

Evaluación de inhibidores de hidratos en sistemas a presión atmosférica y alta presión

Marvin Ricaurte^a, Oswaldo Castillo^b, Alfredo Vilorio^a

^a Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay Tech, Urcuquí, Ecuador

^b Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

mricaurte@yachaytech.edu.ec, olcastillom@gmail.com, dviloria@yachaytech.edu.ec

Resumen—En este trabajo se realizó un estudio experimental de los procesos de formación y disociación de hidratos en sistemas a presión atmosférica y a alta presión. Se evaluó el potencial de compuestos naturales (provenientes de fuentes no comestibles), como inhibidores para prevenir problemas de aseguramiento de flujo por la formación de hidratos en operaciones de producción y procesamiento de gas natural. En las pruebas a presión atmosférica se empleó tetrahidrofurano (THF) como molécula huésped. Se diseñó y ensambló un equipo a alta presión para evaluar el comportamiento de los hidratos de gas a altas presiones y bajas temperaturas, empleando dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄).

Palabras Claves—Alta presión, inhibidores, hidratos, compuestos naturales, presión atmosférica.

Abstract—In this work, processes of hydrate formation and dissociation at atmospheric pressure and high pressure conditions were experimentally studied. The potential of some natural compounds (from non-edible sources) was evaluated as thermodynamic inhibitors to prevent flow assurance problems due to hydrates formation in natural gas production and processing operations. In atmospheric pressure tests, tetrahydrofuran (THF) was used as guest molecules. A high pressure equipment was designed and commissioned to evaluate the behavior of gas hydrates at high pressure and low temperatures, using carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄).

Keywords—Atmospheric pressure, high pressure, hydrates inhibitors, natural compounds.

I. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el estudio de hidratos ha tenido un aumento exponencial sobre todo en los últimos años, donde se ha considerado como punto importante el problema asociado a la presencia de estos sólidos en la producción de hidrocarburos. La formación de hidratos representa un gran reto tecnológico para el aseguramiento de flujo y trae consigo alto impacto económico, debido a daños ocasionados en las líneas de flujo, equipos, válvulas y accesorios afectando directamente la producción, la seguridad laboral y el ambiente. En este sentido se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías y técnicas de control, basadas en la mitigación de los efectos negativos ocasionados por los hidratos [1]. Las técnicas empleadas para la prevención o inhibición de los hidratos consisten en: aislamiento térmico del sistema, calentamiento de líneas y equipos y uso productos químicos denominados inhibidores; siendo esta última técnica la más utilizada en la industria del gas natural y en la explotación de petróleo [2].

Los inhibidores de hidratos pueden clasificarse dependiendo de su mecanismo de acción en termodinámicos y cinéticos. Los inhibidores termodinámicos, son aditivos

que desplazan la cristalización de hidratos a condiciones más críticas, es decir, temperaturas de formación más bajas o presiones más altas. Este tipo de inhibidores actúan disminuyendo el potencial químico del agua de diversas maneras: (i) rompiendo los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, (ii) compitiendo con los hidrocarburos por la disponibilidad de estas moléculas, o (iii) formando nuevos puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno del agua [1]. Los ejemplos más representativos de inhibidores termodinámicos son el metanol (MeOH) y el monoetilenglicol (MEG). Por su parte, los inhibidores cinéticos interfieren disminuyendo la velocidad a la cual los hidratos se forman más no previniendo su formación. Estos compuestos generan una barrera estérica que impide o retarda el crecimiento de la estructura cristalina. También, actúan evitando la agregación de los cristales de hidratos, es decir, impiden la aglomeración de microcristales de hidratos y el subsiguiente crecimiento de éstos [2].

Entre los inhibidores de hidratos, los más comúnmente utilizados son los termodinámicos, dada su efectividad y simplicidad de aplicación. Sin embargo, en la actualidad su uso está siendo cuestionado, debido principalmente a su toxicidad, que pueden traer consigo gran impacto a la salud, daños al ambiente, además de los altos costos operativos asociados a las altas dosis que se utilizan de inhibidores termodinámicos, disposición y recuperación de desechos [1].

En este trabajo se presenta la evaluación de potenciales inhibidores de hidratos en sistemas a presión atmosférica y a alta presión, con el fin de identificar compuestos naturales polidroxilados (provenientes de fuentes no comestibles) que sirvan como materia prima en la formulación de inhibidores de hidratos, aplicables en las operaciones de producción y procesamiento de hidrocarburos, bajo los conceptos de Química Verde y la valorización de desechos agroindustriales, convirtiéndolos en productos de valor agregado.

