	2.169	3.037	3.966	1.000	1.027	1.034	1.046
4	91	1.438	2.113	3.106	4.008	0.993	1.031	1.039	1.054
5	81	1.420	2.065	3.090	4.007	0.996	1.027	1.036	1.056
6	84	1.406	2.029	2.973	4.475	0.980	1.064	1.058	1.057
7	104	1.391	1.978	2.874	4.263	0.974	1.062	1.056	1.020
8	112	1.377	1.934	2.772	4.049	0.969	1.059	1.018	1.001
9	122	1.364	1.896	2.686	3.871	0.962	1.020	1.009	1.076
10	132	1.352	1.860	2.605	3.706	0.957	0.970	1.000	1.054

#	% Metanol	vH2	vCl	vGyp
1	10	1.156	1.623	1.533
2	20	1.343	2.665	2.323
3	30	1.505	4.360	3.513
4	40	1.821	7.135	5.179

Figura 31. Tabla de resultados coeficientes actividad debidos a al metanol.



Las diferentes gráficas generadas por el programa de cómputo poseen un menú como se muestra en la figura 32 para realizar distintas operaciones tales como, propiedades de la gráfica que es básicamente el setup de la gráfica (cambio del tipo de líneas, colores, etc.) (figura 33); la otra opción que se tiene es la de devolver el aumento, después de ser activado con el botón primario del mouse y encerrar el área que se quiere ampliar (figura 34); la última operación que se puede realizar con las gráficas es la de guardarla como formato de mapa de bits (.bmp), saliendo un cuadro de diálogo para digitar el nombre que se desee para la gráfica y la dirección en la cual quiera guardarla (figura 35).

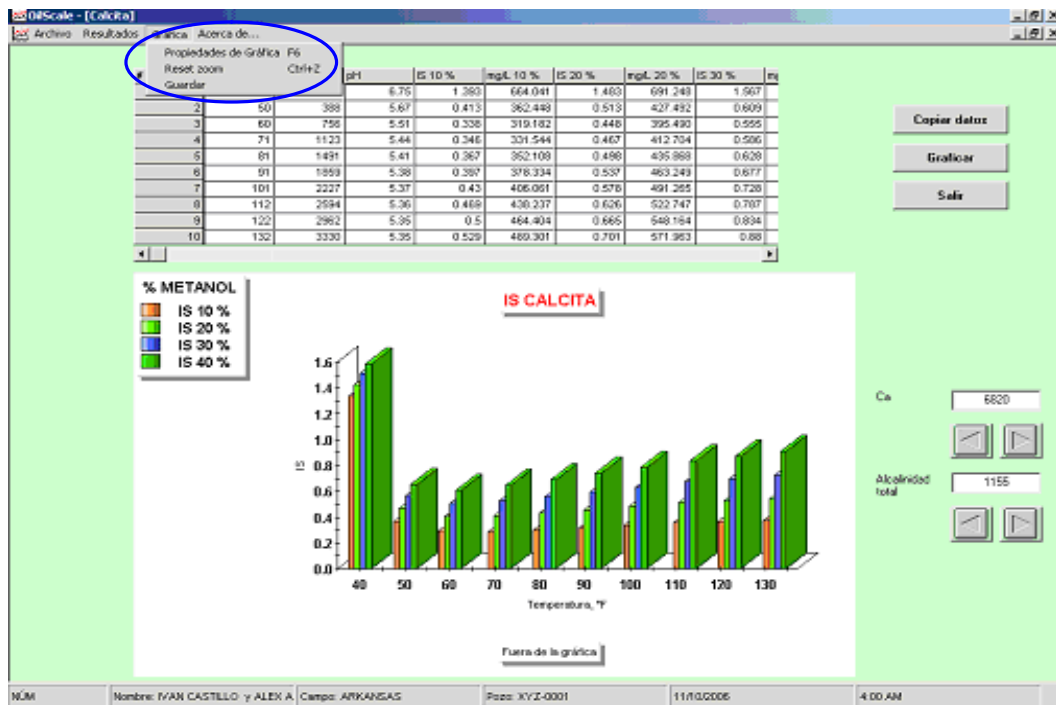


Figura 32. Menú de las gráficas.

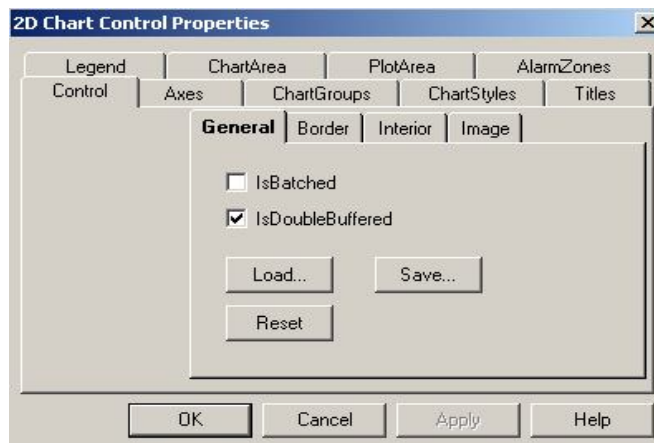


Figura 33. Propiedades de las gráficas.

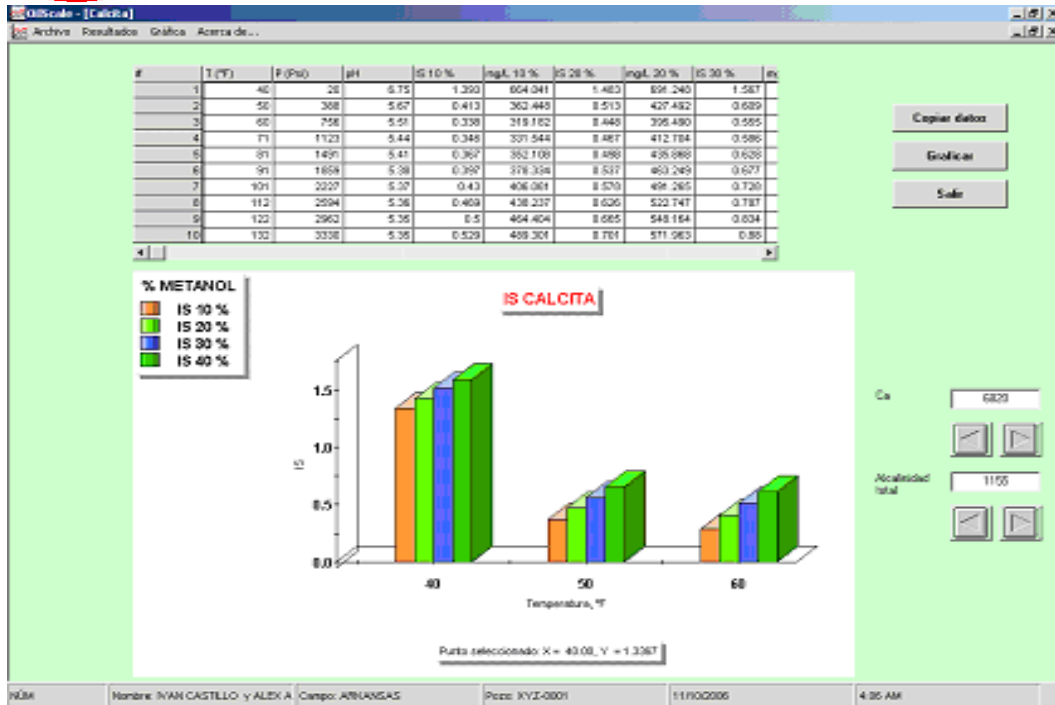


Figura 34. Gráfica con aumento.