II. METODOLOGÍA

A. Sistema a presión atmosférica

El equipo a presión atmosférica, está compuesto principalmente por 2 celdas cilíndricas de doble chaqueta de material de vidrio (Fig. 1). Las celdas poseen una capacidad de 250 mL, y se encuentran conectadas en paralelo a un baño térmico para el control de la temperatura. A su vez, estas celdas se encuentran colocadas sobre planchas de agitación, a fin de homogeneizar la solución en estudio mediante agitadores magnéticos. Durante los experimentos se realizan mediciones de temperatura empleando

termómetros de mercurio y termocuplas de hierro-constantan (error: $\pm 0,1$ K). Todo el sistema está conectado a una interfaz de adquisición de datos, la cual registra en un computador las mediciones de temperatura a cada segundo.

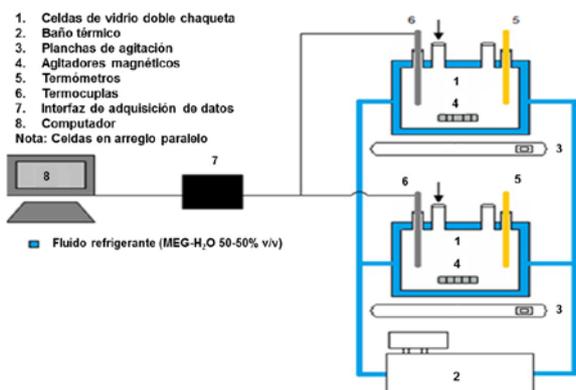


Fig. 1. Esquema experimental del equipo a presión atmosférica.

Para llevar a cabo la evaluación de los compuestos propuestos como potenciales inhibidores de hidratos, se ajusta el baño térmico a la temperatura inicial (T_0), y se agregan 50 g de la solución a evaluar a cada una de las celdas, se colocan agitadores magnéticos, se insertan la termocupla y el termómetro a cada celda y se inicia la agitación (300 rpm). Posteriormente, el sistema se enfría fijando la temperatura objetivo (T_{obj}) en el baño térmico. Se deja evolucionar el proceso de formación de hidratos hasta que las temperaturas en las celdas se estabilizan a T_{obj} . Finalmente, se vuelve a ajustar la temperatura del baño térmico a T_0 y al ser alcanzada esta temperatura se detiene el registro de datos. Cada una de las pruebas se realizan por duplicado y los resultados obtenidos se muestran como el promedio de las dos evaluaciones.

El poder inhibidor de un aditivo evaluado en el sistema a presión atmosférica, se define en (1) en términos de la depresión térmica (ΔT) entre la temperatura de formación de hidratos (T_{form}) a la concentración del aditivo, con respecto a una temperatura de referencia (T_{ref}). Se considera T_{ref} como la temperatura de formación de hidratos sin aditivos, la cual para el THF es 277,6 K [3].

$$\Delta T = T_{ref} - T_{form} \quad (1)$$

El THF es un éter cíclico soluble en agua, capaz de formar hidratos de estructura tipo sII, a presión atmosférica [3].

B. Sistema a alta presión

El montaje experimental a alta presión (Fig. 2) consiste principalmente en un reactor Parr de 300 mL de capacidad, sumergido directamente en una cubeta de Plexiglass. La cubeta está conectada a un baño térmico por medio de mangueras para la circulación del fluido refrigerante. El reactor está equipado con agitación mecánica que permite la homogeneización de las soluciones en estudio, un manómetro diferencial y una termocupla para monitorear la presión y la temperatura al interior del reactor, y una serie de válvulas que permiten: (a) alimentar el reactor con el gas de trabajo, (b) conexión del manómetro digital y (c) despresurización del sistema.

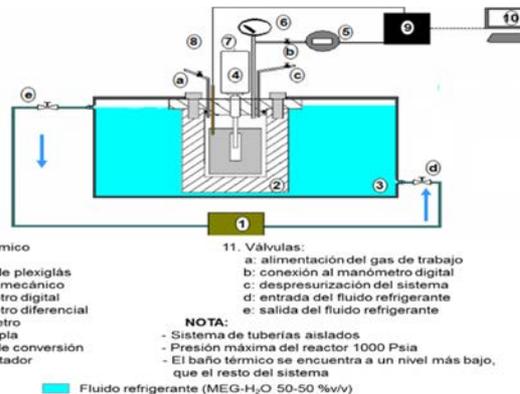


Fig. 2. Esquema del equipo a alta presión.