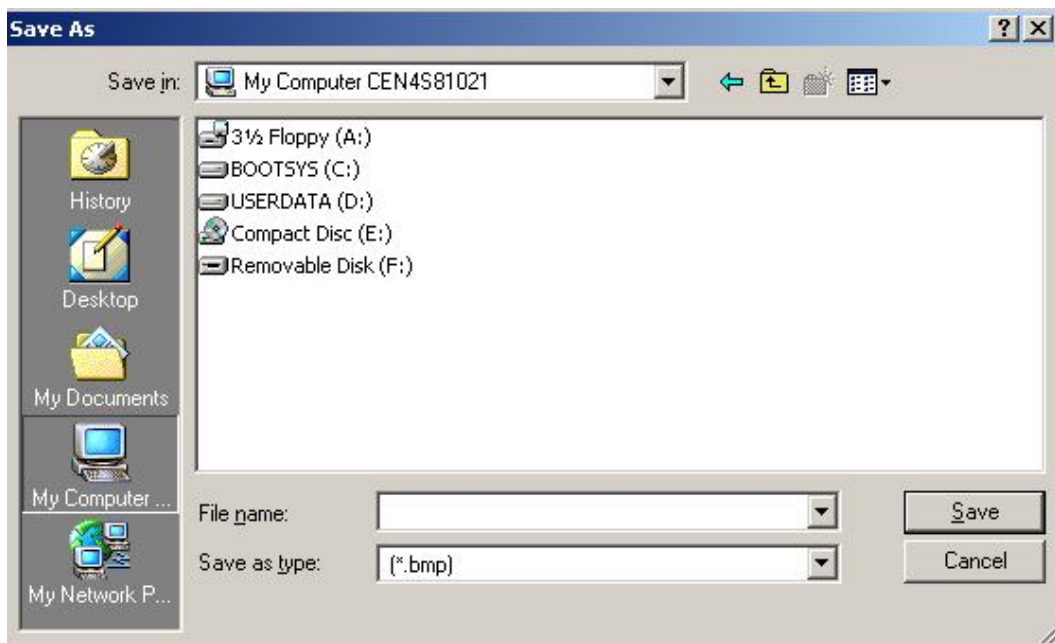


Figura 35. Asistente para guardar gráfica generada.

Después de realizado el respectivo modelamiento, en el menú de resultados se encuentra la opción de guardar los resultados o imprimirlos (figura 36); si los resultados se quieren guardar estos quedan en un formato de texto (.txt), como es mostrado en la figura 37.



MISCALE - [Botón de entrada]

Archivo Resultados Acerca de...

Predicción

Guardar Resultados Ctrl+S
Imprimir Resultados Ctrl+P

Caudal: []
Gas: []

Acero/Dia (STE): 30046
Agua/Dia (STB): 5000

Temperatura y Presiones:

Temperatura 1 (°F): 132
Temperatura 2 (°F): 40
Presión 1 (Psi): 3330
Presión 2 (Psi): 20

% V/V de Metanol:

MeOH/Dia [1]: 10
MeOH/Dia [2]: 20
MeOH/Dia [3]: 30
MeOH/Dia [4]: 40

Cationes y Aniones:

Na+ (mg/L): 22790
K+ (si no se conoce=0) (mg/L): 1149
Mg2+ (mg/L): 1285
Ca2+ (mg/L): 6020
Si2+ (mg/L): 200
Ba2+ (mg/L): 0.9
Fe2+ (mg/L): 0.5
Zn2+ (mg/L): 0
Cl- (mg/L): 50980
SO4 2- (mg/L): 475
F- (mg/L): 0
Alcalinidad Total: 1155
Acetato (mg/L): 0
TDS (medido) (mg/L): 85121
Densidad Calc. (STP) (g/L): 1.05322
CO2 Gas (R): 6.99
H2S Gas (R): 2.25

pH:

pH medido (STP): 6.81
Usar pH medido para calcular IS? Si No

Control de Calidad de los Datos:

Calc TDS (mg/L): 84851.4
Eq. TDS (mg/L): 85121
Diferencia enacción: -3.0016
Sum. cationes (equival): 1.4423
Sum. aniones (equival): -1.4569
Diferencia enacción: -3.0088

Calcular

Salir

NUM: Nombre: IVAN CASTILLO y ALEX A. Conejo: ARKANSAS Pozo: XYZ-0001 11/10/2006 4:15 AM

Figura 36. Opción guardar resultados.