La selección de la capacidad del reactor se fundamentó en el hecho de maximizar la conversión de agua en hidratos durante el proceso de cristalización de estos sólidos, ya que al ser un proceso exotérmico, se podrían obtener variaciones apreciables en el perfil de temperatura durante los experimentos que reflejen los picos exotérmicos observados. Asimismo, el propósito de sumergir el reactor dentro de la cubeta es incrementar el área de contacto entre el reactor y el fluido refrigerante y de esta forma aumentar la transferencia de calor, garantizando que todo el sistema se encuentre a la misma temperatura. Es importante destacar que la conceptualización, el montaje y puesta a punto del equipo se realizó como parte de los objetivos de la investigación.

El procedimiento llevado a cabo para la evaluación de inhibidores de hidratos en el sistema a alta presión consiste principalmente en: (i) cargar el reactor con la solución y el gas de estudio (hasta la presión deseada, P_0) fuera de la cubeta, (ii) sumergir el reactor dentro del fluido refrigerante, (iii) realizar las conexiones necesarias al reactor (manómetro digital, termopar y agitador), (iv) encender el circuito de refrigeración a la temperatura deseada (T_0), (v) encender la agitación a una velocidad de 300 rpm y ajustar la temperatura del baño a la temperatura de estudio (T_{obj}), (vi) dejar evolucionar el sistema hasta la estabilización de la presión y la temperatura, (vii) incrementar nuevamente la temperatura hasta el valor inicial T_0 . Durante todo el proceso se realiza el registro de presión y temperatura del sistema.

La selección de las condiciones iniciales (P_0 , T_0) depende del tipo de gas empleado (CO_2 o CH_4); mientras que T_{obj} se debe establecer dependiendo del tipo y la concentración del inhibidor a estudiar. El poder inhibidor de un aditivo evaluado en el sistema a alta presión, se define a partir de la capacidad de dicho aditivo de desplazar la curva de estabilidad de los hidratos, hacia condiciones de formación más severas, es decir, disminución de la temperatura o incremento de la presión [2]. A partir de los datos experimentales se construyen diagramas presión-temperatura, que permiten identificar las distintas etapas del proceso de formación y disociación de hidratos [4]. El punto de equilibrio trifásico hidrato-líquido-vapor (HLV), se determina experimentalmente a partir del cambio de pendiente de la curva de disociación de hidratos (Punto rojo – Fig. 3), de acuerdo a la metodología propuesta por Zang y Liang [5] (las coordenadas del punto se denotan T_{eq} y P_{eq}).

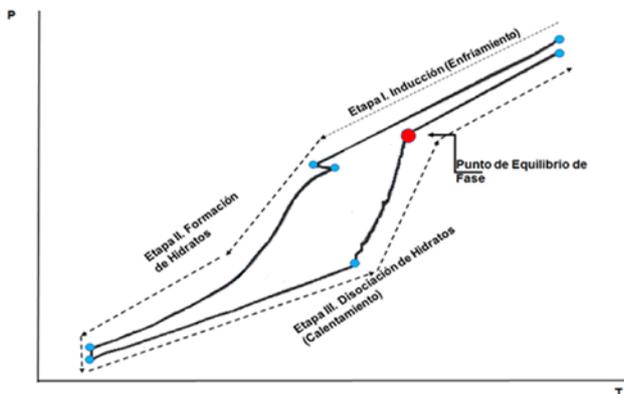


Fig. 3. Diagrama P-T del proceso de formación y disociación de hidratos [5].

Para una presión dada, la depresión térmica se calcula empleando (1), tomando como referencia la temperatura de formación de hidratos del gas puro (sin inhibidor), determinada mediante la correlación de Adisasmito [6].

C. Características y preparación de las muestras evaluadas.

Se evaluaron, tanto inhibidores comerciales (MeOH y MEG) como muestras propias (identificadas como A y B), basadas en compuestos polihidroxilados de origen natural. Estos compuestos abarcan grupos tales como polisacáridos, polifenoles y antraquinonas, entre otros. Las soluciones fueron preparadas dependiendo de la concentración deseada de aditivo ([C]), en proporción másica (%m/m). Los inhibidores de hidratos comerciales se probaron con la finalidad de validar el montaje experimental y la metodología propuesta.

III. RESULTADOS

A. Evaluación de aditivos como potenciales inhibidores de hidratos a presión atmosférica

La evaluación de los compuestos polihidroxilados se realizó a distintas concentraciones. En la Fig. 4 se muestra la depresión térmica obtenida para cada uno de los compuestos durante la formación de hidratos de THF.

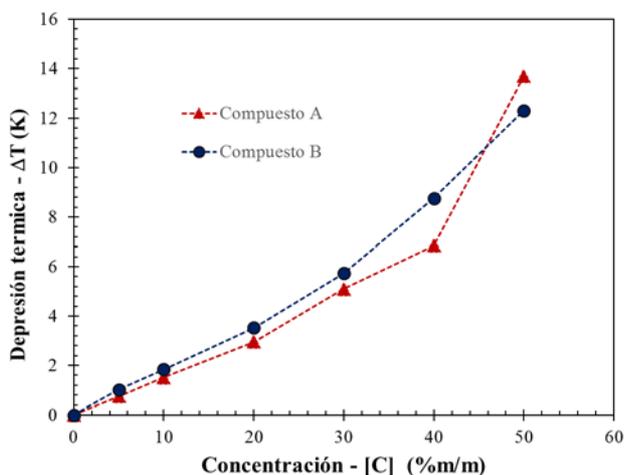


Fig. 4. Depresión térmica en la formación de hidratos de THF en presencia de compuestos polihidroxilados.

Se puede observar que el poder inhibidor de los compuestos A y B aumenta de forma proporcional a la

concentración de los aditivos. La tendencia general muestra que el compuesto B tiene mayor poder inhibidor. Sólo en el caso de la concentración de 50% m/m, el aditivo A supera el poder inhibidor del aditivo B. La relación observada entre la concentración de los aditivos y la depresión térmica permite inferir que la acción de los compuestos estudiados es de tipo termodinámica, ya que ambos compuestos tienden a disminuir la temperatura de formación de hidratos debido a la interacción que tienen con el agua [1].

B. Evaluación de aditivos como potenciales inhibidores de hidratos a alta presión

Tomando como referencia el comportamiento presentado por el compuesto A como inhibidor de hidratos en el sistema a presión atmosférica, se evaluó el comportamiento de dicho compuesto en el sistema a alta presión, empleando CO_2 y CH_4 como moléculas formadoras de hidratos y a distintas concentraciones de A. En la Fig. 5 se muestra el proceso de formación de hidratos de CO_2 y con 20% m/m del compuesto A.

Como se observa, el experimento inicia fuera de la zona de formación de hidratos de CO_2 (punto A). La temperatura disminuye de forma gradual hasta que ocurre un cambio exotérmico (punto B) debido a la formación de sólidos dentro del reactor, lo cual ocurre a temperaturas menores a la temperatura de formación de hielo. Para estos casos, no se puede reconocer que tipo de sólido se está formando (hielo, hidratos o una combinación de ambos). La estrategia empleada para disipar la duda, fue aumentar la temperatura del sistema hasta alcanzar una temperatura superior a la temperatura de cristalización de hielo (punto C), con la finalidad de disociar el hielo que se pudo haber formado y de esta manera asegurar que en el sistema sólo existan hidratos. Inmediatamente después del punto C, se produce una disminución significativa de la presión, producto del consumo de gas (segmento CD), aun cuando la temperatura del sistema es superior a la temperatura de formación de hielo. Esto indica consumo de gas producto del encapsulamiento de las moléculas de CO_2 durante el proceso de formación de hidratos [1,4]. La formación de hielo en el sistema no es una limitación, al contrario, es una manera de inducir la formación de hidratos, ya que los cristales de hielo formados actúan como centro de nucleación en el proceso de formación de los hidratos [4].

Durante la disociación (segmento DEF), el cambio de pendiente ocurre en el punto E, y de acuerdo a la metodología propuesta, dicho punto corresponde al equilibrio HLV ($T_{eq} = 276,4 \text{ K}$; $P_{eq} = 2,6 \text{ MPa}$) para las condiciones evaluadas.

Como se observa en la Fig. 5b, ocurre un desplazamiento del equilibrio con respecto a la curva de estabilidad del hidrato de CO_2 puro, evidenciando que el compuesto A posee un poder inhibidor igual a $\Delta T = 2,8 \text{ K}$ a 2,6 MPa. Resultados similares fueron obtenidos al evaluar el compuesto A empleando CH_4 . En la Tabla I se resumen los resultados obtenidos en la evaluación del compuesto A en el sistema a alta presión empleando CO_2 y CH_4 .