ARKANSAS.txt - Notepad

File Edit Format Help

Fecha y Hora: 11/10/2006 1:47:15 AM
Nombre: IVAN CASTILLO Y ALEXANDER CHIRIVI
Conejo: ARKANSAS
Pozo: XYZ-0001

calcita

P(Ps1a)	T(°F)	IS	OIS	Lb/d
7000	77	3.347994	0	5.078
6224	73	3.393799	4.579473E-02	5.109
5448	69	3.438236	9.024215E-02	5.137
4672	65	3.478194	0.1302094	5.162
3896	61	3.51532	0.1675265	5.184
3119	56	3.540751	0.1927576	5.198
2343	52	3.563641	0.215947	5.211
1567	48	3.576176	0.2381821	5.218
791	44	3.576114	0.2581295	5.218
15	40	3.554488	0.2064946	5.207

Presencia de Inhibidor (Metanol)

%V/V Metanol 10 %

P(Ps1a)	T(°F)	IS	mg/L
7000	77	3.405	146.194
6224	73	3.447	146.954
5448	69	3.488	147.654
4672	65	3.525	148.274
3896	61	3.558	148.804
3119	56	3.579	149.115
2343	52	3.590	149.415
1567	48	3.607	149.585
791	44	3.604	149.495
15	40	3.578	149.105

%V/V Metanol 20 %

P(Ps1a)	T(°F)	IS	mg/L
7000	77	3.454	147.294
6224	73	3.493	147.954
5448	69	3.53	148.544
4672	65	3.563	149.075
3896	61	3.593	149.515

Figura 37. Resultados guardados en formato .txt.



De acuerdo con la figura 17, el último comando de este formulario y por ende del programa, es el del menú **“Acerca de...”**, donde se muestra la descripción del programa, los diseñadores del mismo y la información básica del sistema (figura 38).

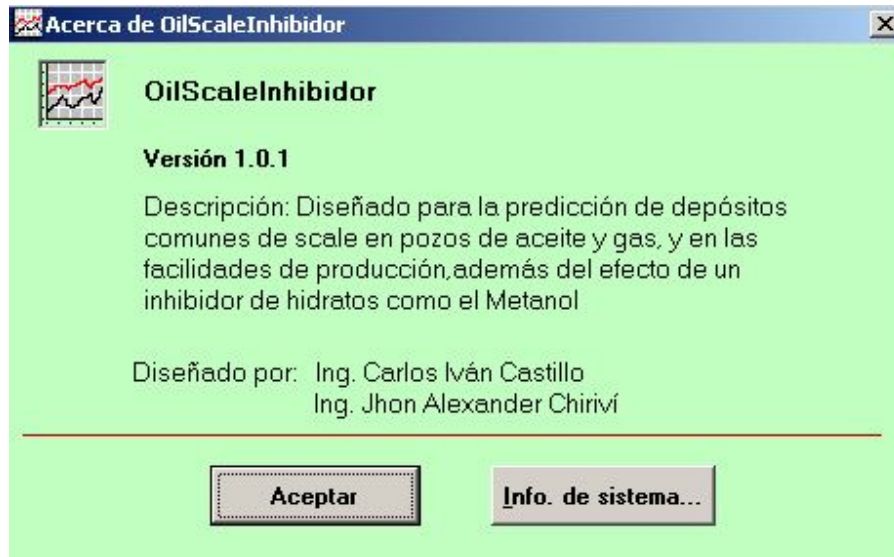


Figura 38. Menú “Acerca de...”.

Se recomienda ajustar la configuración regional del computador para no tener inconvenientes con los datos decimales (separación de los decimales).

Se recomienda trabajar el programa en un computador que tenga la resolución de la pantalla en 1024 x 768 píxeles, para que se puedan ver los pantallazos de una forma completa.