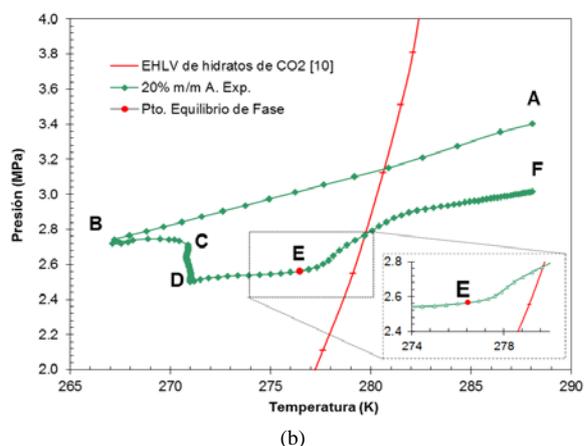
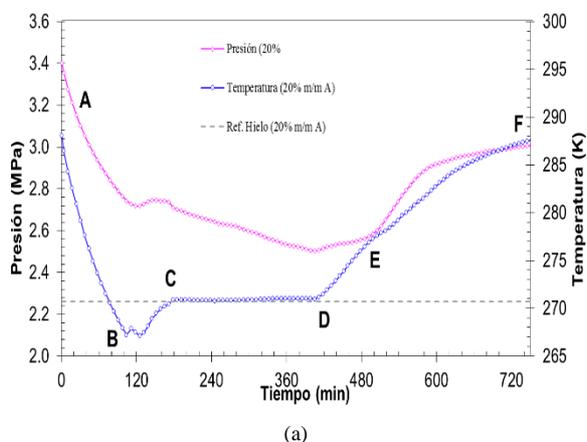


Fig. 5. Proceso de formación/disociación de hidratos de CO₂ con 20% m/m del compuesto A: (a) Comportamiento en función del tiempo, (b) Diagrama P-T.

TABLA I
PODER INHIBIDOR DEL COMPUESTO A EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE CO₂ Y CH₄

Aditivo	Gas	[C] (% m/m)	Peq (MPa)	Teq (K)	ΔT (K)
A	CO ₂	15	2,6	277,4	1,9
		20	2,6	276,5	2,8
	CH ₄	15	3,5	274,2	1,9
		20	4,0	274,8	2,8

El poder inhibitor del compuesto A en el sistema a alta presión, viene dado por la capacidad de dicho compuesto de desplazar la curva de equilibrio HLW y se cuantifica por la depresión de la temperatura de formación de hidratos. Este parámetro presentó valores máximos de 2,8 K en ambos sistemas (CO₂ y CH₄) a concentraciones de 20 % m/m. Es decir, el compuesto A posee propiedades que permiten formular un inhibidor termodinámico de hidratos. Esta afirmación se realiza al observar que a medida que se incrementa su concentración, aumenta en el valor de ΔT [1,2]. A fin de ampliar este estudio se recomienda evaluar concentraciones adicionales de A. El compuesto B no fue evaluado en el sistema a alta presión debido a limitaciones en la disponibilidad de las muestras.

IV. CONCLUSIONES

Los compuestos polihidroxiados identificados como A y B, presentaron potencial como inhibidores termodinámicos de hidratos, con una disminución en la temperatura de

formación de hidratos de THF proporcional a su concentración. El equipo a alta presión ensamblado como parte de este estudio, permite evaluar los procesos de formación y disociación de hidratos de gas, reproduciendo el comportamiento característico de este tipo de estructuras cristalinas, asociado a cambios significativos de presión y temperatura. El poder inhibitor del compuesto A evaluado en el sistema a alta presión demostró que a partir de este compuesto es posible la formulación de un inhibidor termodinámico de hidratos, basado en materia prima natural. Estudios posteriores de factibilidad técnica y económica son necesarios para determinar la viabilidad de esta propuesta.

REFERENCIAS

- [1] Sloan E., (2003). "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates". Nature, 426, 353-363.
- [2] Kelland M., (2006). "History of the development of low dosage hydrate inhibitors. Energy&Fuels. 20 (3), 825-847.
- [3] Devarakonda S., Groysman, A., Myerson A., (1999). "THF-water hydrate crystallization": an experimental investigation". J. Crystal Growth 204, 525-538.
- [4] Ricaurte M.; Dicharry C.; Renaud X.; Torré J., (2014). "Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO₂ separation from natural gas by clathrate hydrate formation". Fuel 122, 206-217.
- [5] Zang X.; Liang D., (2017). "Phase equilibrium data for semiclathrate hydrate of synthesized binary CO₂/CH₄ gas mixture in tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution". J. Chem. Eng. Data 62, 851-856.
- [6] Adisasmito S.; Frank R.; Sloan D., (1991). "Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures". J. Chem. Eng. Data 36, 68-71.