6. CONCLUSIONES

- Se aplicó la teoría electrolítica de Pitzer para el modelamiento del efecto de la sal y la ecuación de Born para el modelamiento del efecto del alcohol (metanol) para la programación de la herramienta de cómputo “**OilScaleInhibidor**”.
- La teoría electrolítica de Pitzer, es la teoría que más se aproxima a datos reales en los cálculos de los coeficientes de actividad. Esto se debe a que dicha teoría tiene en cuenta fuerzas de interacción iónica que otros modelos excluyen, tales como las fuerzas de interacción iónica de corto y largo alcance.
- La herramienta de cómputo **OilScaleInhibidor** posee una variada interfaz gráfica que facilita el análisis de los resultados, posibilitando al usuario controlar de una forma más versátil el efecto causado al adicionar inhibidor de hidratos en la formación de depositaciones inorgánicas.
- Realizada la validación de la herramienta de cómputo **OilScaleInhibidor**, se pudo observar que cuenta con una buena precisión en los resultados obtenidos. De acuerdo con lo anterior se llegó a las siguientes conclusiones:
 - Se logró una buena aproximación en el proceso de validación mediante otros programas, a pesar de no tener datos completos. El programa **OilScale** y el programa ScaleSoftPitzer son los dos únicos programas de modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas y el efecto causado por el metanol en la formación de depositaciones inorgánicas que se utilizaron para realizar la validación del programa. Como era de esperarse los valores de índice de saturación obtenidos con **OilScale** son muy similares a los valores del ScaleSoftPitzer (con un error promedio absoluto de 8.5 %).



7. RECOMENDACIONES

- Para validar la herramienta de cómputo **OilScaleInhibidor** con datos reales de campo es necesario tener las pruebas tanto de producción, como de análisis fisicoquímicos de campos de producción costa fuera en primera instancia de gas donde se presenten depositaciones inorgánicas debidas al efecto de adicionar metanol como inhibidor de hidratos de gas.
- La herramienta de cómputo **OilScaleInhibidor** se puede complementar con lo concerniente a los efectos causados por los demás inhibidores termodinámicos como son sales, glicoles como el trietilenglicol y el etilenglicol, con el fin de tener una herramienta de cómputo muy completa.
- Adicionar lo concerniente a la inhibición de depositaciones inorgánicas, haciendo del programa **OilScaleinhibidor** uno de los más completos con lo relacionado a depositaciones inorgánicas en la industria petrolera.



BIBLIOGRAFIA

1. Kan, Amy T., Gongmin, Watson, Malene A., Mason B., and Tomson. "Effect of hydrate inhibitors on oilfield scale formation and inhibition". SPE 74657. SPE Publications. 2002.
2. Marshal Patricio. "Hidratos de Metano". Petrotecnia 2002.
3. Collet T., Lewis R., Takashi and Uchida. "El creciente interés en los hidratos de gas". Schlumberger. Oilfield Review. Otoño de 2000.
4. Chen, Dong Song and Zhan. "Prevention and control of gas hydrates for foam combination flooding". SPE 77875. October 2002.
5. McCain William. "The properties of petroleum fluids". Pág 474-483. 1993
6. Patton, Charles. Oilfield Water Systems. Campbell Petroleum Series. Oklahoma. 1981.
7. Brandt W., Dang AS., Magne E., Crowley D., Houston K., Rennie A., Hodder M., Stringer R., Juiniti R., Ohara S., and Rushton S. "Deepening the search for offshore hydrocarbons" . Schlumberger. Oilfield Review 10 . Pág. 2-21
8. Barker JW., and Gomez RD. "Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations" SPE 16130. 1989.
9. Tohidi B., Danesh A., Burgass RW., and Todd AC. "Effect of heavy hydrate formers on the hydrate free zone of real reservoir fluids" SPE 35568. 1996.
10. Al-Thubaiti , Kan, Fu, and Tomson. "Scale formation and prevention in the presence of hydrate inhibitors" . SPE 80255. SPE Publications. 2003.
11. Fu, Tomson, Kan, Shipley H and Shen D. "Effect of hydrate inhibitors on calcite, sulfates, and halite scale formation" . SPE 100522. SPE Publications. 2006.
12. Oddo and Tomson. "A new saturation index equation to predict calcite formation in gas an oil production". SPE 22056. SPE Publications. Octubre 29 de 1990.



13. Prestwich, Rogers, Salimi, Tomson, Varughese, and Waggett. "Use of inhibitors for scale control in brine-producing gas and oil wells". SPE 15457. Presentado en 61^a SPE conferencia y exhibición técnica anual. Nueva Orleans. Octubre 5-8 de 1986.
14. Oddo and Tomson. "Simplified calculation of CaCO₃ saturation at high temperatures and pressures in brine solutions". SPE 10352.
15. www.exp.uji.es/asignatura/obtener.php?letra=N&.
16. Badillo Carlos y Useche Yina. "Modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de hidrocarburos". Universidad Surcolombiana. 2005